

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

JOÉVERTON IURK PEREIRA

SÍNTESE DE LIGAS NICRALC POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

PONTA GROSSA

2012

JOÉVERTON IURK PEREIRA

SÍNTESE DE LIGAS NICRALC POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho.

Co-orientador: Dr. Evaldo Toniolo Kubaski.

PONTA GROSSA

2012

Catálogo na Fonte
Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

P436s Pereira, Joévertton Iurk
 Síntese de ligas nicalc por moagem de alta energia / Joévertton Iurk
 Pereira. Ponta Grossa, 2012.
 92 f.

 Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais),
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho.
 Coorientador: Dr. Evaldo Toniolo Kubaski.

 1. Ligas NiCrAlC. 2. Moagem de alta energia. 3. Fase γ' . 4.
 Carbetos de cromo. I. Cintho, Osvaldo Mitsuyuki. II. Kubaski, Evaldo
 Toniolo. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em
 Engenharia e Ciência de Materiais. IV. T.

CDD: 620.112.1

JOÉVERTON IURK PEREIRA

SÍNTESE DE LIGAS NICRALC POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Engenharia e Ciência de Materiais.

Ponta Grossa, 19 de setembro de 2012.



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



Prof. Dr. Helio Goldenstein
Doutor em Engenharia Metalúrgica
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo



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

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho pela confiança e dedicação depositada, e pela valorosa orientação, fundamental para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Hélio Goldenstein e ao Prof. Dr. Márcio Ferreira Hupalo pelas valiosas dicas concedidas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa cedida.

Ao Dr. Milton Domingues Michel e ao Prof. Msc. Selaucio Vurobi Jr pelas ajudas experimentais.

Ao Dr. Evaldo Toniolo Kubaski pela co-orientação e importantes dicas concedidas.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

À minha família e namorada pela dedicação e apoio, sem os quais não teria sido possível a realização deste trabalho.

RESUMO

Ligas do sistema Ni-Cr-Al-C foram sintetizadas por moagem de alta energia, como proposta de uma rota alternativa de processamento, visando um melhor controle da microestrutura no que concerne a uma distribuição mais homogênea tanto dos precipitados de Ni_3Al quanto dos carbeto de cromo dispersos, fases características das ligas NiCrAlC. Foram escolhidas 15 composições compreendidas dentro de uma faixa presente na literatura, com variações de carbono entre 0,5 e 1,5%, de cromo entre 7,5 e 11%, e alumínio da mesma forma que o cromo. Os produtos de moagem foram compactados e sinterizados à 1200°C por um período de 2h, e os resultados das análises de difração de raios x, microscopia ótica e eletrônica, análise por dispersão de raios x e dureza realizadas foram comparados com algumas ligas fundidas presentes na literatura. As ligas NiCrAlC estudadas apresentaram precipitados nanométricos de Ni_3Al (fase γ'), que proporcionaram uma dureza comparável à das ligas produzidas por fusão seguidas de tratamento térmico, apesar de exibirem uma porosidade significativa. Do mesmo modo os carbeto de cromo mostraram-se finamente dispersos na matriz, e homoganeamente distribuídos.

Palavras-chave: Ligas NiCrAlC. Moagem de Alta Energia. Fase γ' . Carbeto de Cromo.

ABSTRACT

The alloys of Ni-Cr-Al-C system were synthesized by mechanical alloying, as a proposal of an alternative processing route, in order to improve the microstructure control regarding to a more homogeneous distribution of both Ni_3Al precipitates and dispersed chromium carbides, characteristics phases of NiCrAlC alloys. It were chosen 15 compositions, comprised within a range present in the literature, with carbon content variations between 0,5 to 1,5%wt, chromium between 7,5 to 11%wt, and aluminum in the same way as chromium. The milling products were compressed and sintered at 1200°C for a period of 2 hours, and the results of the analysis by X-ray diffraction, optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion analysis (EDS) and hardness were compared with some foundry products presents in the literature. The NiCrAlC alloys studied at this work presented nanometric Ni_3Al (γ' phase) precipitates, which provided a hardness that is comparable to that of alloys made by casting followed by heat treating, in spite of exhibit a significant porosity. At the same way, the chromium carbides showed finely dispersed in the matrix, and homogeneously distributed.

Keywords: NiCrAlC Alloys. Mechanical Alloying. γ' Phase. Chromium Carbides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Distribuição estreita de partículas causada pela tendência de partículas pequenas soldarem-se umas às outras, e partículas grandes fraturarem sob condições de estado constante de equilíbrio.....	16
Figura 2. 2 - -Evolução da microestrutura durante a moagem de alta energia.....	16
Figura 2. 3 - Esquema de funcionamento de um moinho Atritor.....	18
Figura 2. 4 - (a) Moinho planetário Fritsch Pulverisette P5;(b)Vista esquemática do movimento das bolas e do pó dentro do jarro.....	20
Figura 2. 5 - (a) Moinho Spex 8000 mixer/Mill; (b)Jarro de carbeto de tungstênio, juntamente com as bolas de moagem.....	21
Figura 2. 6 - Estrutura do tipoL12, típica do Ni ₃ Al. Os círculos totalmente preenchidos representam átomos de níquel, nos centros das faces, os círculos abertos representam átomos de alumínio, e os achurados e pontilhados representam os átomos escondidos de alumínio e níquel, respectivamente.....	23
Figura 2. 7 - Relação entre porcentagem de volume de γ' e resistência à fluência para superligas à base de níquel.....	24
Figura 4. 1 - Difratoograma de raios x da primeira série das ligas NiCrAlC.....	35
Figura 4. 2 – Difratoograma de raios x da segunda série das ligas NiCrAlC.....	36
Figura 4. 3 – Difratoograma de raios x da terceira série das ligas NiCrAlC.....	36
Figura 4. 4 – Comparação entre o difratograma da liga A3 obtido experimentalmente e o calculado pelo método de Rietveld.....	37
Figura 4. 5 – Comparação entre os difratogramas das ligas com maior teor de carbono das ligas NiCrAlC.....	39
Figura 4. 6 – Comparação entre os difratogramas da liga NiCrAlC A1 processadas no moinho planetário e no moinho Spex.....	39
Figura 4. 7 – Aspecto geral das microestruturas das ligas NiCrAlC após sinterização a 1200°C por 2 horas. (a) A1; (b) A2; (c) A3 e (d) A4.....	40
Figura 4. 8 – Aspecto geral da morfologia e distribuição dos carbeto de cromo nas ligas NiCrAlC sinterizadas à 1200°C por 2h. (a) A1 e (b) A2. Atacadas com reagente de Kalling.....	41
Figura 4. 9 – Características gerais da microestrutura das ligas NiCrAlC. (a) A6; (b) A7; (c) A8; (d) A9 e (e) A10.....	42

Figura 4. 10 - Micrografias das ligas NiCrAlC moídas por 8h no planetário e sinterizadas por 2h à 1200°C. (a) A6; (b) A7; (c) A8 (d) A9; e (e) A10. Atacadas com reagente de Kalling.....	43
Figura 4. 11 – Aspecto microestrutural das ligas NiCrAlC sinterizadas por 2h. (a) A11; (b) A12; (c) A13; (d) A14; e (e) A15.....	44
Figura 4. 12 – Morfologia e distribuição dos carbeto das ligas NiCrAlC sinterizadas por 2h. (a) A11; (b) A12; (c) A13; (d) A14 e (e) A15. Atacadas com reagente de Kalling.....	45
Figura 4. 13 - Imagens em MEV dos pós moídos por 8h em moinho planetário. (a) Liga A5; (b) Liga A7; (c) Liga A10; (d) Liga A11 e (e) Liga A12.....	47
Figura 4. 14 – Imagens com elétrons retroespalhados dos pós das ligas NiCrAlC moídas por 8h em moinho planetário. (a) Liga A5; (b) Liga A7; (c) Liga A10; (d) Liga A11 e (e) Liga A12.....	49
Figura 4. 15 – Aspecto geral das ligas NiCrAlC. (a) A1 moída por 8h em moinho Spex e sinterizada por duas horas em atmosfera de argônio com 2% de hidrogênio (MEV); (b) A1 moída por 8h em moinho planetário e sinterizada por duas horas encapsulada no vácuo com cavaco de titânio (FEG – imagem com elétrons retroespalhados; (c) Liga NiCrAlC C 5-2 (7,37% Al;12,38% Cr; 0,96% C; 2,05% Si e 77,24% Ni em peso) obtida por fusão.....	50
Figura 4. 16 – Mapeamento por dispersão de raios x da liga NiCrAlC A1 moída por 8h em moinho planetário e sinterizada por 2h encapsulada à vácuo com cavaco de titânio. Em verde: Cromo; Em azul: Níquel; Em vermelho: Alumínio.....	51
Figura 4. 17 – Mapeamento por dispersão de raios x da liga NiCrAlC A1 moída por 8h em moinho Spex e sinterizada por 2h em atmosfera de argônio com 2% de hidrogênio. Em verde: Cromo; Em azul: Níquel; Em roxo: Ferro e em vermelho: Alumínio.....	52
Figura 4. 18 – Imagens de FEG da primeira série de ligas NiCrAlC. (a) A1; (b) A2; (c) A3; (c) A4 e (d) A5. Ataque químico: Reagente de Kalling.....	54
Figura 4. 19 – Microestruturas da segunda série das ligas NiCrAlC. (a) A6; (b) A7; (c) A8; (d) A9 e (e) A10. Imagens em MEV. Ataque químico: Reagente de Kalling.....	55
Figura 4. 20 – Aspecto geral da microestrutura da terceira série das ligas NiCrAlC. (a) A11; (b) A12; (c) A13; (d) A14 e (e) A15. Imagens em MEV. Ataque químico: Reagente de Kalling.....	56

Figura 4. 21 – Comparação entre microestruturas das ligas NiCrAlC. (a) A15; (b) A15 com elétrons retroespalhados. Ataque químico: reagente de kalling, e (c) Liga NICRALC 5.2 no estado bruto de fundição (BF). Imagens em MEV com elétrons retroespalhados. Ataque químico Marble.....	57
Figura 4. 22 – Mapeamento por dispersão de raios x da liga NiCrAlC A15 processada no moinho planetário por 8 h e sinterizada por 2h encapsulada à vácuo com cavaco de titânio. (a) Imagem com elétrons secundários; (b) Imagem com elétrons retroespalhados; (c) Áreas ricas em alumínio; (d) Áreas ricas em cromo; (e) Áreas ricas em níquel. Ataque químico: reagente de Kalling.....	58
Figura 4. 23 – Mapeamento por dispersão de raios x da liga NiCrAlC A15 com detalhes da formação de carbeto ao redor dos poros. (a) Imagem com elétrons secundários; (b) Imagem com elétrons retroespalhados; (c) Áreas ricas em alumínio; (d) Áreas ricas em cromo; (e) Áreas ricas em níquel. Ataque químico: reagente de Kalling.....	59
Figura 4. 24 - Aspecto geral dos precipitados de γ' das ligas NiCrAlC (a) A1; (b) A2; (c) A3; (d) A4; e (e) A5, atacadas com reagente de Kalling.....	60
Figura 4. 25 – Comparação entre microestruturas. (a) Liga NiCrAlC A1, processada por 8h em moinho planetário e sinterizada por 2h encapsulada à vácuo com cavaco de titânio. Imagem em FEG. Ataque químico: Reagente de Kalling. (b) Liga Inconel X-750 solubilizada por 2h à 1150°C e envelhecida por 24h à 845°C, e posteriormente por 24h à 705°C. Precipitados finos de γ' e carbeto M23C6 no contorno de grão. Imagem em MEV. Ataque químico: Glicerégia.....	61
Figura 4. 26 – Mapeamento por dispersão de raios x da liga NiCrAlC A1, processada no moinho planetário. Em verde: cromo; em azul: níquel; em vermelho: Alumínio..	62
Figura 4. 27 – Imagens em FEG da microestrutura com ênfase nos contornos de grão das ligas NiCrAlC. (a) A1; (b) e (c) A2. Ataque químico: reagente de Kalling...	63
Figura 4. 28 - Microestruturas em FEG das Ligas NiCrAlC e suas respectivas projeções feitas para quantificação da porosidade . (a) A1; (b) A2; (c) A3; (d) A4 e (e) A5. Ataque químico: reagente de Kalling.....	65
Figura 4. 29 - Variação da porosidade da primeira série das ligas NiCrAlC.....	67
Figura 4. 30 - Microestruturas das Ligas NiCrAlC e suas respectivas projeções feitas para quantificação da porosidade. (a) A6; (b) A7; (c) A8; (d) A9 e (e) A10. Microscopia ótica.....	68

Figura 4. 31 - Imagens das Ligas NiCrAlC, com as respectivas grades de pontos utilizadas para calcular a porosidade pela norma ASTM E 562-02. (a) A6, (b) A7, (c) A8, (d) A9 e (e) A10. Microscopia ótica.....	70
Figura 4. 32 - Comparação entre a porosidade calculada por estereologia quantitativa automática e pela norma ASTM E 562-02 da segunda série das ligas NiCrAlC.....	71
Figura 4. 33 - Microestruturas das Ligas NiCrAlC e suas respectivas projeções feitas para quantificação da porosidade. (a) A11; (b) A12; (c) A13; (d) A14 e (e) A15. Microscopia ótica.....	72
Figura 4. 34 - Microestruturas das Ligas NiCrAlC, com as respectivas grades de pontos utilizadas para calcular a porosidade pela norma ASTM E 562-02. (a) 11, (b) A12, (c) A13, (d) A14 e (e) A15. Microscopia ótica.....	74
Figura 4. 35 - Comparação entre a porosidade calculada por estereologia quantitativa automática e pela norma ASTM E 562-02 da terceira série das ligas NiCrAlC.....	75
Figura 4. 36 - Perfil de dureza das ligas NiCrAlC.....	76
Figura 4. 37 – Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial das ligas NiCrAlC processadas no moinho planetário. (a) A1 e (b) A2.....	78
Figura 4. 38 – Análise térmica diferencial da primeira série das ligas NiCrAlC. (a) A1; (b) A3; (c) A4 e (d) A5.....	79
Figura 4. 39 – Análise térmica diferencial das ligas NiCrAlC. (a) A6; (b) A7; (c) A8; (d) A9 e (e) A10.....	80
Figura 4. 40 – Análise Térmica Diferencial das NiCrAlC. (a) A11; (b) A12; (c) A13; (d) A14 e (e) A15.....	82

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	12
2.	REVISÃO DA LITERATURA.....	14
2.1	Moagem de alta energia (MAE).....	14
2.1.1	O processo de moagem.....	15
2.1.2	Agentes de controle de processo.....	17
2.1.3	Tipos de moinhos.....	18
2.1.3.1	Moinho Atritor.....	18
2.1.3.2	Moinho Planetário.....	19
2.1.3.3	Moinho Spex.....	21
2.2.1	Superligas à base de Níquel.....	22
2.3	Obtenção de aluminetos de níquel por moagem de alta energia.....	25
2.4	Ligas NiCrAlC.....	25
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1	Matéria-prima.....	27
3.2	Moagem.....	29
3.3	Difratometria de raios x.....	30
3.4	Ensaio de compressibilidade.....	30
3.5	Compactação do material moído.....	31
3.6	Sinterização.....	32
3.7	Microscopia ótica e ataque químico.....	32
3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FEG) e Análise por Dispersão de raios x (EDS).....	33
3.9	Análises Térmicas.....	33
3.10	Dureza.....	34
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1	Difração de raios x.....	35
4.2	Microscopia Óptica.....	40
4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FEG) e Análise por Dispersão de raios x (EDS).....	46
4.4	Porosidade.....	64
4.5	Dureza Vickers.....	76
4.6	Análises Térmicas	77

4.6.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	77
4.6.2	Análise térmica Diferencial (DTA).....	79
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	85
6.	CONCLUSÕES.....	86
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

1. INTRODUÇÃO

As ligas do sistema NiCrAlC têm sido propostas como uma alternativa econômica para as ligas de cobalto da família Stellites™, utilizadas em aplicações à altas temperaturas. Estas ligas são constituídas por uma matriz intermetálica ordenada, composta basicamente pelo composto Ni₃Al, mais conhecida como γ' , na qual são dispersos carbeto duros de cromo [1,2]. A fase γ' possui uma estrutura cristalina do tipo L1₂, que é derivada da estrutura CFC (cúbica de faces centradas), como será mostrado mais adiante na Figura 2. 6. Essa fase possui uma elevada resistência à oxidação e resistência mecânica em altas temperaturas, sendo o Ni₃Al o principal constituinte de reforço das superligas à base de níquel [3]. Além disso, o intermetálico Ni₃Al exibe um comportamento incomum, tendo um incremento na tensão de escoamento com o aumento da temperatura [3,4-10]. A adição de cromo, além de proporcionar resistência à oxidação, corrosão, e carburação, pode aumentar a resistência à abrasão, devido à formação de carbeto [1].

A maioria dos estudos referentes à síntese de ligas NiCrAlC concentra-se em sua obtenção por fusão. Isto se deve, sobretudo, à sua composição ser próxima do eutético, o que proporciona boa fluidez e pequeno intervalo de solidificação [4].

A moagem de alta energia (Mechanical Alloying - MA), é uma técnica de processamento no estado sólido e, portanto, fora do equilíbrio, envolvendo a repetitiva soldagem, fratura e re-soldagem de partículas em um moinho de bolas de alta energia, propiciando, deste modo, elevado controle sobre a morfologia das fases e distribuição dos microconstituintes de materiais metálicos [11,12]. No presente trabalho é objetivada a formação do composto Ni₃Al (matriz γ') durante o processo de moagem e, posteriormente, a formação de carbeto de cromo durante a sinterização do material processado. Estudos relacionados com a moagem somente de pós metálicos de cromo e carbono indicam a formação de carbeto para tempos de moagem superiores a 24h, seguidas de tratamento térmico de recozimento, e em determinadas composições [13,14]. Já no trabalho de Gomari et al. [15], o tempo de moagem de pós elementares de cromo e carbono necessários à formação de carbeto foi de 12h, utilizando moinho planetário. Aparentemente não existem ainda estudos da formação de carbeto durante a moagem das ligas NiCrAlC.

Durante a sinterização, átomos de carbono e cromo são associados, tendendo a ser uniformemente e finamente dispersos na matriz supersaturada γ' pelas condições de mistura e cinética proporcionadas pela moagem, propiciando assim um aumento nas propriedades de resistência mecânica e dureza da liga obtida.

No presente trabalho, são obtidas e caracterizadas ligas do sistema Ni-Cr-Al-C através de moagem de alta energia processadas em várias composições, compreendidas dentro de uma faixa contida previamente na literatura [2], de modo a verificar o efeito desta técnica nas mesmas, comparando-se com as ligas fundidas.

Objetiva-se por este processo uma distribuição fina e homogênea da fase γ' , bem como dos carbeto de cromo, de modo a aumentar a resistência mecânica da liga, no que diz respeito ao aumento da tensão de escoamento, dureza e resistência à abrasão, sendo que apenas a caracterização da dureza é efetuada.

Convém ressaltar que este trabalho possui caráter exploratório, sendo feitas várias composições, no intuito de se fazer um apanhado geral sobre os efeitos da moagem nas ligas NiCrAlC.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Moagem de alta energia (MAE)

Nas últimas décadas observa-se uma grande demanda por materiais que possuam propriedades para aplicações em altas temperaturas superiores aos materiais convencionais, levando ao desenvolvimento de materiais avançados. Esta classe de materiais é desenvolvida de modo a ter sua estrutura e processamento sistematicamente controlados, com o objetivo de se alcançar o conjunto de propriedades desejadas para determinadas aplicações [13].

É fato que o modo mais eficaz de se controlar a estrutura e composição dos materiais é o processamento em condições fora do equilíbrio. Apesar de existirem outras técnicas para se processar materiais em tais condições (solidificação rápida, processamento por plasma, deposição de vapor, etc), a moagem de alta energia é capaz de processar materiais em uma posição mais distante do equilíbrio que outras técnicas [13], mostrando-se uma arma poderosa na fabricação de materiais avançados, com microestruturas controladas e extremamente finas. A utilização desta técnica para a produção de tais materiais é relatada no trabalho de Schwarz e Koch [16], onde se evidencia essa propriedade de interesse da MAE de ser capaz de processar materiais fora das condições de equilíbrio.

Na moagem de alta energia ocorre a reação no estado sólido entre as superfícies dos pós que estão sendo moídos [17], podendo-se utilizar misturas de pós com diferentes temperaturas de fusão [18]. Isto permite que se possa produzir ligas que dificilmente poderiam ser fabricadas por fundição convencional e outras técnicas [12,17].

O processo de moagem é conduzido através da repetida soldagem e fratura das partículas [12,18], até que a composição final dos pós tenha a porcentagem aproximada de constituintes respectivos à carga inicial [19].

A moagem de alta energia possibilita a obtenção de produtos com alto potencial para serem utilizados em aplicações em altas temperaturas. Além disso, pode-se produzir de maneira satisfatória materiais endurecidos por dispersão de óxidos, compósitos, materiais amorfos, ligas nanocristalinas, compostos intermetálicos,

materiais fora do equilíbrio e cerâmicas [18]. A moagem de alta energia é utilizada para a produção de ligas com dispersão de partículas de segunda fase, materiais com tamanho de grão nanométrico, além de induzir reações no estado sólido à baixas temperaturas, e possibilitar a formação de ligas com elementos que normalmente seriam difíceis de se misturar [12].

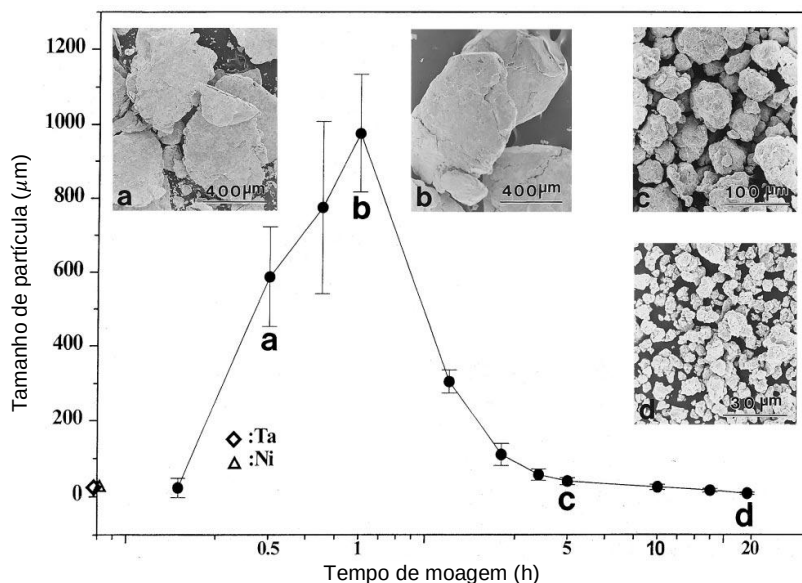
Um recente estudo [20] mostrou também, que nanocristais de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ preparados por moagem de alta energia tiveram suas propriedades termoelétricas aumentadas.

2.1.1 O processo de moagem

Como mencionado anteriormente, a principal característica da moagem de alta energia é a repetida soldagem, fratura e re-soldagem das partículas do pó, [13,17-19] causadas pelo impacto das bolas de moagem dentro do jarro. Tal impacto gera deformação plástica das partículas, o que ocasiona encruamento, e posteriormente a fratura. Após este processo, novas superfícies são formadas, e estas, por sua vez, permitem que as partículas sejam soldadas umas às outras, considerando-se o fato de que as partículas no início da moagem ainda são relativamente dúcteis [13]. É importante ressaltar que geralmente no pó a ser moído, é colocado pelo menos um componente dúctil, que envolverá os outros ingredientes, servindo como um ligante [21]. Neste processo de soldagem, as partículas aumentam em tamanho, e neste estágio inicial da moagem, possuem estrutura laminada, e sendo constituída de camadas, que variam bastante em composição [17,22]. Com uma subsequente deformação, continuará ocorrendo a fratura, e a diminuição de tamanho de partícula, sendo que neste estágio os eventos de fratura predominam sobre os de soldagem [13].

Posteriormente, a estrutura continua sendo refinada sem diminuir o tamanho das partículas, até atingir um estado de equilíbrio entre soldagem e fratura, após várias horas de moagem. Devido a este equilíbrio, neste estágio da moagem a distribuição de tamanho de partículas é estreita, como mostra a Figura 2. 1.

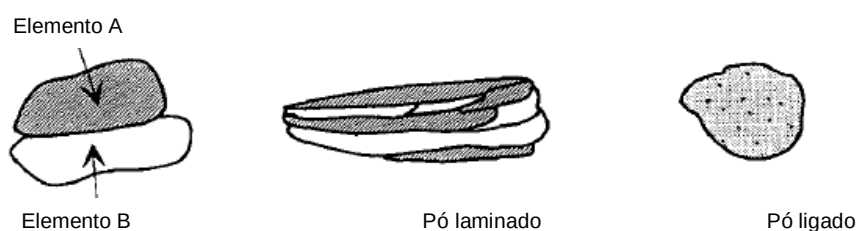
Figura 2. 1 - Distribuição estreita de partículas causada pela tendência de partículas pequenas soldarem-se umas às outras, e partículas grandes fraturarem sob condições de estado constante de equilíbrio



Fonte: SURYANARAYANA, C. [13].

As partículas distribuídas desta maneira, possuem cada uma todos os constituintes iniciais, e na proporção aproximada à da em que foram misturados. Na Figura 2. 2 [21] têm-se um esquema de demonstração de mudança da morfologia das partículas durante a moagem.

Figura 2. 2 - Evolução da microestrutura durante a moagem de alta energia



Fonte: LÜ, L. [21.]

É importante ressaltar que no estágio final da moagem, já ocorre uma grande acumulação de energia devido à deformação, levando a uma saturação da dureza. Devido à introdução de deformação, possuem ainda um grande número de defeitos, como discordâncias, lacunas, defeitos de empilhamento, e ainda, por apresentar tamanhos pequenos de cristalitos e grande número de contornos de grão [13]. A presença de tais defeitos, juntamente com o aumento da área superficial das

partículas, aumenta a reatividade química durante a moagem [13,22], pois as reações que podem ocorrer são influenciadas tanto pelo contato entre as superfícies das partículas quanto por difusão [23]. Estes fatos possibilitam a formação de outras fases no material, mesmo em temperaturas mais baixas. Além disso, ocorre um aumento significativo de temperatura durante a moagem, devido ao impacto das bolas, o que também pode aumentar a ocorrência de reações e transformações de fase [22].

2.1.2 Agentes de controle de processo

Os agentes de controle de processo são introduzidos no pó, geralmente antes da moagem para se reduzir o processo de soldagem a frio, que ocorre entre as partículas. Podem ser líquidos, sólidos ou gases. Eles agem na superfície das partículas, ativando-as, de modo a serem adsorvidos por elas, evitando assim a aglomeração das mesmas.

Estes compostos podem ser adicionados ao pó em quantidades que variam entre 1 a 5% em peso, sendo que os principais agentes de controle de processo utilizados são o ácido esteárico, hexano, metanol e etanol [13]. Um estudo da produção de uma liga de titânio para aplicação biomédica [24] indicou que a quantidade de ácido esteárico adicionado como agente de controle de processo para proporcionar um balanço eficaz entre soldagem e fratura é de 1% em peso para aquele sistema.

Inevitavelmente, os agentes de controle de processo, ou parte deles, são incorporados ao pó durante a moagem, e como eles geralmente contêm carbono, hidrogênio e oxigênio, acabam por introduzir estes elementos no material [18]. Nem sempre esta contaminação é indesejável, como é o caso dos hidrocarbonetos e dos carboidratos, que introduzem carbono e/ou oxigênio formando carbetos e óxidos que são finamente dispersos na matriz, podendo contribuir para o aumento de resistência e dureza [13].

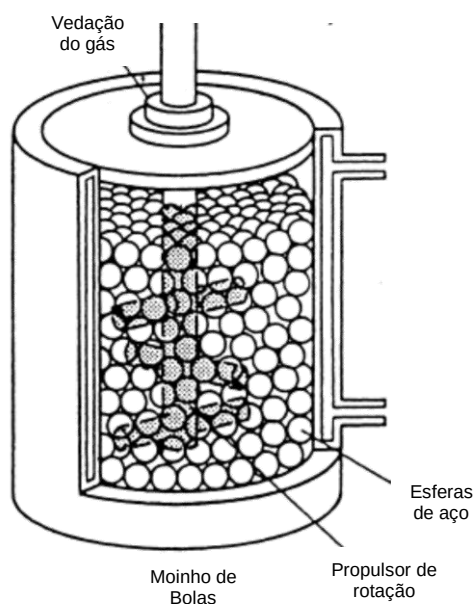
2.1.3 Tipos de moinhos

Existem vários tipos de moinhos de alta energia, que variam principalmente na quantidade de energia que é transferida ao material. Na sequência, serão mostrados alguns exemplos de moinhos mais comumente utilizados e suas características.

2.1.3.1 Moinho Atritor

Este tipo de moinho consiste em um jarro semi-preenchido com bolas de aço, que possui um eixo central, com vários braços propulsores que rotacionam em alta velocidade, colidindo com as bolas e com o pó. Este tipo de colisão é de alta energia, fazendo com que a moagem ocorra, reduzindo o tamanho do pó através do atrito entre as partes do conjunto [13,17-18]. O esquema de funcionamento de um moinho deste tipo é mostrado na Figura 2. 3 [13].

Figura 2. 3 - Esquema de funcionamento de um moinho Atritor



Fonte: SURYANARAYANA, C.[13].

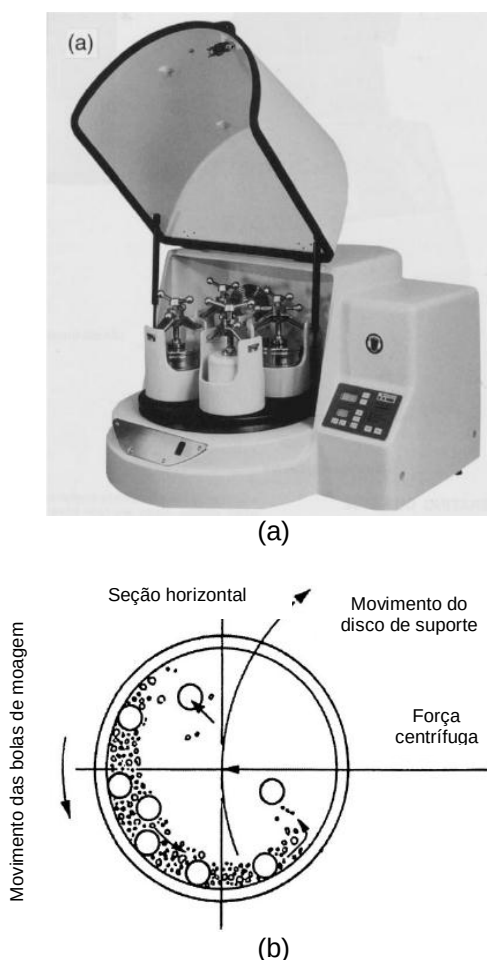
Inicialmente, a capacidade de carga de um moinho Atritor variava de 0,5 a 40kg por moagem, com o eixo rotacionando os propulsores a uma velocidade em

torno de 250 rpm [13]. Atualmente, os moinhos Atritor mais modernos podem moer também pequenas quantidades de pó (como 10g), e os propulsores rotacionam a velocidades de 300 até 3000 rpm [25]. Adicionalmente, o Atritor possui um sistema de resfriamento utilizando água corrente na camada externa do jarro, que controla a temperatura de moagem. A contaminação do pó com o oxigênio é minimizada com a utilização de um sistema de evacuação do ar presente no jarro, e posterior preenchimento com um fluxo contínuo de gás argônio [17].

2.1.3.2 Moinho Planetário

O moinho planetário é um dos mais frequentemente utilizados em pesquisas em nível de laboratório, e tem uma capacidade de algumas centenas de gramas a cada moagem [13,17-18]. Este moinho consiste em um suporte em forma de disco, que gira em torno do seu próprio eixo, e onde estão localizados os jarros, contendo as bolas de moagem e o material a ser moído. Os jarros, por sua vez, giram em sentido contrário, de maneira que este conjunto produz uma força centrífuga, que age nas bolas de moagem e no pó [18]. Um moinho planetário típico é mostrado na Figura 2. 4 (a), e na Figura 2. 4 (b) é exposto um esquema que mostra o movimento que ocorre dentro dos jarros.

Figura 2. 4 - (a) Moinho planetário Fritsch Pulverisette P5; (b) Vista esquemática do movimento das bolas e do pó dentro do jarro



Fonte: SURYANARAYANA, C.[13].

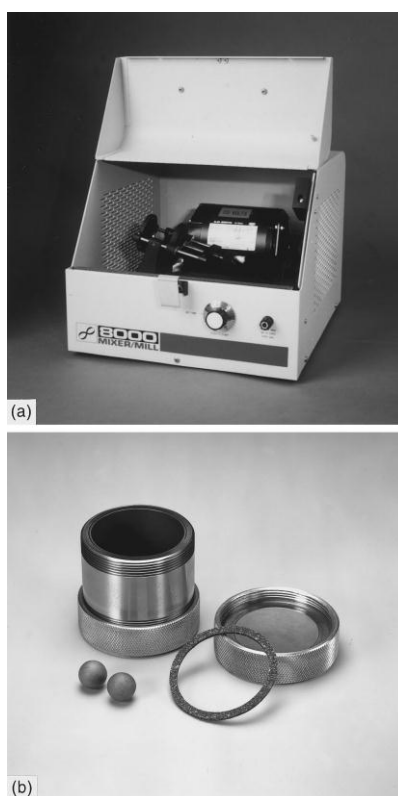
A força centrífuga que é produzida no movimento faz com que as bolas e o pó sejam forçadas contra a parede oposta do jarro, causando um forte impacto, que juntamente com a fricção entre as bolas e o pó, será responsável pela moagem [18].

Convém lembrar ainda que em relação ao moinho Spex, o Planetário era considerado de menor energia, tendo em vista que no Spex a frequência de impacto é muito maior [13]. Porém os moinhos planetários mais modernos podem processar materiais com acelerações que superam a da gravidade da Terra em mais de 95 vezes, transferindo energia com eficiência em torno de 150% maior que os moinhos planetários comuns [26].

2.1.3.3 Moinho Spex

Os moinhos do tipo Spex geralmente possuem apenas um jarro, onde são colocadas as bolas e o material a ser moído. Este jarro é preso a uma braçadeira, que o agita em três direções perpendiculares entre si, formando a trajetória aproximada de um 8, a uma velocidade em torno de 1200 rpm [13,18]. Este moinho geralmente é utilizado em pesquisas de laboratório e possui uma capacidade de moagem em torno de 10 a 20g por vez [13]. Na Figura 2. 5 [13], é mostrado um moinho Spex típico, juntamente com seu jarro de moagem e as esferas moedoras.

Figura 2. 5 - (a) Moinho Spex 8000 mixer/Mill; (b) Jarro de carbeto de tungstênio, juntamente com as bolas de moagem



Fonte: SURYANARAYANA, C.[13].

2.2 Superligas

As superligas têm sido desenvolvidas para aplicação em altas temperaturas [27], geralmente em torno de 540°C ou acima [28,29]. Essas ligas possuem características que lhe conferem a habilidade de conservar suas propriedades e sua

estabilidade estrutural em altas temperaturas, e sob condições de tensão elevada [30]. Em termos de sua constituição, as superligas geralmente são baseadas em níquel, cobalto, titânio, nióbio e/ou ferro [27-30]. Além disso, as pesquisas feitas durante décadas, têm desenvolvido processos que permitem um melhor controle microestrutural [27], conferindo conseqüentemente um desempenho otimizado com relação às severas condições a que essas ligas são submetidas (resistência à fluência, resistência à abrasão em altas temperaturas, limite de escoamento, dureza à quente, corrosão a quente e oxidação).

Como dito anteriormente, as superligas são utilizadas para aplicações em altas temperaturas. Isso inclui aeronaves, equipamentos para indústria química e petroquímica [28], partes de fornos e equipamentos de tratamento térmico, componentes de usinas de energia nuclear e de combustível fóssil [29], entre outros. Além disso, segundo Silva [30], em torno de 90% das superligas produzidas nos E.U.A., são utilizadas em turbinas, quer sejam em aeronaves, ou em usinas de energia.

Os tipos de superligas mais produzidos são os que têm como componente principal o níquel [27], sendo estas descritas no item a seguir.

2.2.1 Superligas à base de Níquel

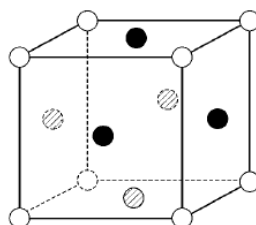
As ligas à base de níquel são as mais amplamente utilizadas em aplicações em altas temperaturas, e talvez as mais importantes das superligas, constituindo cerca de 50% em peso dos motores de aeronaves avançadas.

Nestas ligas, a matriz de níquel, com estrutura cúbica de faces centradas (CFC), possui uma grande estabilidade, podendo ser endurecida de várias formas [29]. No entanto, a classe de maior interesse é o das ligas que são endurecidas por precipitação de compostos intermetálicos na matriz [28]. A adição de cromo é praticada no intuito de aumentar a resistência à corrosão e/ou oxidação [30,31], além de ser um formador de carbeto, que auxiliam no aumento da dureza.

Em ligas com adição de alumínio ou titânio, ocorre a precipitação da fase ordenada γ' , que no caso da adição de alumínio, é o composto Ni_3Al . Esta fase possui uma estrutura do tipo L1_2 , derivada da estrutura CFC, e que possui

ordenação de longo alcance (estrutura ordenada). Uma estrutura deste tipo é mostrada na Figura 2. 6.

Figura 2. 6 - Estrutura do tipo L_{12} , típica do Ni_3Al . Os círculos totalmente preenchidos representam átomos de níquel, nos centros das faces, os círculos abertos representam átomos de alumínio, e os achurados e pontilhados representam os átomos escondidos de alumínio e níquel, respectivamente

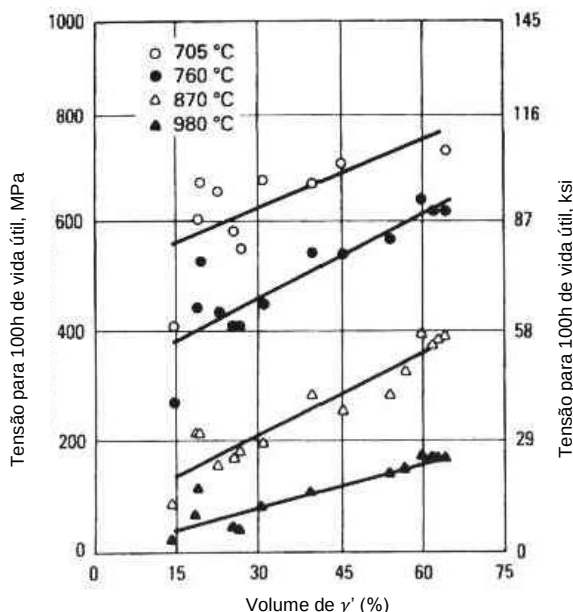


Fonte: DONACHIE, M. J. [28].

O Ni_3Al apresenta um comportamento anômalo, em que sua tensão de escoamento aumenta com o aumento da temperatura [3,6-10,30], devido à uma diminuição da mobilidade das discordâncias e dos processos de difusão, causada pela ordenação de longo alcance característica do Ni_3Al [3]. Isto leva ao fato de que esta seja a principal fase utilizada para aumento de resistência em altas temperaturas [3,28]. Este aumento de resistência ocorre através de precipitados finos e ordenados de Ni_3Al [31], sendo estes coerentes com a matriz γ [27-29], e incorporados entre os canais estreitos da mesma, o que dificulta o movimento das discordâncias, aumentando as propriedades de resistência, principalmente em temperaturas elevadas [32]. Estes precipitados devem ocorrer em uma fração de volume alta, geralmente acima de 70%, para que tenham uma efetividade satisfatória no aumento de resistência [31].

É fato que a fração de volume da fase γ' influi no aumento da resistência. As ligas que possuem tal fase apresentam um aumento significativo na tensão de escoamento, quando são expostas a um intervalo de temperatura entre 196 e 800°C [29]. Como mostra a Figura 2. 7, este aumento na resistência é altamente dependente da quantidade da fase γ' .

Figura 2. 7 - Relação entre porcentagem de volume de γ' e resistência à fluência para superligas à base de níquel



Fonte: DAVIS, J. R.[29].

Como se pode perceber, a resistência à fluência aumenta com o aumento do volume de γ' dentro da faixa investigada. Este aumento de resistência ocorrido na faixa de temperaturas já mencionada anteriormente também é altamente dependente da quantidade de solutos, assim como também o pico de resistência pode ser deslocado pela adição de elementos de liga, tais como nióbio, titânio e cromo [29].

Adicionalmente, outros constituintes importantes em superligas à base de níquel são os carbeto. Quando estes são formados nos contornos de grão em morfologia adequada, eles o reforçam, evitando seu deslizamento, e promovendo relaxamento de tensões. Na ocorrência de carbeto finos dispersos na matriz, o que acontece é um aumento na resistência, principalmente na dureza e resistência à abrasão. Além disso, os carbeto podem se associar à elementos que provocam a instabilidade de fase durante operações de serviço [28].

2.3 Obtenção de aluminetos de níquel por moagem de alta energia

Como mencionado anteriormente, na técnica de moagem de alta energia, o processamento ocorre em condições fora do equilíbrio, o que muda bastante as propriedades do material, através da formação de microestruturas dispersas e com composição mais homogênea [33].

No caso da moagem dos aluminetos de níquel, a reação no estado sólido entre o níquel e o alumínio, ocorre através de interdifusão, quando as camadas individuais das partículas do pó vão diminuindo em espessura, e a temperatura é aumentada. Ocorrendo o aquecimento das partículas e, conseqüentemente, o surgimento de novas superfícies formadas através da deformação aplicada na moagem, aumenta-se o coeficiente de difusão, o que facilita a reação. Outra contribuição para a ocorrência da ligação entre o níquel e o alumínio também se deve ao grande número de defeitos introduzidos durante a moagem, indicando que a mobilidade atômica não tem origem apenas no aumento de temperatura [34].

Em vários trabalhos realizados anteriormente [33,35-40], foi possível a obtenção de aluminetos de níquel através da moagem de alta energia com nível adequado de satisfação, destacando-se os trabalhos de Abbasi et al [41], Youjun et al. [42] e Enayati et al. [43], em que pós de Ni_3Al nanocristalinos foram produzidos através de moagem de alta energia, utilizando moinho planetário.

2.4 Ligas NiCrAlC

NiCrAlC é uma família de ligas que possuem alta resistência ao desgaste e à altas temperaturas, sendo sugeridas como substitutas para as ligas de aços refratários, ferros fundidos brancos de alto cromo, e ligas à base de cobalto da família Stellite™, no que se refere ao desgaste em altas temperaturas [5,44].

Estas ligas têm sua microestrutura predominantemente formada pela fase γ' , ou seja, têm como base o composto intermetálico Ni_3Al . Nesta fase, são dispersos carbeto duros de cromo, que ajudam a aumentar a resistência ao desgaste [1,2,5,44]. Como mencionado anteriormente, o composto Ni_3Al possui a vantagem de ter sua tensão de escoamento aumentada em altas temperaturas [3,4,5,30,44], o que o torna um excelente constituinte de aumento de resistência em tais condições.

Usualmente, para se aumentar a ductilidade dos contornos de grão que separam as fases γ e γ' , é utilizada a dopagem com 0,06% em peso de boro [5].

As ligas NiCrAlC têm sido estudadas a partir da sua obtenção por fundição, principalmente por causa de sua composição ser próxima do eutético, o que proporciona boa fluidez e pequeno intervalo de solidificação. Farina et. al. [1] em seu trabalho de obtenção de ligas NiCrAlC por fundição, encontrou as fases pretendidas para esta liga, através de análises de difração de raios x e por EDS. Já Silva et. al. [45], após tratamentos de solubilização e envelhecimento, encontrou resultados coerentes em relação ao comportamento esperado das ligas NiCrAlC, no que se refere ao aumento ou pelo menos a manutenção da sua resistência mecânica em altas temperaturas.

As composições das ligas NiCrAlC estudadas no presente trabalho estão dentro de uma faixa presente no trabalho de Goldenstein et al. [2], onde são escolhidas três composições, como se segue: liga C3 (9%Al, 0,45%C, 7,9%Cr, 82,65%Ni), liga C4 (8,9%Al, 0,95%C, 9,6%Cr, 80,55%Ni) e liga C5 (8,5%Al, 1,28%C, 8,0%Cr, 82,22%Ni) . Os resultados apresentados para essas ligas indicam que elas apresentam uma estrutura composta de $\gamma + \gamma' +$ carbeto de cromo, fases desejadas para as ligas NiCrAlC. A liga C3 apresentou carbeto do tipo Cr_7C_3 , enquanto que a liga C4 do tipo Cr_3C_2 e a liga C5 do tipo Cr_3C_2 , todas apresentando apenas um tipo de carbeto predominante.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

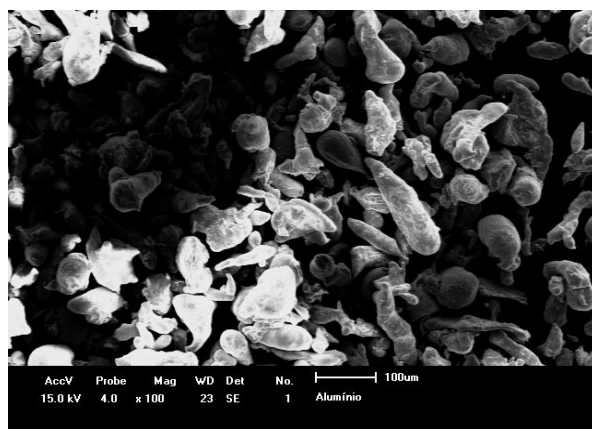
3.1 Matéria-prima

Neste trabalho, foram utilizados pós elementares de níquel, cromo (98%), alumínio (99,5%) e grafite de alta pureza. Os pós foram devidamente pesados e misturados nas proporções mostradas na Tabela 3.1, onde estabeleceu-se uma faixa de teores dos elementos que possibilita a visualização da influência da variação destes elementos na liga. As ligas NiCrAlC foram divididas em três séries. Como nessas ligas é importante a formação de carbeto, variou-se a quantidade de carbono em 5 valores diferentes (de 0,5 a 1,5%) , para se ter uma melhor idéia da influência da quantidade deste elemento. Na primeira série, alterna-se entre o mínimo e o máximo dos teores de alumínio e cromo (7,5 e 11%) para cada variação de carbono. Na segunda série, faz-se o inverso (11 e 7,5%) para alumínio e cromo, respectivamente. Objetivando-se uma melhor análise da influência do carbono, na terceira série iguala-se os teores de alumínio e cromo, e seguem-se as mesmas variações de carbono anteriores. Esta faixa de teores dos elementos fica dentro da faixa utilizada por Goldenstein et al. [2], sendo que estas composições mostraram-se favoráveis à formação precipitados de γ' , com uma dispersão de carbeto de cromo. A Figura 3. 1 mostra as imagens dos pós elementares de níquel, cromo, alumínio e grafite, antes da moagem.

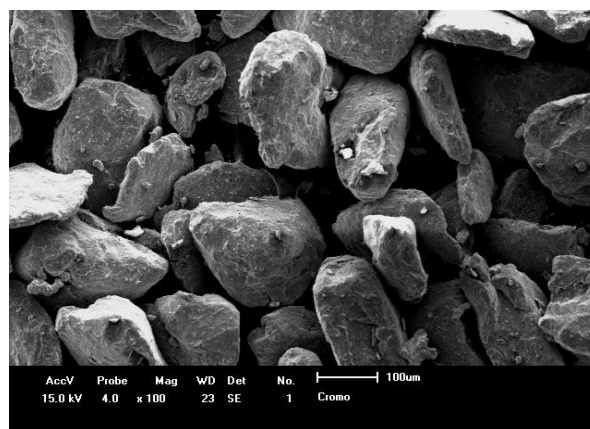
Tabela 3. 1 - Faixa de composições das ligas NiCrAlC.

	Liga	Composição %			
		Al	C	Cr	Ni
Série 1	A1	7,50	0,50	11,00	81,00
	A2	7,50	0,75	11,00	80,75
	A3	7,50	1,00	11,00	80,50
	A4	7,50	1,25	11,00	80,25
	A5	7,50	1,50	11,00	80,00
Série 2	A6	11,00	0,50	7,50	81,00
	A7	11,00	0,75	7,50	80,75
	A8	11,00	1,00	7,50	80,50
	A9	11,00	1,25	7,50	80,25
	A10	11,00	1,50	7,50	80,00
Série 3	A11	9,25	0,50	9,25	81,00
	A12	9,25	0,75	9,25	80,75
	A13	9,25	1,00	9,25	80,50
	A14	9,25	1,25	9,25	80,25
	A15	9,25	1,50	9,25	80,00

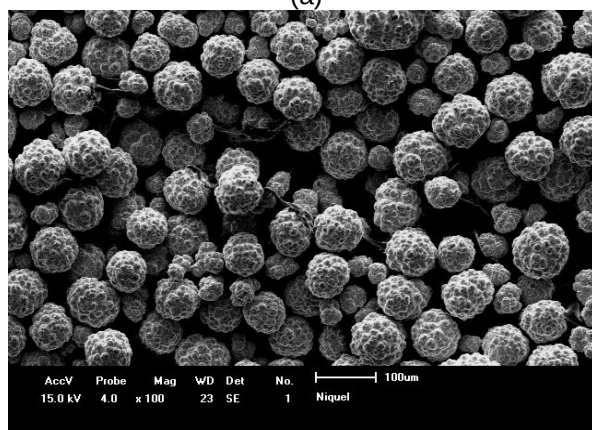
Figura 3. 1 – Aspecto geral dos pós elementares utilizados neste trabalho. (a) Alumínio; (b) Cromo; (c) Níquel e (d) Grafite. Microscopia eletrônica de varredura.



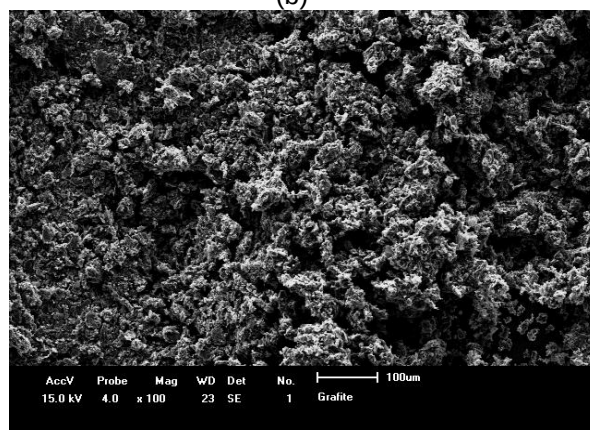
(a)



(b)



(c)



(d)

A morfologia e o tamanho dos pós elementares diferem bastante, destacando-se o grafite, que possui o menor tamanho de partícula, contribuindo pra uma melhor dispersão do mesmo, e agindo como agente de controle de processo. O níquel é o único que possui uma forma mais esférica, ao contrário do alumínio, que possui formas mais alongadas, seguida do cromo, que possui o maior tamanho de partícula. Este maior tamanho de partícula do cromo provavelmente não tenha afetado negativamente a moagem, devido à fragilidade deste elemento. O alumínio, apesar de não ter um formato esférico, possui um tamanho de partícula relativamente pequeno, diminuindo os efeitos de soldagem à frio.

3.2 Moagem

As moagens foram realizadas em dois moinhos de alta energia diferentes: O moinho Planetário e o Spex, para efeitos de comparação.

Os pós da liga NiCrAlC A1 devidamente misturados e pesados, na quantidade de 5g, foram colocados dentro de um jarro de moagem confeccionado em aço, juntamente com as bolas de moagem. Posteriormente o jarro foi acoplado a um moinho de alta energia da marca SPEX, modelo 8000M Mixer Mill, deixando-se ocorrer a moagem por um período de 8h. O poder de moagem utilizado foi de 7:1, sendo utilizadas 3 bolas de aço SAE 52100 de $\frac{1}{2}$ polegada de diâmetro, e 9 bolas de $\frac{1}{4}$ de polegada. Algumas outras ligas foram produzidas no moinho Spex, porém a porosidade foi muito elevada, e o moinho planetário apresentou melhores resultados.

As ligas NiCrAlC de A1-A15 foram moídas em um moinho planetário da marca Fritsch, modelo Pulverisette 7, para efeito de comparação com o produto obtido no moinho SPEX. Os pós devidamente misturados e pesados na quantidade de 10g, foram colocados em um jarro juntamente com as bolas de moagem. Esta moagem foi realizada com poder de moagem 10:1. As bolas utilizadas são confeccionadas em aço SAE 52100 e todas possuem diâmetro de $\frac{1}{4}$ de polegada. Foi realizada também a adição de 1% de ácido esteárico como agente de controle de processo. O jarro devidamente preenchido com as bolas de moagem e com o pó a ser moído é lacrado e preenchido com gás argônio grau 4,8, que apresenta uma pureza de

99,998% [46]. O argônio reduz a oxidação do pó durante a moagem. A velocidade de moagem utilizada foi de 600 rpm, sendo realizados 16 ciclos de 30 min, com inversão do sentido de rotação à cada ciclo, totalizando 8h de moagem. O moinho planetário utilizado é o modelo mais moderno, sendo assim bastante energético, podendo chegar a acelerações mais de 90 vezes maiores que a da gravidade.

3.3 Difratometria de raios x

Os pós processados por moagem de alta energia foram caracterizados utilizando um difratômetro de raios x da marca Shimadzu, modelo XRD 6000.

As análises foram realizadas utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda de 0,154nm, sendo que a velocidade de varredura utilizada de foi 2°/min.

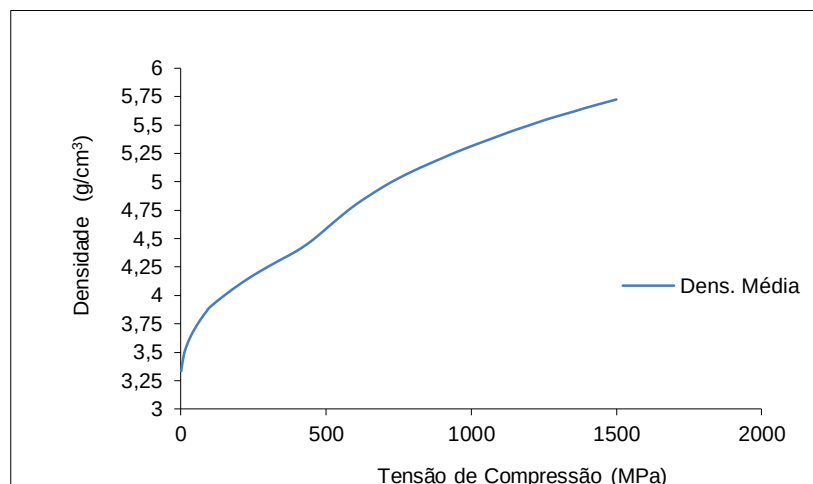
A difratometria de raios x neste trabalho foi efetuada no intuito de se averiguar a formação do intermetálico Ni_3Al durante a moagem.

3.4 Ensaios de compressibilidade

Os ensaios de compressibilidade foram realizados no pó após a moagem, através de um novo método proposto por Zilnyk et al. [47], onde se obtém curvas mais detalhadas, em alta resolução, utilizando uma máquina de ensaios universal da marca SHIMADZU, modelo AUTOGRAPH AG-I 300KN, e uma matriz confeccionada em aço H13, com o punção fabricado em aço AISI D2.

Estes ensaios foram realizados para determinar a tensão ideal de compressão a ser utilizada na compactação do pó moído. A Figura 3. 2 mostra o ensaio de compressibilidade realizado na Liga NiCrAlC A1, processada no moinho Spex.

Figura 3. 2 – Curva de compressibilidade da liga NiCrAlC A1.



A curva mostra-se diferente daquelas para materiais que não são processados por moagem de alta energia, mostrando que o material possui uma menor capacidade de deformação, devido a uma alta quantidade de defeitos introduzidos durante a moagem. A tensão escolhida para compressão das amostras contidas neste trabalho foi a mais próxima possível da tensão limite utilizada no teste de compressibilidade, tendo em vista que quanto maior a tensão aplicada, maior a densidade a verde. A tensão foi aplicada em um valor que não ocorresse a fragmentação do pó, sendo determinado um valor de carga de 70 kN, totalizando um valor de tensão de 1393 MPa.

Os ensaios de compressibilidade realizados nas outras amostras mostraram-se muito semelhantes, não havendo necessidade de mostra-los devido à pequena diferença entre os valores encontrados. A semelhança nos valores permitiu que todas as amostras fossem comprimidas utilizando-se a mesma tensão, sem a ocorrência de fragmentação das pastilhas.

3.5 Compactação do material moído

Os pós moídos foram compactados na forma de pastilhas com dimensões aproximadas de 8mm de diâmetro e 3mm de altura, utilizando-se a mesma matriz e punção utilizados no ensaio de compressibilidade. A compactação foi realizada em uma máquina de ensaios universal da marca SHIMADZU, modelo AUTOGRAPH

AG-I 300KN à uma velocidade de 0,5 mm/min, com carga máxima de 70 KN, totalizando um nível de tensão em torno de 1393 MPa.

3.6 Sinterização

A pastilha NiCrAlC A1 moída no SPEX foi sinterizada em um forno tubular da marca Carbolite, modelo CTF 12/75/700 à uma temperatura de 1200°C, por um período de 2h. A sinterização foi executada em uma atmosfera controlada, composta de argônio grau 4,8 com 2% de hidrogênio, de modo a minimizar os efeitos de oxidação da pastilha, causada pelo contato com o oxigênio do ar em alta temperatura. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min.

As pastilhas NiCrAlC de A1-A15 moídas no planetário foram sinterizadas no mesmo forno, à uma temperatura de 1200°C, também por um período de 2h. Para este processo, as pastilhas foram encapsuladas à vácuo em um tubo de quartzo, juntamente com cavaco de titânio, para minimizar efeitos de oxidação.

3.7 Microscopia ótica e ataque químico

A pastilha da liga A1 moída no SPEX foi lixada, utilizando-se as lixas 150, 240, 320, 400, 600 e 1200 mesh, polida com pasta diamantada de 1 μ m e atacada quimicamente, em uma solução contendo 30ml de ácido clorídrico, 10 ml de ácido nítrico, e 100 ml de água destilada.

As ligas de A1 à A15 moídas no planetário foram também lixadas, utilizando-se as lixas 150, 240, 320, 400, 600, 1200 e 1500 mesh, polidas com pasta diamantada de 1 μ m e posteriormente com sílica coloidal, e atacadas quimicamente com reagente de Kalling (2g de CuCl₂, 40ml de HCl e 40ml de etanol) [48], de acordo com a norma ASTM E 407-99 [49].

As amostras foram analisadas em um microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX51 contendo uma câmera Olympus, modelo Q Color 3 acoplada. O tratamento das imagens foi realizado através do software Image Pro Plus 5.1. A porosidade foi quantificada através de estereologia quantitativa automática utilizando o software Image Pro Plus 4.5, bem como através da contagem manual através de uma grade de pontos, de acordo com a norma ASTM E 562-02 [50].

3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FEG) e Análise por Dispersão de raios x (EDS)

As amostras, tanto dos pós moídos, quanto das pastilhas sinterizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX 550.

A análise por dispersão de raios x do material sinterizado foi efetuada em um equipamento acoplado ao MEV, no intuito de mapear as regiões onde se concentram os determinados tipos de componentes contidos na liga.

As ligas de A1 a A5 foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo da marca FEI, modelo Quanta 600 FEG, detector de EDS da marca Bruker, modelo Quantax 400 e software analisador Esprit, também da Bruker, localizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Essa análise teve por objetivo desvendar a microestrutura mais a fundo, no que se refere aos precipitados da fase γ' , estes muito finos, não sendo possível de serem revelados pela microscopia eletrônica de varredura comum.

3.9 Análises Térmicas

As amostras A1 e A2 moídas no planetário foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), a fim de averiguar as reações endo e exotérmicas ocorridas durante o aquecimento até uma temperatura de 1000°C para a liga A1 e 1500°C para a liga A2, permitindo assim um melhor entendimento das reações possivelmente ocorridas no processo de sinterização. O equipamento utilizado é da marca Netzsch, modelo STA 409 e pertence ao Laboratório de Processos de Altas Temperaturas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

As amostras A1, e A3-A15 também moídas no planetário foram examinadas por análise térmica diferencial, com os mesmos objetivos das análises de DSC,

utilizando-se de um equipamento da marca TA Instruments, modelo SDT 2960 pertencente ao Complexo de Laboratórios Multi-usuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As análises foram realizadas com aquecimento a uma taxa de 10°/min até uma temperatura de 1300°C.

3.10 Dureza

A dureza Vickers por microidentação das pastilhas sinterizadas foi efetuada utilizando-se um microdurômetro Vickers da marca Leica, modelo VMHTMOT, com aplicação de uma carga de 300 gf, por um período de 15 s. Foram realizadas em torno de 10 medidas em cada amostra, no intuito de avaliar a dispersão dos resultados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de raios x

Os pós processados por moagem de alta energia em moinho planetário e a liga NiCrAlC A1 processada no moinho Spex foram analisados por difração de raios x no intuito de verificar se ocorreu a formação do composto Ni_3Al , necessário para a fabricação da liga, além de averiguar a ocorrência de formação de alguma outra fase. Os difratogramas da primeira série de ligas são mostrados na Figura 4. 1, seguido pelos difratogramas da segunda série na Figura 4. 2 e por último, os da terceira série de ligas na Figura 4. 3.

Figura 4. 1 - Difratograma de raios x da primeira série das ligas NiCrAlC

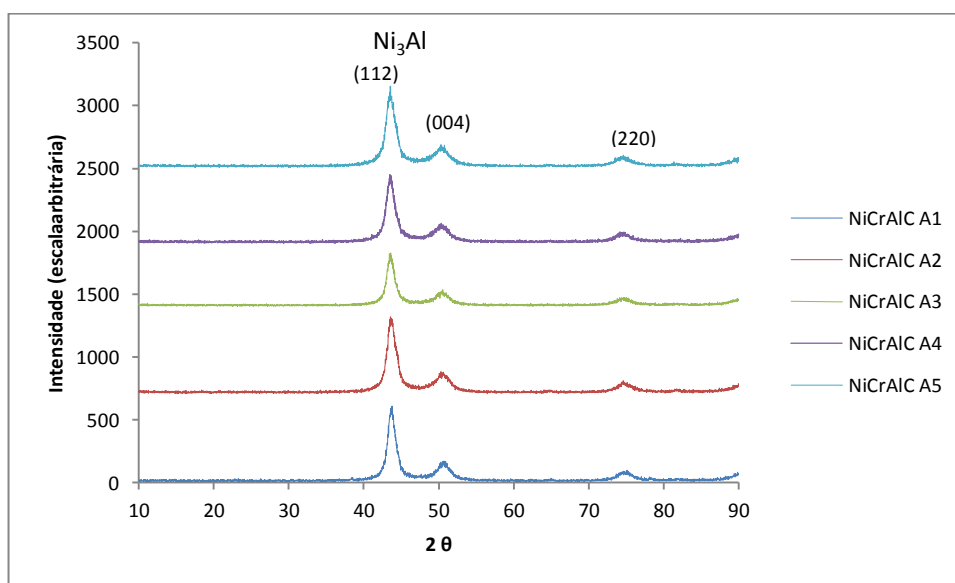


Figura 4. 2 – Difratoograma de raios x da segunda série das ligas NiCrAlC.

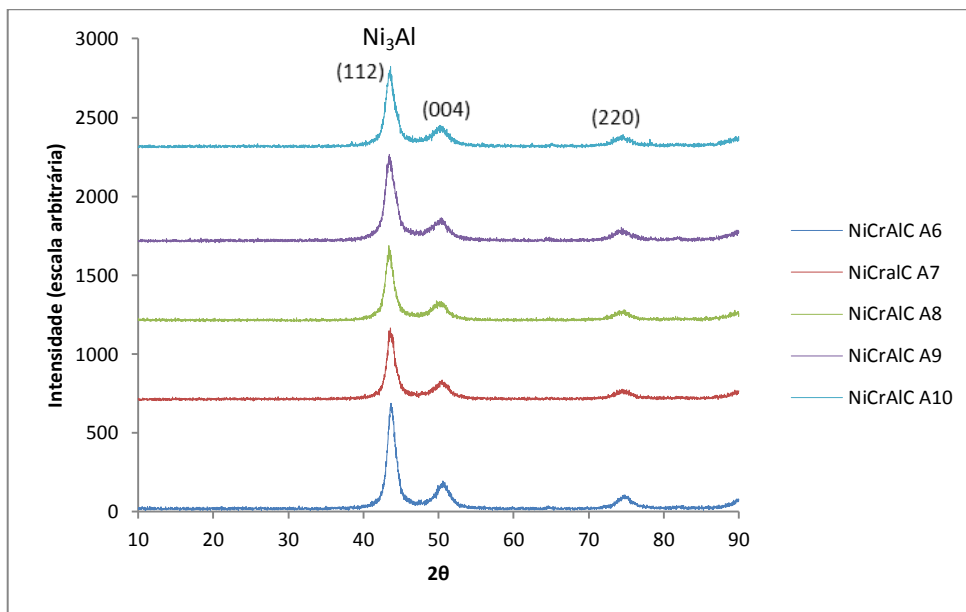
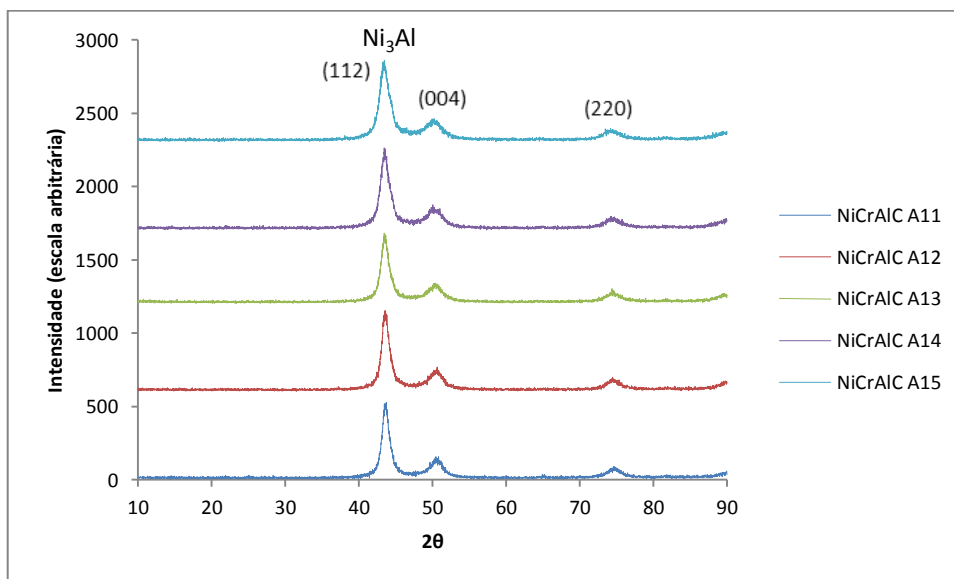
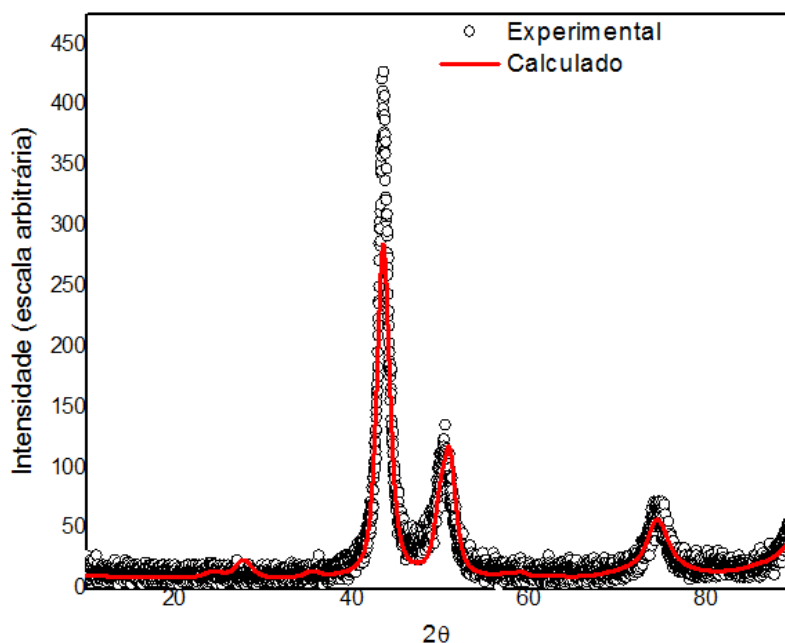


Figura 4. 3 – Difratoograma de raios x da terceira série das ligas NiCrAlC.



Pela análise dos difratogramas sugere-se a ocorrência da formação do composto Ni_3Al durante o processo, pois foram encontrados picos em torno de valores característicos deste composto, perto de $43,92^\circ$, $50,76^\circ$ e $75,36^\circ$ para 2θ , de acordo com a ficha *JCPDS 501265*. Além da comparação com a ficha do Ni_3Al , foi realizado um refinamento pelo método de Rietveld, utilizando-se a estrutura do AlTi_3 como padrão. Esta comparação é mostrada para a liga A3, na Figura 4. 4.

Figura 4. 4 – Comparação entre o difratograma da liga A3 obtido experimentalmente e o calculado pelo método de Rietveld.



Nota-se que os difratogramas em questão são muito parecidos, corroborando com a comparação feita com a ficha do Ni_3Al . Sugere-se que este composto formado na moagem possui uma estrutura tetragonal de corpo centrado, como está determinado em sua ficha, e que somente após a sinterização ele passa a possuir uma estrutura ordenada do tipo L1_2 .

Os picos mostrados nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentaram-se um tanto largos, devido ao processo de diminuição do tamanho dos cristalitos, e também, à elevada introdução de defeitos, inerentes ao processo de moagem. Além disso, soma-se o fato de que segundo estudos recentes [41,42], a formação completa do Ni_3Al nanocristalino ordenado ocorre para tempos de moagem maiores. A literatura [35,51] sugere a que formação do Ni_3Al é gradual, e o difratograma mostra deslocamentos dos picos de níquel para valores de 2θ um pouco menores, pois o parâmetro de rede do Ni_3Al é levemente menor que o do níquel, sendo os difratogramas do Ni_3Al muito parecidos com os dos elementos antes de qualquer ligação.

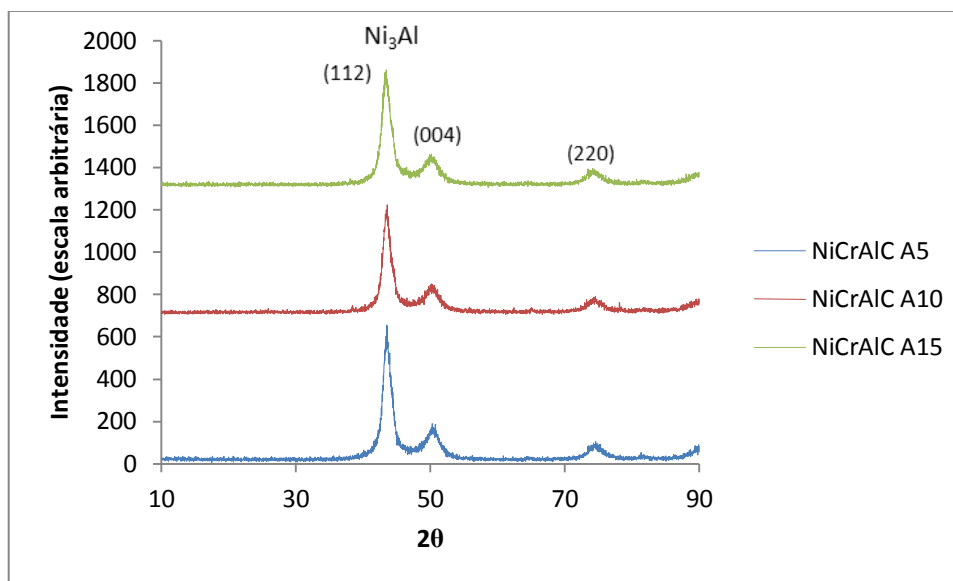
O mecanismo de formação do composto Ni_3Al durante a moagem envolve a difusão do alumínio para dentro do reticulado do níquel, o que causa uma expansão

do mesmo devido à diferença de raios atômicos entre estes elementos, sendo o do alumínio maior que o do níquel, e ocorrendo também o deslocamento dos picos para valores menores de 2θ [41].

Os picos para cada série de ligas tenderam a se deslocar para valores menores de 2θ com o aumento do teor de carbono. Este fenômeno pode estar associado ao fato de que o carbono pode agir como um agente de controle de processo, tornando a moagem mais efetiva, com tamanhos de partículas menores. Além disso, existem outros fatores que podem fazer com que ocorra variação para os valores de 2θ . Um recente estudo [39] sugere que como o cromo e o níquel possuem tamanhos atômicos parecidos, o cromo passa a ocupar algumas lacunas do reticulado do níquel, minimizando a deformação (induzida pela moagem) do mesmo. Isto implica em um menor deslocamento do pico do níquel para amostras com maiores teores de cromo.

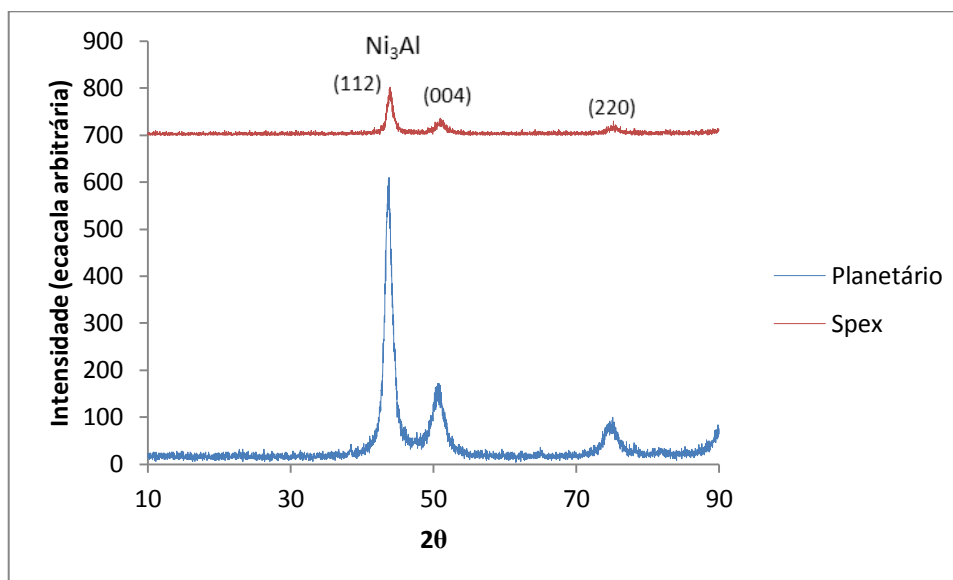
Na Figura 4. 5 as ligas com maior teor de carbono das três séries (1,5% em peso de C) são comparadas. As ligas apresentaram deslocamentos de 2θ crescentes da primeira para a terceira série. O que se pode relatar a respeito dos referidos difratogramas é que ocorrem vários fenômenos concorrentes, que envolvem diversos fatores. Não se possui uma linearidade na composição, no que se refere aos teores de alumínio e cromo, para que se possa estabelecer uma relação concreta entre os fenômenos envolvidos. A liga A5, por exemplo, possui um teor de cromo maior que as outras ligas, o que como mencionado anteriormente pode diminuir o deslocamento dos picos para valores menores de 2θ . Em contrapartida, na liga A10, o teor de cromo diminui, mas juntamente com um aumento no teor de alumínio. Desse modo, não se consegue concluir de forma plausível, quais são as maiores ou menores influências.

Figura 4. 5 – Comparação entre os difratogramas das ligas com maior teor de carbono das ligas NiCrAlC.



A Figura 4. 6 mostra a comparação entre os difratogramas da liga A1 produzida no moinho Spex e no planetário:

Figura 4. 6 – Comparação entre os difratogramas da liga NiCrAlC A1 processadas no moinho planetário e no moinho Spex.



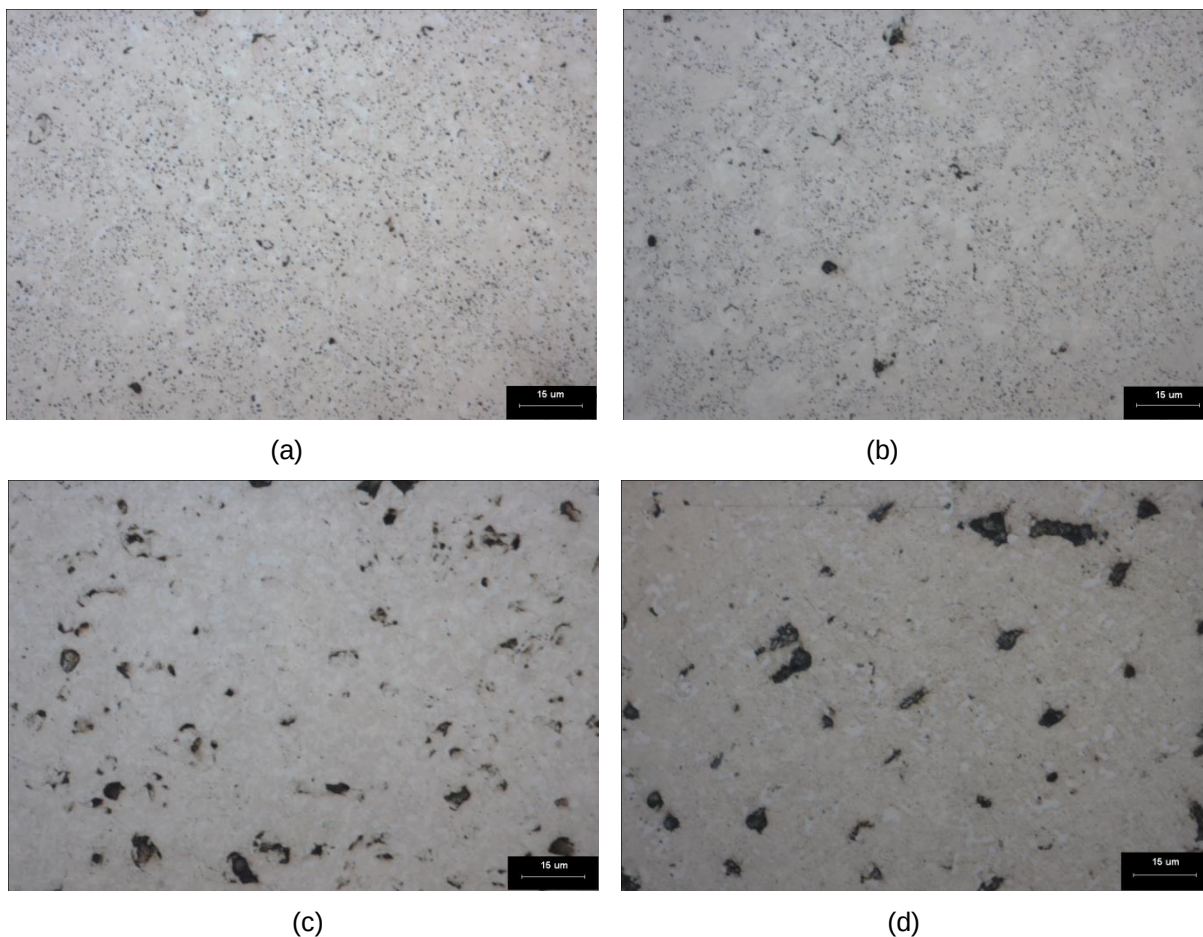
Nota-se que a moagem no planetário ocorreu de maneira muito mais efetiva que no moinho Spex, pelo mesmo tempo de moagem de 8h. Este fato fica bem evidenciado pela intensidade dos picos de difração, que é maior para a liga processada no planetário

4.2 Microscopia Óptica

Nesta seção são apresentadas as micrografias das ligas NiCrAlC produzidas para este trabalho. Objetiva-se identificar as principais características da microestrutura e sua correlação com os fenômenos de sinterização. As arguições aqui feitas serão corroboradas nas próximas seções através de resultados de microscopia eletrônica de varredura e análise por dispersão de raios x.

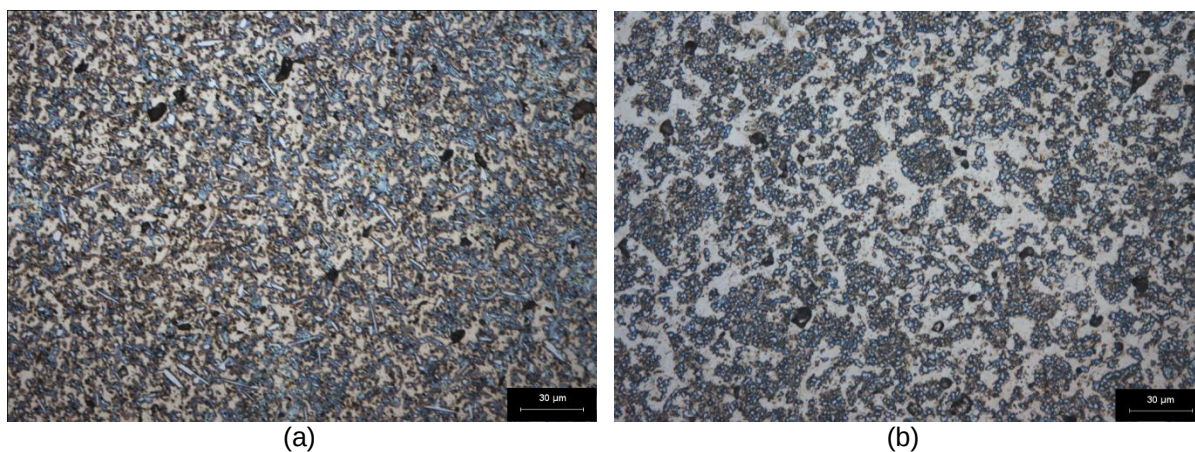
A Figura 4. 7 mostra as microestruturas das ligas A1, A2, A3 e A4 da primeira série das ligas NiCrAlC. As ligas A1 e A2 possuem uma estrutura de poros diferente das outras ligas, como será mostrado mais claramente na seção 4.4. Constituem-se de poros finos de forma arredondada, e homogeneamente distribuídos, o que indica que a sinterização foi realizada com uma combinação de tempo e temperatura adequada.

Figura 4. 7 – Aspecto geral das microestruturas das ligas NiCrAlC após sinterização a 1200°C por 2 horas. (a) A1; (b) A2; (c) A3 e (d) A4.



A Figura 4. 8 mostra as diferenças de morfologia e distribuição dos carbeto de cromo entre as ligas NiCrAlC A1 e A2.

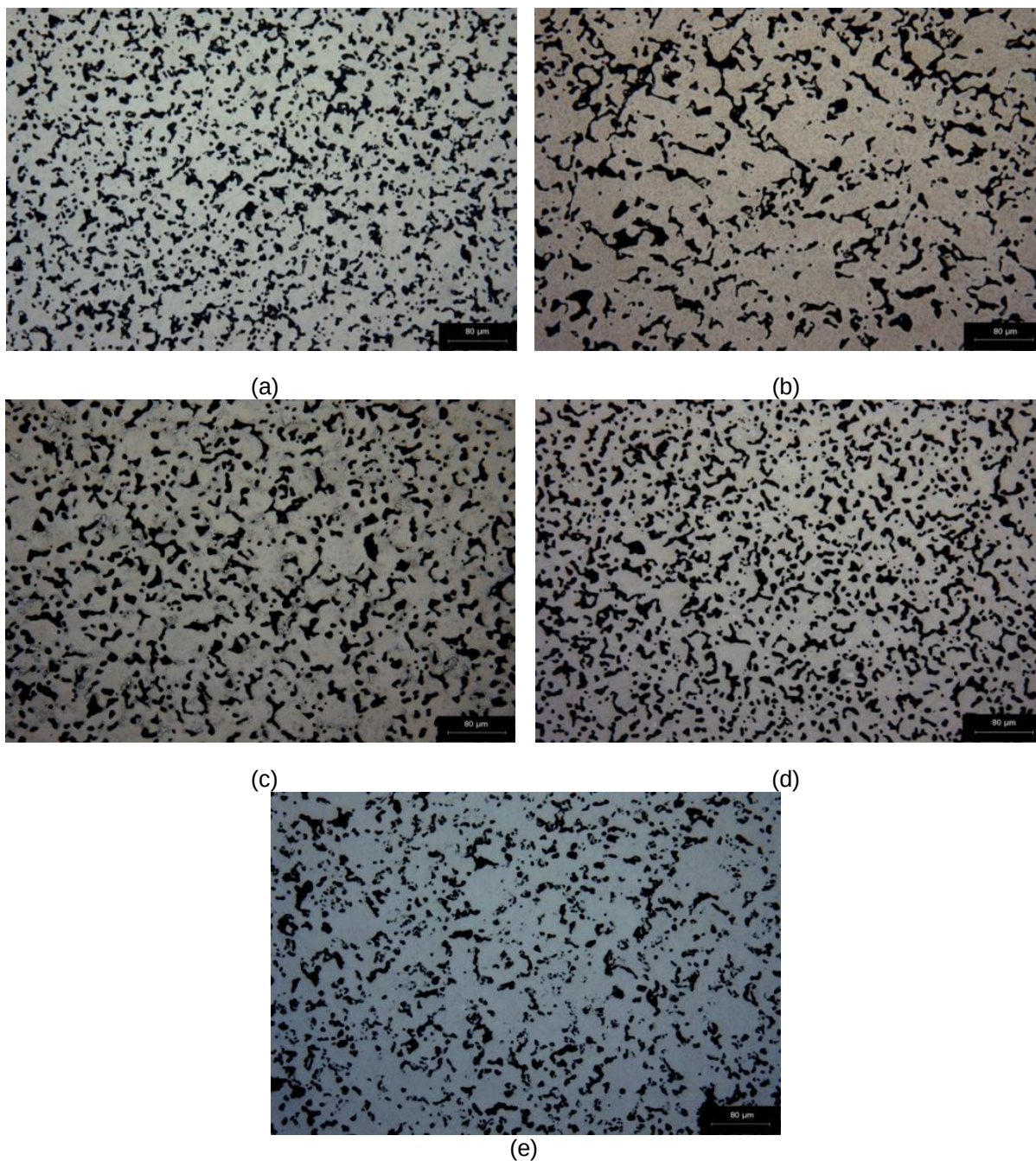
Figura 4. 8 – Aspecto geral da morfologia e distribuição dos carbeto de cromo nas ligas NiCrAlC sinterizadas à 1200°C por 2h. (a) A1 e (b) A2. Atacadas com reagente de Kalling.



Pode-se notar que as ligas A1 e A2 possuem uma dispersão de carbeto de cromo finos na matriz, com diferença na morfologia. A liga A1 apresenta parte dos carbeto em forma de lâmina (blade-like morphology), que segundo CHANG et al. [52] em seu trabalho de obtenção de um revestimento composto por uma liga do sistema Fe-Cr-C, ocorre para as ligas com menor teor de carbono, onde se tem menos quantidade de sítios de nucleação de carbeto, e os mesmos crescem em direções aleatórias, lembrando que a liga A1 é a que possui menor teor de carbono (0,5% em peso). Este tipo de morfologia já foi encontrada em uma liga de aço AISI M2 processado por moagem de alta energia [53]. Em termos de resistência mecânica, carbeto em forma de lâmina são prejudiciais, pelo fato de que são concentradores de tensão.

A Figura 4. 9 exibe as microestruturas da segunda série das ligas NiCrAlC. Percebe-se que há uma diferença na estrutura de poros para a liga A7, que possui uma porosidade mais grosseira. Essa diferença está ligada ao tamanho dos aglomerados das partículas, que são maiores que as demais ligas desta série, dificultando a sinterização.

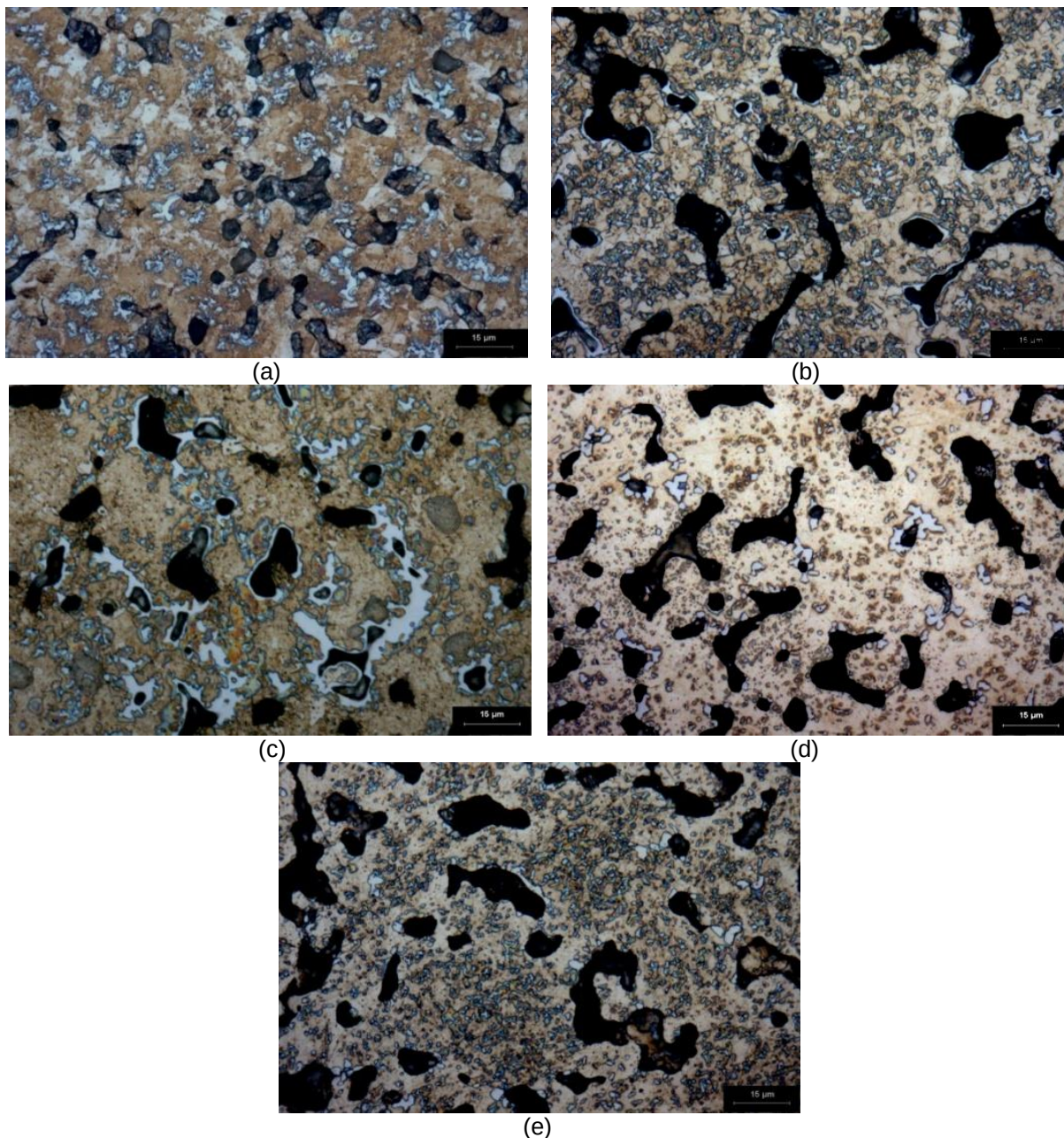
Figura 4. 9 – Características gerais da microestrutura das ligas NiCrAlC. (a) A6; (b) A7; (c) A8; (d) A9 e (e) A10.



Na Figura 4. 10 são mostradas as imagens da segunda série das ligas NiCrAlC, com destaque para a formação de carbeto junto aos poros. O surgimento destes carbeto pode ser explicado por uma possível maior concentração de carbono nas superfícies dos aglomerados de partículas, uma vez que é na superfície de contato entre os aglomerados que acontece a formação e crescimento dos poros

interligados característicos desta série de ligas. Além disso, essa formação de carbeto nos contornos dos poros pode estar associado à decomposição do ácido esteárico, que é rico em carbono e pode ficar concentrado nas superfícies dos aglomerados de partículas.

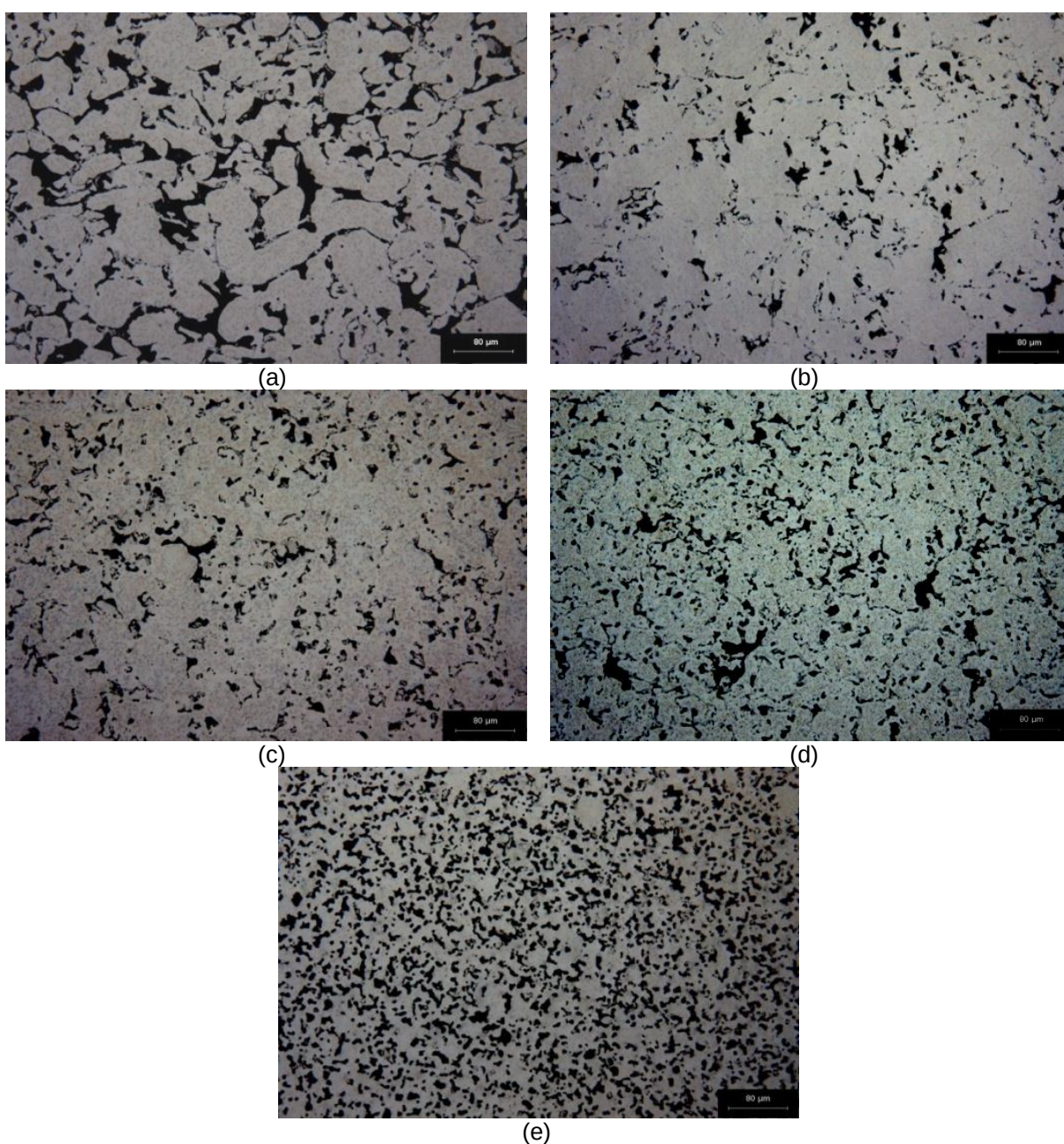
Figura 4. 10 - Micrografias das ligas NiCrAlC moídas por 8h no planetário e sinterizadas por 2h à 1200°C. (a) A6; (b) A7; (c) A8 (d) A9; e (e) A10. Atacadas com reagente de Kalling



A Figura 4. 11 mostra as microestruturas da terceira série das ligas NiCrAlC. Observa-se que a liga A11 não chegou ao estágio final da sinterização, isso devido ao tamanho dos aglomerados de partículas observados nos produtos de moagem.

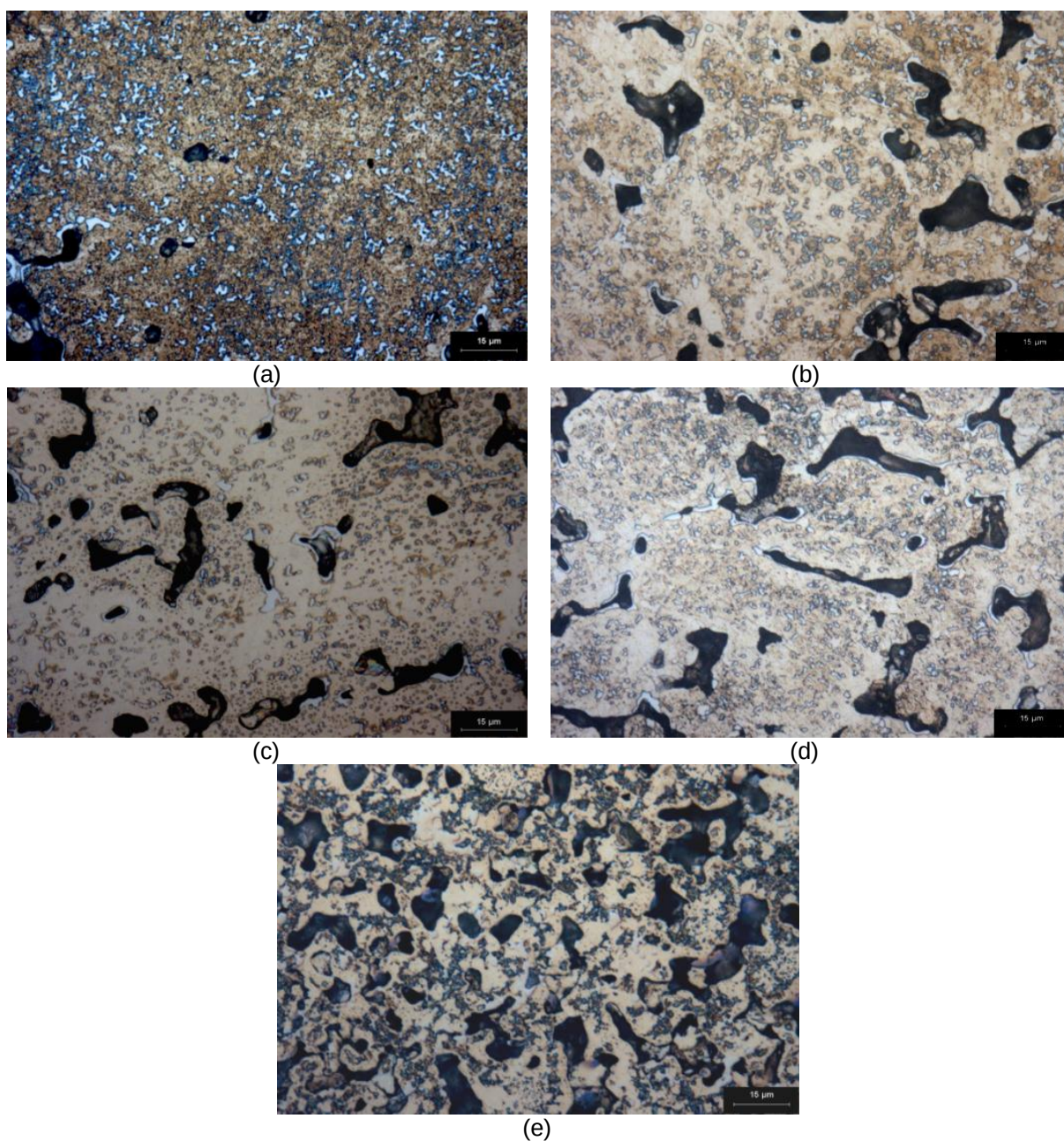
Como será mostrado posteriormente, a liga A11 possui um tamanho de partícula bastante grosseiro se comparado com as demais ligas. Estes aglomerados dificultam a sinterização, formando poros maiores entre eles, sendo que estes, ao contrário dos poros dentro dos aglomerados, crescem dificultando a sinterização, e por conseguinte a densificação [54]. A liga A15 possui o tamanho de pó menor para esta série, possuindo uma estrutura de poros mais fina, mas ainda assim não possui uma boa densificação.

Figura 4. 11 – Aspecto microestrutural das ligas NiCrAlC sinterizadas por 2h. (a) A11; (b) A12; (c) A13; (d) A14; e (e) A15



Na Figura 4. 12 são mostradas a distribuição e morfologia dos carbeto dispersos na matriz para a mesma série de ligas. O que se pode perceber é que as ligas da terceira série possuem similaridades no tamanho, morfologia e distribuição dos carbeto, exceto na liga A15, que possui uma estrutura distinta das demais, e que será discutida mais adiante.

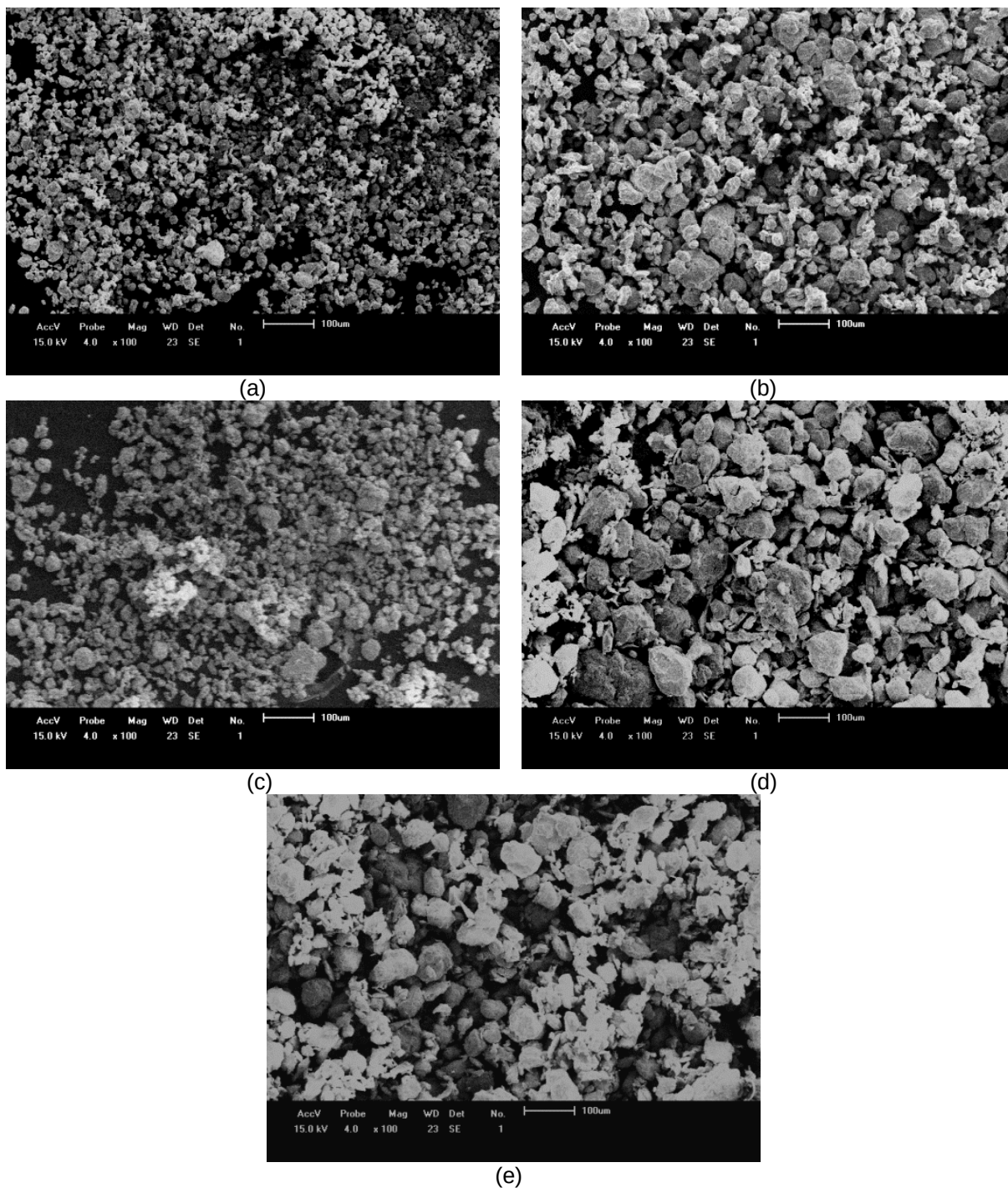
Figura 4. 12 – Morfologia e distribuição dos carbeto das ligas NiCrAlC sinterizadas por 2h. (a) A11; (b) A12; (c) A13; (d) A14 e (e) A15. Atacadas com reagente de Kalling.



4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FEG) e Análise por Dispersão de raios x (EDS)

As ligas NiCrAlC estudadas no presente trabalho foram todas moídas pelo tempo de 8h, utilizando-se um poder de moagem 10:1, porém houve diferenças no tamanho e morfologia do pó moído, com conseqüentes mudanças na microestrutura do produto final. A Figura 4. 13 mostra algumas imagens dos pós moídos.

Figura 4. 13 - Imagens em MEV dos pós moídos por 8h em moinho planetário. (a) Liga A5; (b) Liga A7; (c) Liga A10; (d) Liga A11 e (e) Liga A12

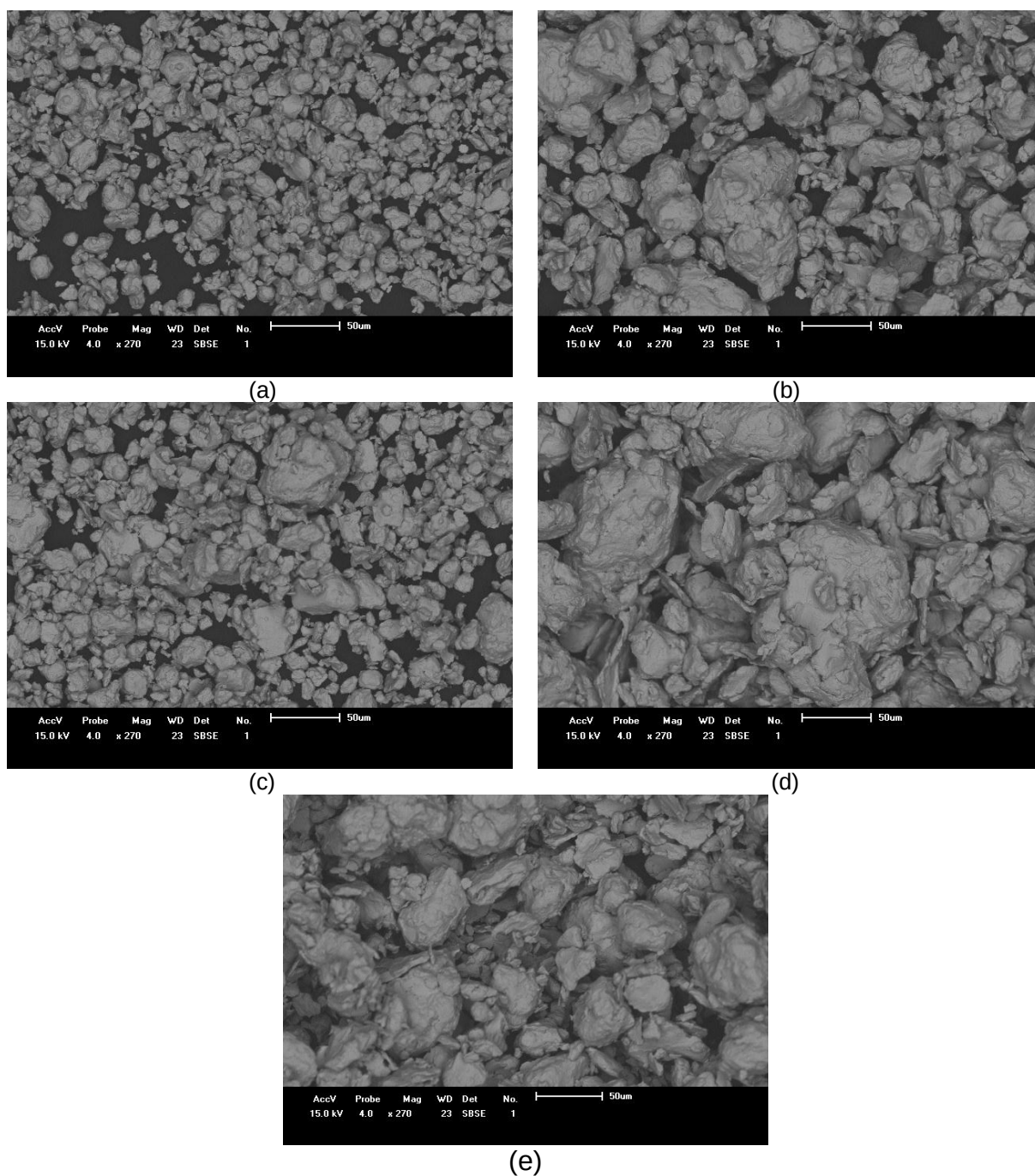


Pode-se associar essas diferenças no tamanho e morfologia do pó com a composição das ligas. Por exemplo, na Figura 4. 13 (a), tem-se a imagem da liga A5, que possui uma grande quantidade de carbono (1,5% em peso), e uma menor quantidade de alumínio (7,5% em peso) que as demais ligas mostradas, o que

resultou em um pó mais refinado, considerando-se que com a diminuição da quantidade de componentes dúcteis, a moagem se torna mais efetiva, além de o carbono também agir como um agente de controle de processo [13]. Comparando-se as imagens da Figura 4. 13 (b) e (c), que possuem a mesma quantidade de alumínio (11% em peso), mas uma significativa diferença na quantidade de carbono (0,75% em peso para a liga A7 e 1,5% em peso para a liga A10), observa-se uma diferença no grau de refinamento, que é maior para a liga A10. Por fim, as ligas A11 e A12 mostradas na Figura 4. 13 (d) e (e) respectivamente, apresentaram o menor grau de refinamento dentre todas as ligas, sendo mais acentuado na liga A11. Isto resultou em uma grande diferença na microestrutura, como mostrado na Figura 4. 11.

A Figura 4. 14 mostra as imagens com elétrons retroespalhados dos pós moídos. As diferenças nos tamanhos de partículas são melhor evidenciadas nesta figura. Como não se observa nenhuma diferença no contraste dos aglomerados de partículas, sugere-se que a composição é homogênea, pelo menos superficialmente, indicando que a moagem ocorreu de maneira efetiva.

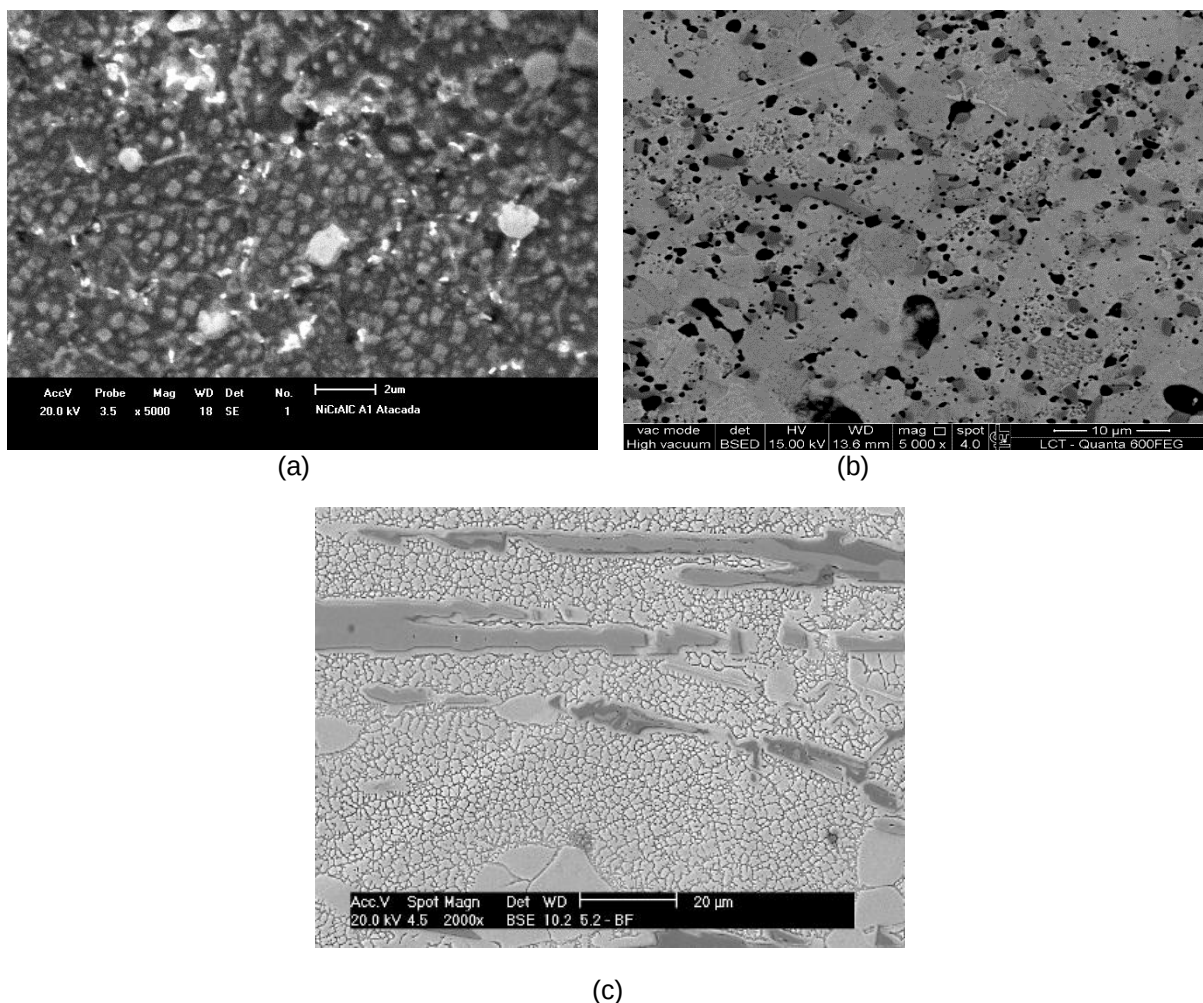
Figura 4. 14 – Imagens com elétrons retroespalhados dos pós das ligas NiCrAlC moídas por 8h em moinho planetário. (a) Liga A5; (b) Liga A7; (c) Liga A10; (d) Liga A11 e (e) Liga A12



As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras da liga A1 moídas no Spex e no Planetário sinterizadas, bem como de uma liga NiCrAlC no estado bruto de fusão [1] são mostradas na Figura 4. 15. O que se pode notar principalmente é a ocorrência da formação de carbeto de cromo durante a sinterização, como será evidenciado posteriormente através de análise por dispersão de raios x. Nota-se que na Figura 4. 15 (a) há uma distribuição fina de

carbeto na matriz, com alguns carbeto bem pequenos (da ordem de nanômetros), que aumentam a resistência mecânica, ajudando no bloqueio do movimento das discordâncias, e outros um pouco maiores, o que é interessante em termos de resistência à abrasão.

Figura 4. 15 – Aspecto geral das ligas NiCrAlC. (a) A1 moída por 8h em moinho Spex e sinterizada por duas horas em atmosfera de argônio com 2% de hidrogênio (MEV); (b) A1 moída por 8h em moinho planetário e sinterizada por duas horas encapsulada no vácuo com cavaco de titânio (FEG – imagem com elétrons retroespalhados); (c) Liga NiCrAlC C 5-2 (7,37% Al; 12,38% Cr; 0,96% C; 2,05% Si e 77,24% Ni em peso) obtida por fusão.



Fonte: (c) FARINA, A. B. [1].

Pode-se observar a diferença entre as microestruturas, principalmente no que se refere à distribuição e morfologia dos carbeto. Na liga fundida, têm-se carbeto de forma alongada, e de tamanhos maiores, enquanto que nas ligas processadas por moagem, os carbeto possuem tamanhos menores, e estão finamente dispersos na matriz, o que pode aumentar as propriedades de resistência. Nota-se que os

carbeto presentes na liga A1 moída no Spex estão mais finamente distribuídos do que na liga A1 moída no moinho planetário.

A Figura 4. 16 mostra o mapeamento por dispersão de raios x da liga A1 processada no moinho planetário, e a Figura 4. 17 mostra o mapeamento para a mesma liga processada no moinho Spex, ambas moídas pelo tempo de 8h.

Figura 4. 16 – Mapeamento por dispersão de raios x da liga NiCrAlC A1 moída por 8h em moinho planetário e sinterizada por 2h encapsulada à vácuo com cavaco de titânio. Em verde: cromo; em azul: níquel; em vermelho: alumínio.

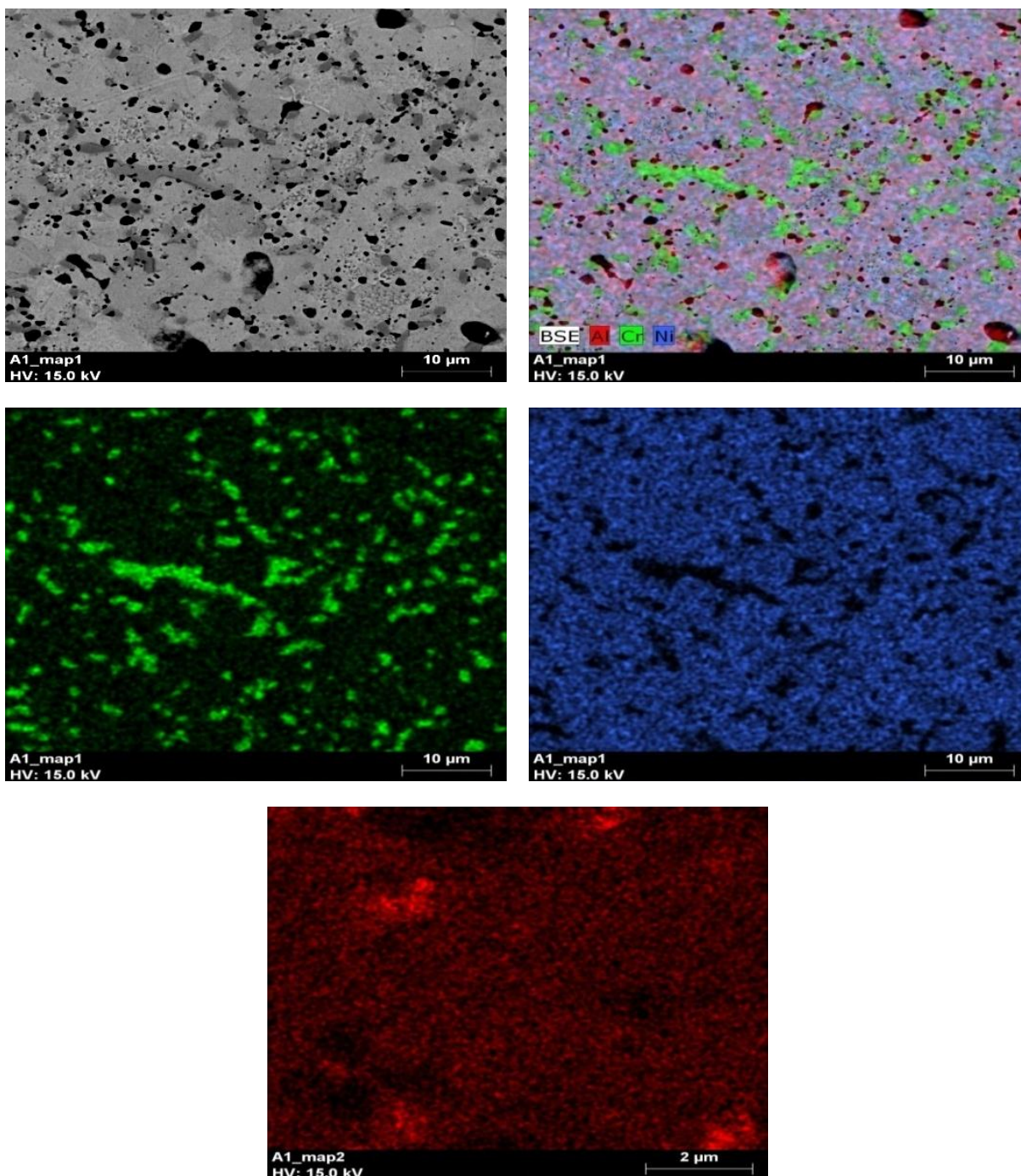
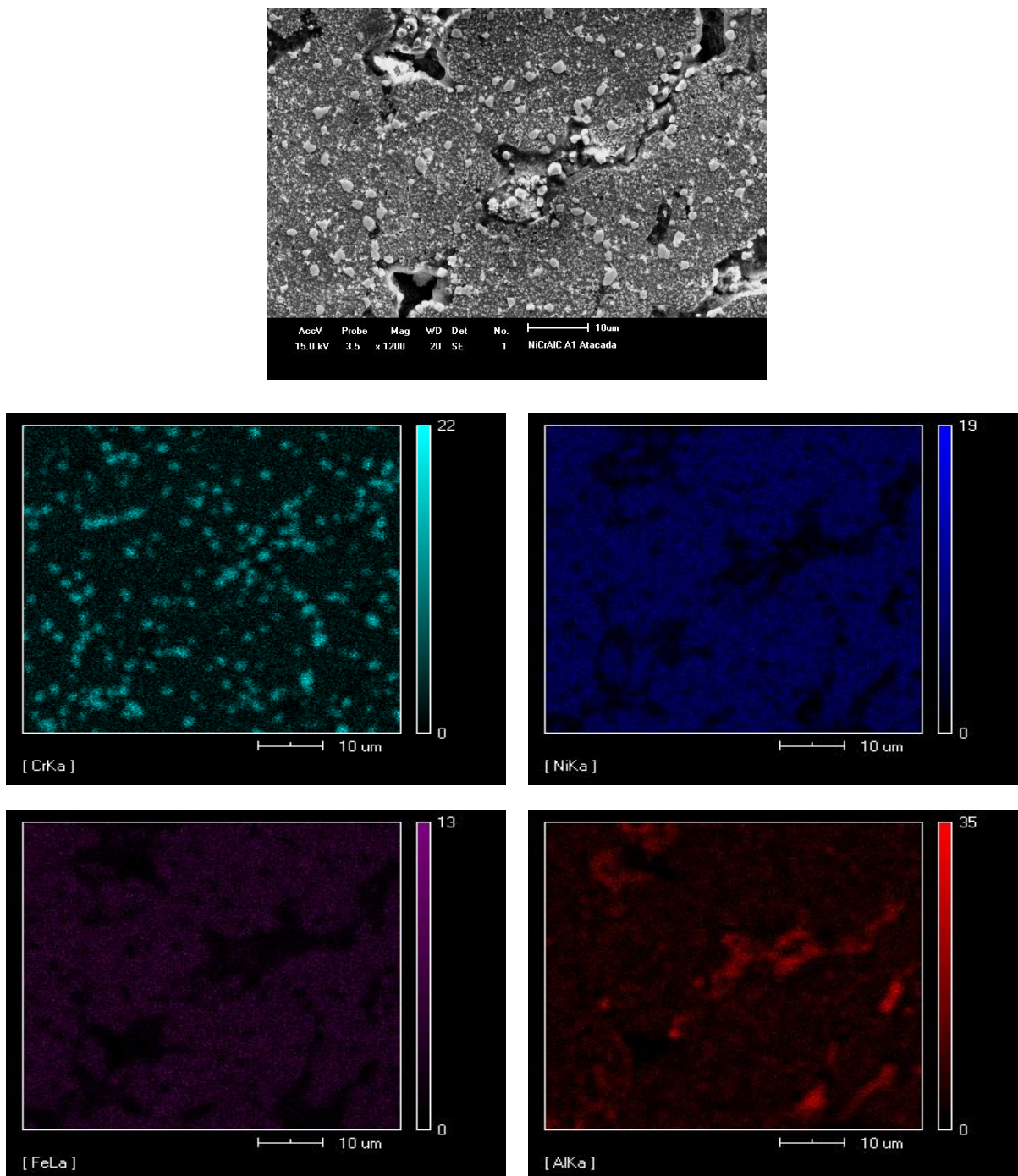


Figura 4. 17 – Mapeamento por dispersão de raios x da liga NiCrAlC A1 moída por 8h em moinho Spex e sinterizada por 2h em atmosfera de argônio com 2% de hidrogênio. Em verde: cromo; em azul: níquel; em roxo: ferro e em vermelho: alumínio.

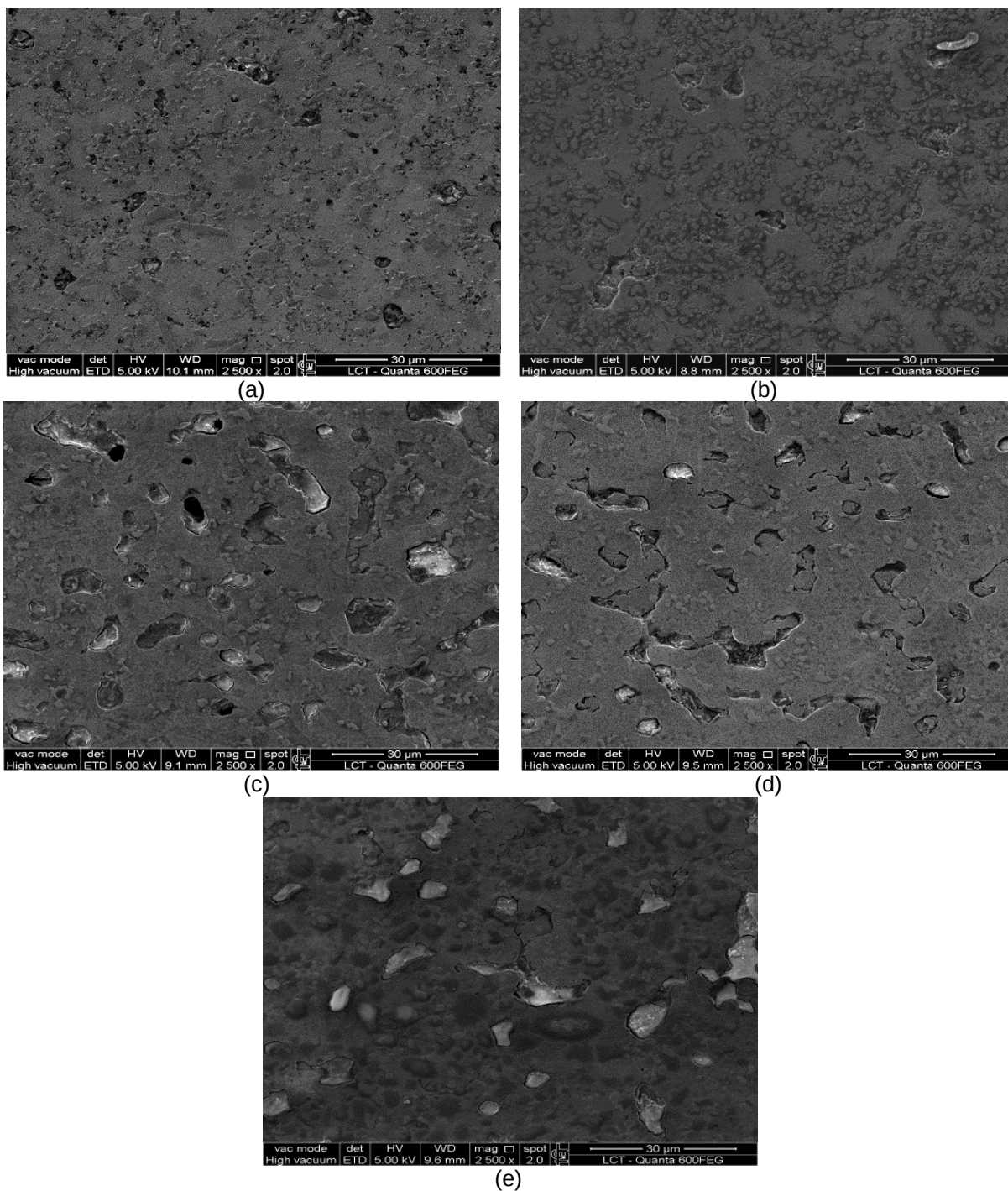


Em ambas as figuras evidencia-se a formação de carbeto de cromo (regiões em verde na Figura 4. 16 e na Figura 4. 17) pela maior concentração de cromo nessas porções da amostra. A matriz é claramente composta de níquel e alumínio,

sugerindo que haja uma fase composta de níquel (fase γ), com precipitados de Ni_3Al , já que a presença deste composto já foi confirmada pela difração de raios x. A interface γ/γ' não é observável em ambas as figuras, pois os precipitados possuem tamanhos muito pequenos, sendo mostrados posteriormente em aumentos da ordem de 60000 e 80000 vezes.

A Figura 4. 18 mostra as microestruturas da primeira série das ligas NiCrAlC. As ligas A1 e A2 têm a sua microestrutura melhor revelada, mostrando de maneira mais efetiva a distribuição e morfologia dos carbeto. Na liga A1 ocorre a formação de carbeto com formatos mais alongados, como citado e explicado na seção 4.2. Os tamanhos dos carbeto nesta série de ligas não diferem significativamente.

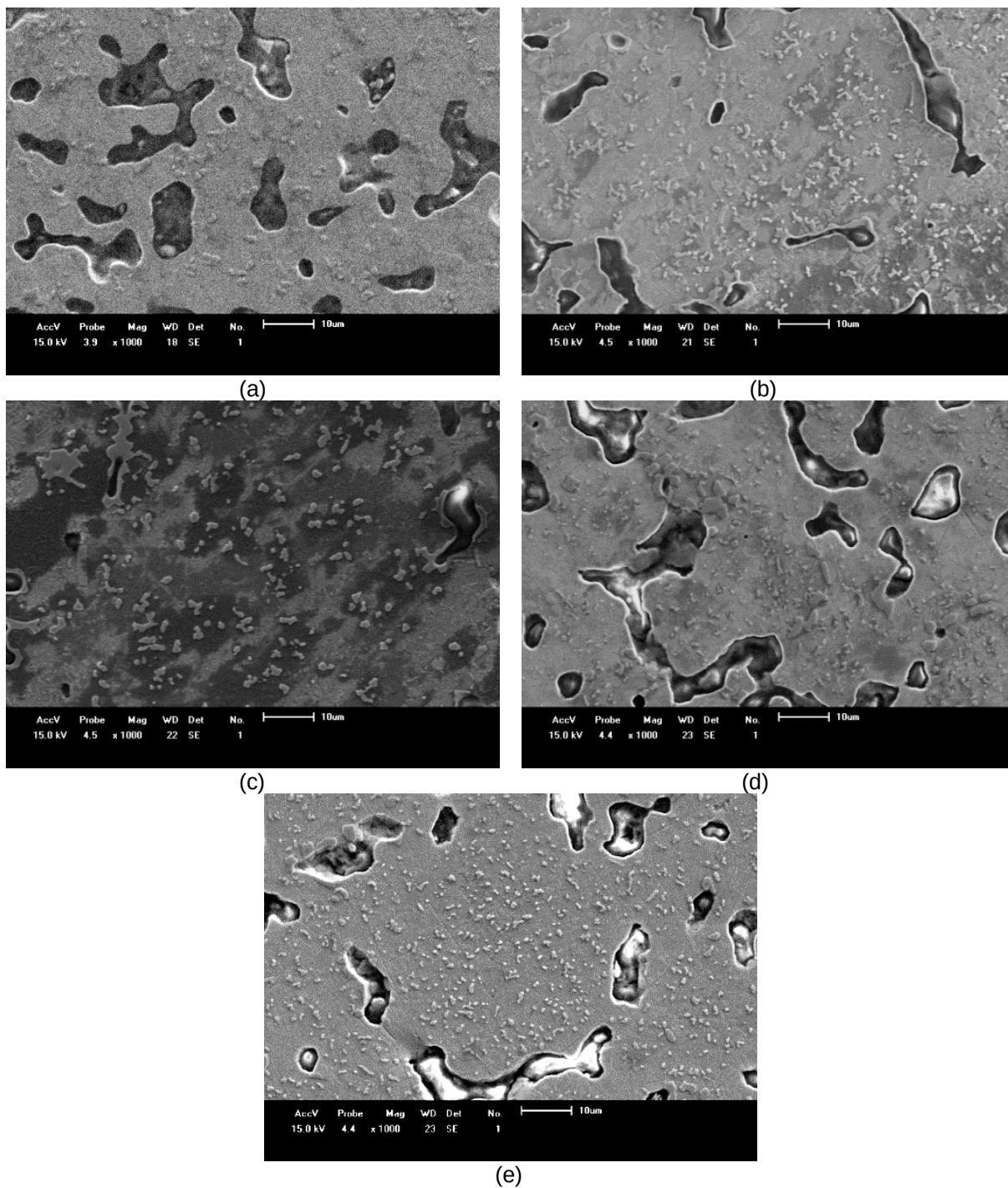
Figura 4. 18 – Imagens de FEG da primeira série de ligas NiCrAlC. (a) A1; (b) A2; (c) A3; (c) A4 e (d) A5. Ataque químico: Reagente de Kalling.



Na Figura 4. 19 têm-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura da segunda série das ligas NiCrAlC. Observa-se que ocorrem diferenças no tamanho e morfologia dos carbeto. A liga A10, com maior teor de carbono, possui uma distribuição mais fina e homogênea dos carbeto, devido a uma moagem mais efetiva, com tamanhos de pó menores, e provavelmente uma distribuição mais

homogênea dos átomos de cromo e carbono. Para as demais ligas, as diferenças não são muito significativas.

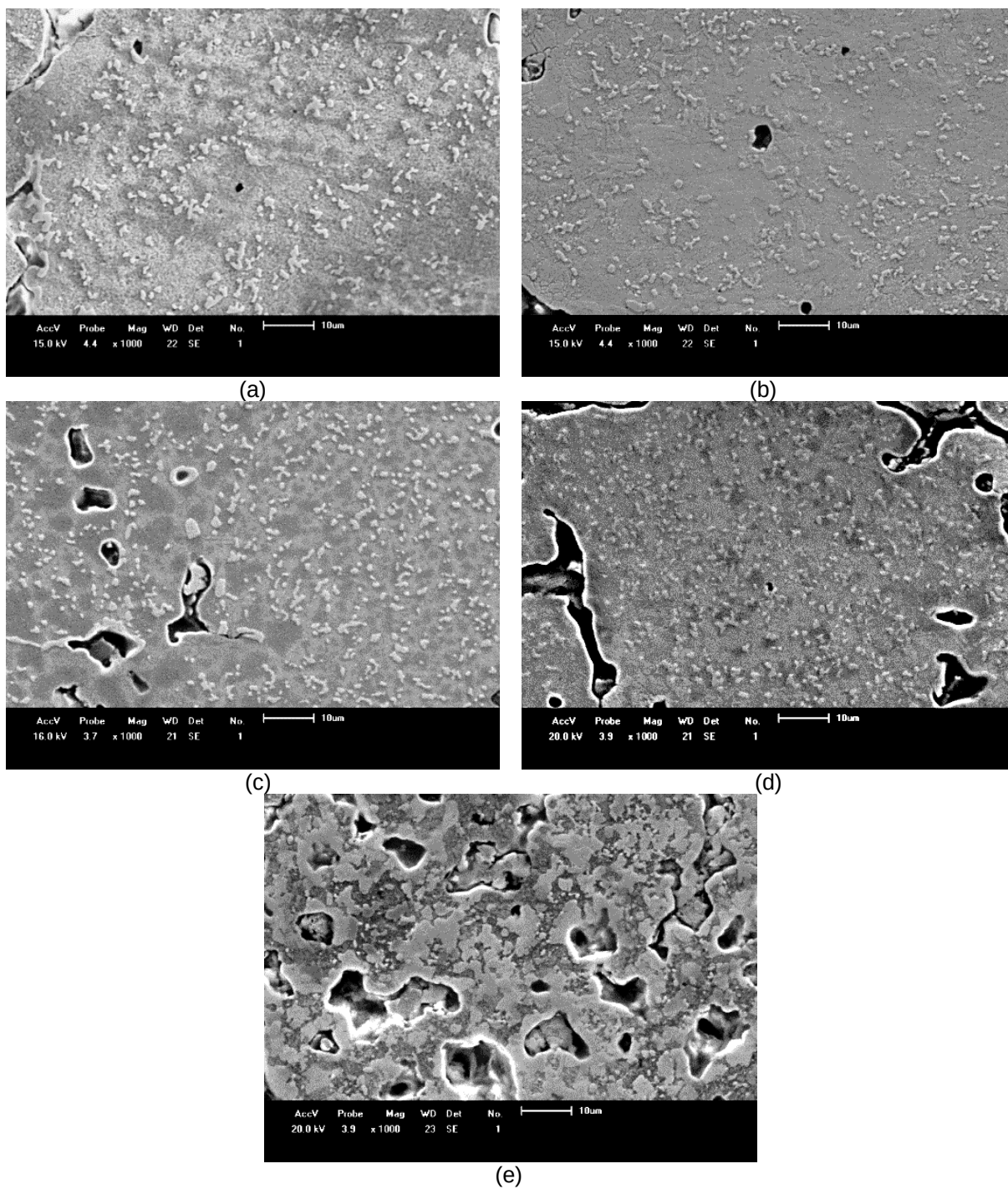
Figura 4. 19 – Microestruturas da segunda série das ligas NiCrAlC. (a) A6; (b) A7; (c) A8; (d) A9 e (e) A10. Imagens em MEV. Ataque químico: Reagente de Kalling.



As imagens da Figura 4. 20 ilustram os aspectos da microestrutura da terceira série das ligas NiCrAlC. As ligas apresentam-se semelhantes no que se refere ao

tamanho e distribuição dos carbeto, exceto na liga A15, em que se tem carbeto mais grosseiros, com porções contínuas de γ' envolvendo-os.

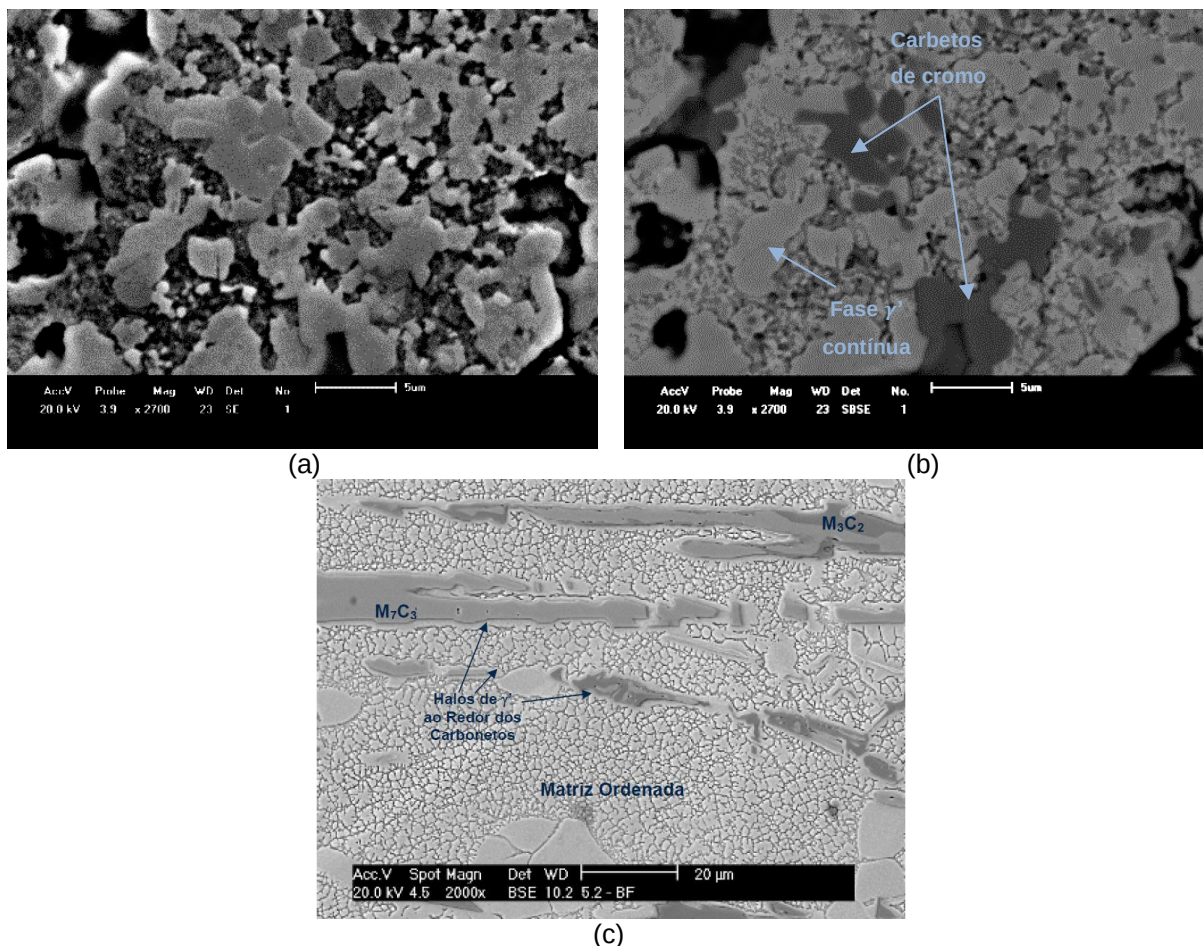
Figura 4. 20 – Aspecto geral da microestrutura da terceira série das ligas NiCrAlC. (a) A11; (b) A12; (c) A13; (d) A14 e (e) A15. Imagens em MEV. Ataque químico: Reagente de Kalling.



A Figura 4. 21 mostra a microestrutura da liga A15, com detalhe da imagem com elétrons retroespalhados , para diferenciação das fases γ' e carbeto de cromo,

além da comparação da microestrutura desta mesma liga com uma liga encontrada na literatura [30].

Figura 4. 21 – Comparação entre microestruturas das ligas NiCrAlC. (a) A15; (b) A15 com elétrons retroespalhados. Ataque químico: reagente de kalling, e (c) Liga NICRALC 5.2 no estado bruto de fundição (BF). Imagens em MEV com elétrons retroespalhados. Ataque químico Marble.

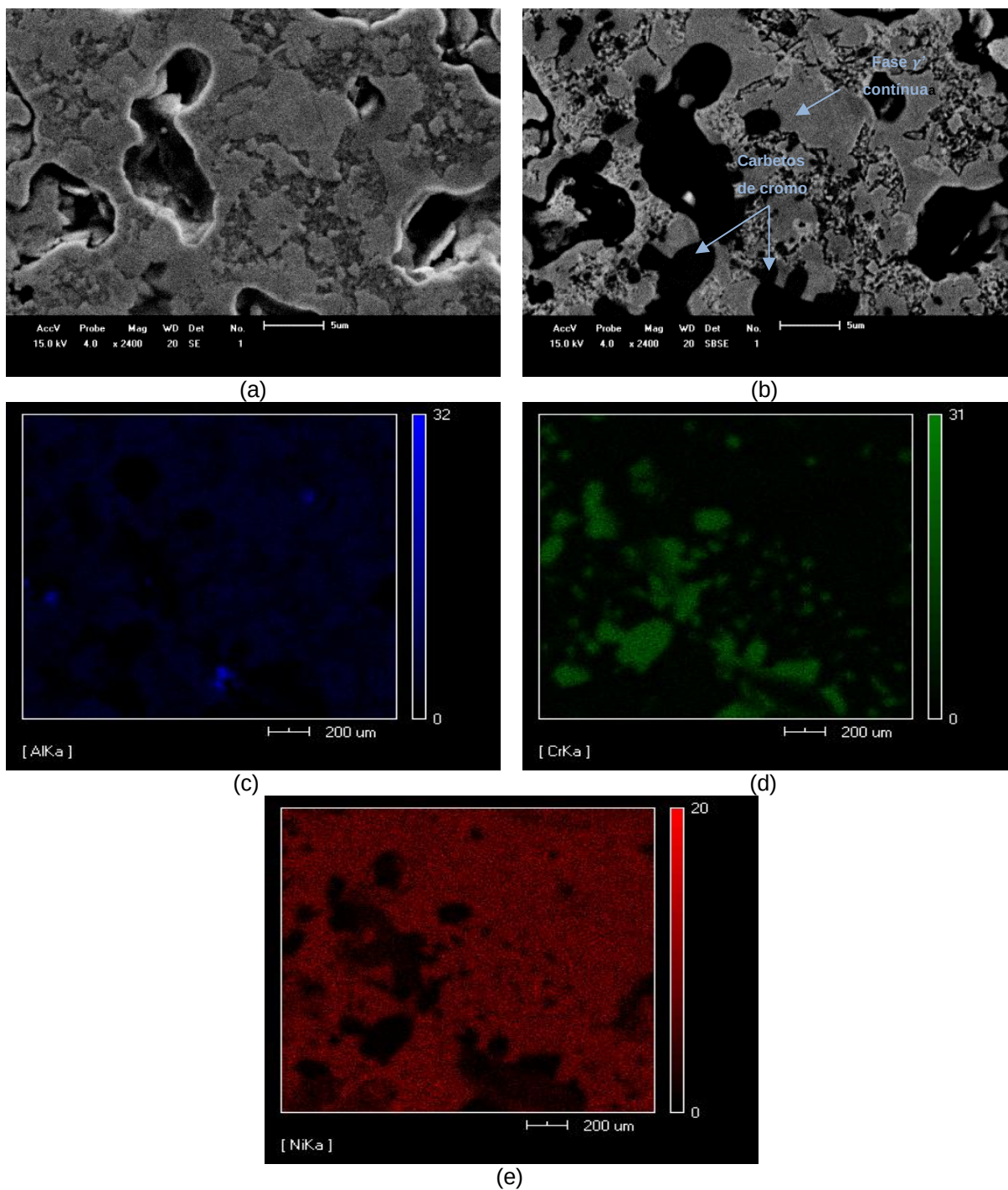


Fonte: SILVA, Wanderson S. [30]

Pode-se notar pela Figura 4. 21 (b) com imagem por elétrons retroespalhados, que existem porções contínuas de γ' em volta dos carbetos, o que fica mais evidenciado pelo mapeamento por dispersão de raios-x mostrado na Figura 4. 22. Essa microestrutura característica é citada no trabalho de Silva [30], onde aparecem halos de γ' em torno dos carbetos de cromo em uma liga NiCrAlC [Figura 4. 21(c)]. Existe uma diferença entre essas microestruturas no que se refere à reação que gerou a porção contínua de γ' . Na liga NiCrAlC 5.2 do trabalho de Silva [30], existem dois tipos de carbetos de cromo, evidenciados pela diferença de cor entre eles. Desse modo, sugere-se que a reação ocorrida tenha sido: $\gamma + M_7C_3 \rightarrow \gamma' + M_3C_2$, incompleta, o que não parece acontecer na liga NiCrAlC A15, onde

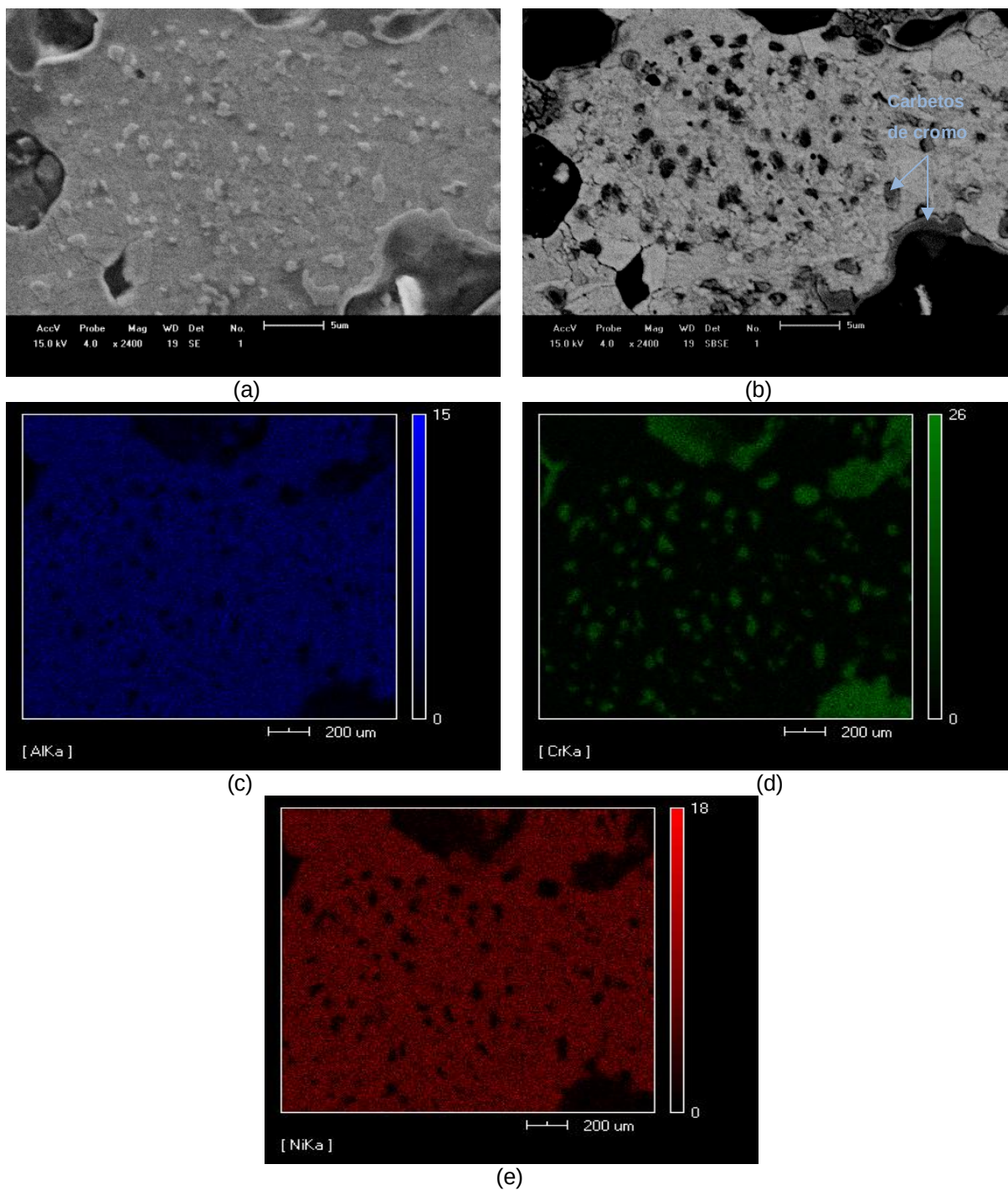
aparentemente existe apenas um tipo de carbeto, e a rota de processamento é totalmente diferente. Fica difícil estabelecer uma possível reação ocorrida, devido ao não conhecimento dos tipos de carbeto formados.

Figura 4. 22 – Mapeamento por dispersão de raios x da liga NiCrAlC A15 processada no moinho planetário por 8 h e sinterizada por 2h encapsulada à vácuo com cavaco de titânio. (a) Imagem com elétrons secundários; (b) Imagem com elétrons retroespalhados; (c) Áreas ricas em alumínio; (d) Áreas ricas em cromo; (e) Áreas ricas em níquel. Ataque químico: reagente de Kalling.



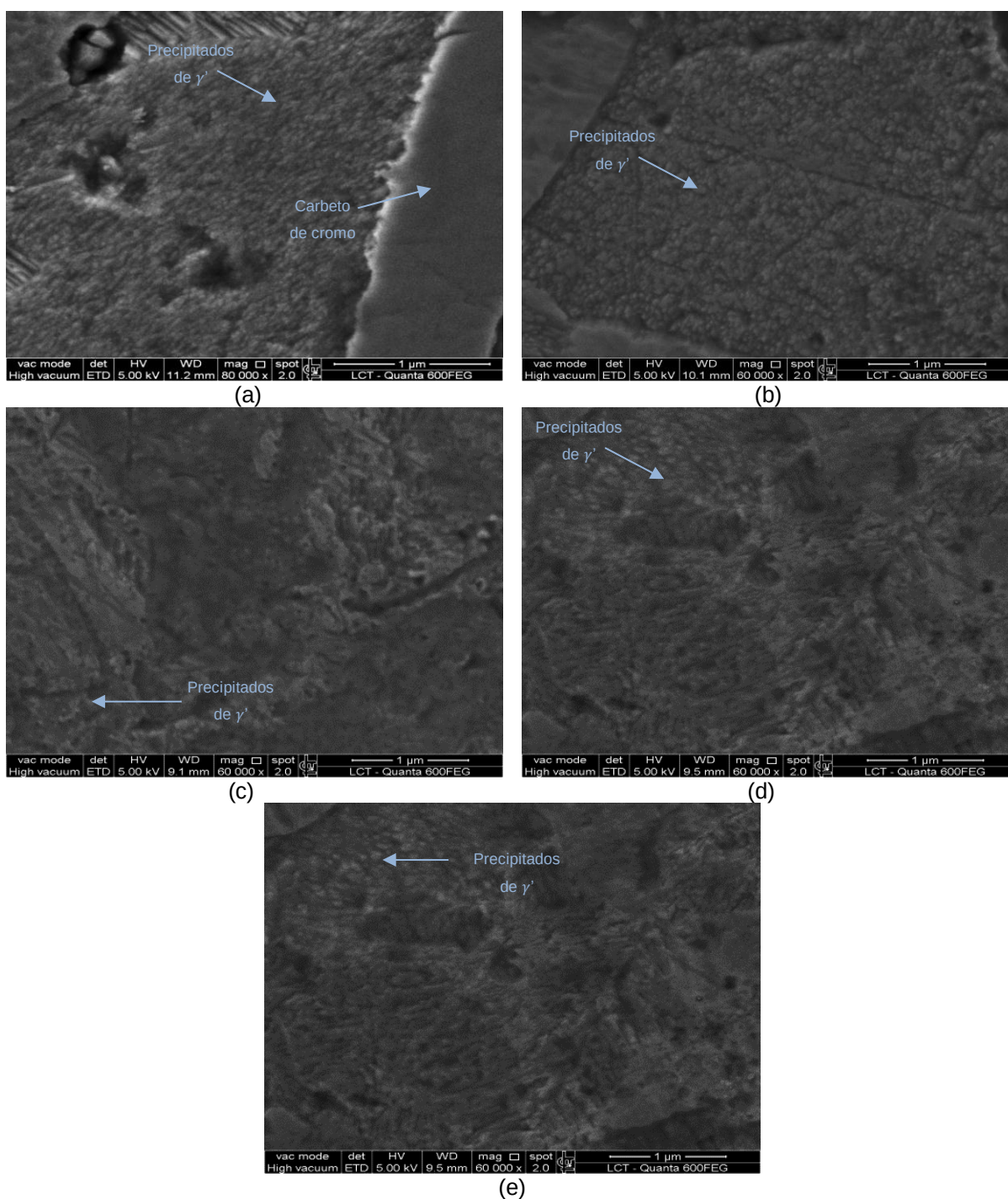
A Figura 4. 23 mostra o mapeamento por dispersão de raios x da mesma liga NiCrAlC A15, confirmando a formação de carbeto de cromo ao redor dos poros mencionada e justificada na seção 4.2.

Figura 4. 23 – Mapeamento por dispersão de raios x da liga NiCrAlC A15 com detalhes da formação de carbeto de cromo ao redor dos poros. (a) Imagem com elétrons secundários; (b) Imagem com elétrons retroespalhados; (c) Áreas ricas em alumínio; (d) Áreas ricas em cromo; (e) Áreas ricas em níquel. Ataque químico: reagente de Kalling.



A primeira série de ligas (Ligas A1-A5) foi analisada através de um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FEG), no intuito de com maiores aumentos, conseguir distinguir os precipitados de γ' da fase γ . Com relação às partículas de γ' , já em princípio imaginava-se ser bastante pequenas, já que a liga é processada por moagem de alta energia. A Figura 4. 24 a seguir mostra os precipitados de γ' na matriz γ para as ligas de A1 a A5.

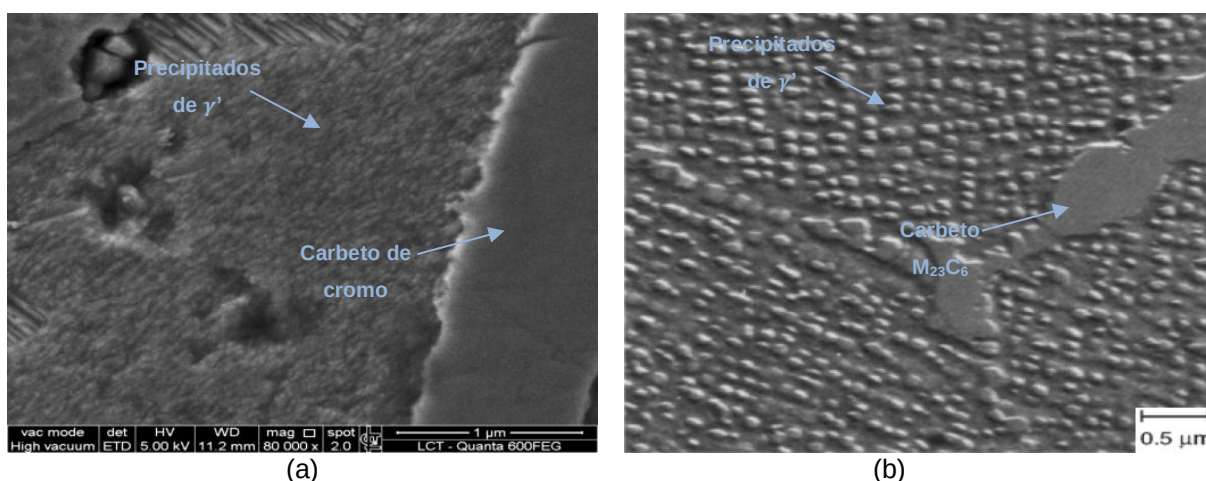
Figura 4. 24 - Aspecto geral dos precipitados de γ' das ligas NiCrAlC (a) A1; (b) A2; (c) A3; (d) A4; e (e) A5, atacadas com reagente de Kalling



Como sugerido na Figura 4. 24, a fase γ' ordenada consiste de pequenos precipitados, da ordem de nanômetros. Estes são distribuídos uniformemente, e em grande proporção, o que aumenta a sua efetividade no aumento da resistência mecânica (aumento da tensão de escoamento, dureza e resistência à fluência). Segundo Miller [21], o aumento de resistência acontece geralmente com frações de γ' acima de 70%.

A Figura 4. 25 mostra uma comparação entre a microestrutura da liga NiCrAlC A1 processada no moinho planetário e uma microestrutura típica de uma superliga à base de níquel com precipitados de γ' [48].

Figura 4. 25 – Comparação entre microestruturas. (a) Liga NiCrAlC A1, processada por 8h em moinho planetário e sinterizada por 2h encapsulada à vácuo com cavaco de titânio. Imagem em FEG. Ataque químico: Reagente de Kalling. (b) Liga Inconel X-750 solubilizada por 2h à 1150°C e envelhecida por 24h à 845°C, e posteriormente por 24h à 705°C. Precipitados finos de γ' e carbeto $M_{23}C_6$ no contorno de grão. Imagem em MEV. Ataque químico: Glicerégia.



Fonte: (b) VANDER VOORT, G. F. [48]

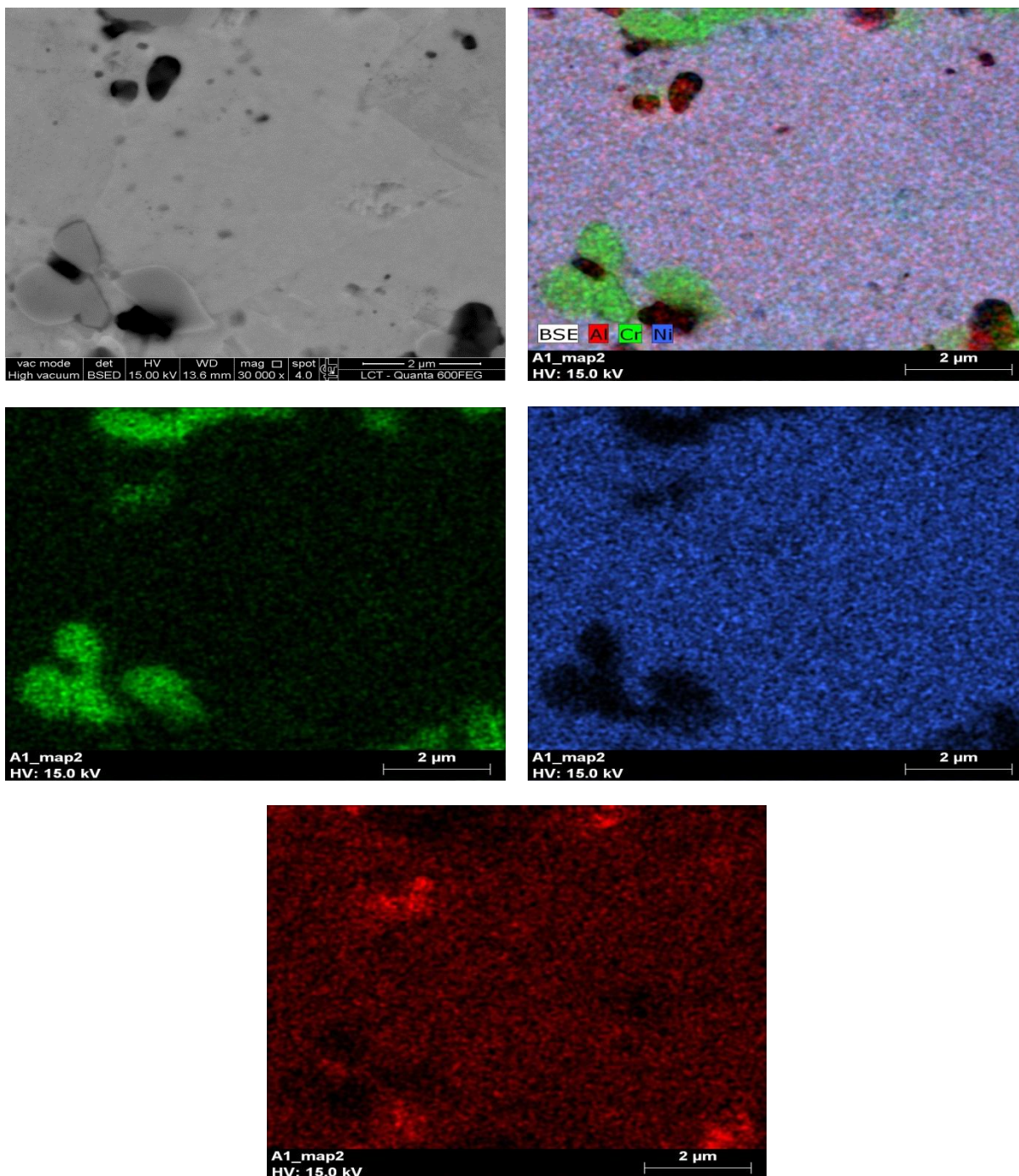
Pela análise das microestruturas, observa-se que os precipitados de γ' da liga A1, processada por moagem de alta energia [Figura 4. 25 (a)], são muito mais finos que os da liga Inconel X-750 [Figura 4. 25 (b)] após solubilização e envelhecimento, tratamentos que têm por objetivo conseguir precipitados mais finos e uniformemente dispersos.

Convém ressaltar que na liga A1, boa parte dos precipitados de γ' possuem um tamanho que está compreendido dentro de uma faixa de 10 a 50nm, intervalo este em que se obtém os melhores resultados em termos de resistência mecânica [48].

As imagens da Figura 4. 26 mostram o mapeamento por dispersão de raios x da liga NiCrAlC A1 processada no moinho planetário. Os resultados apresentados

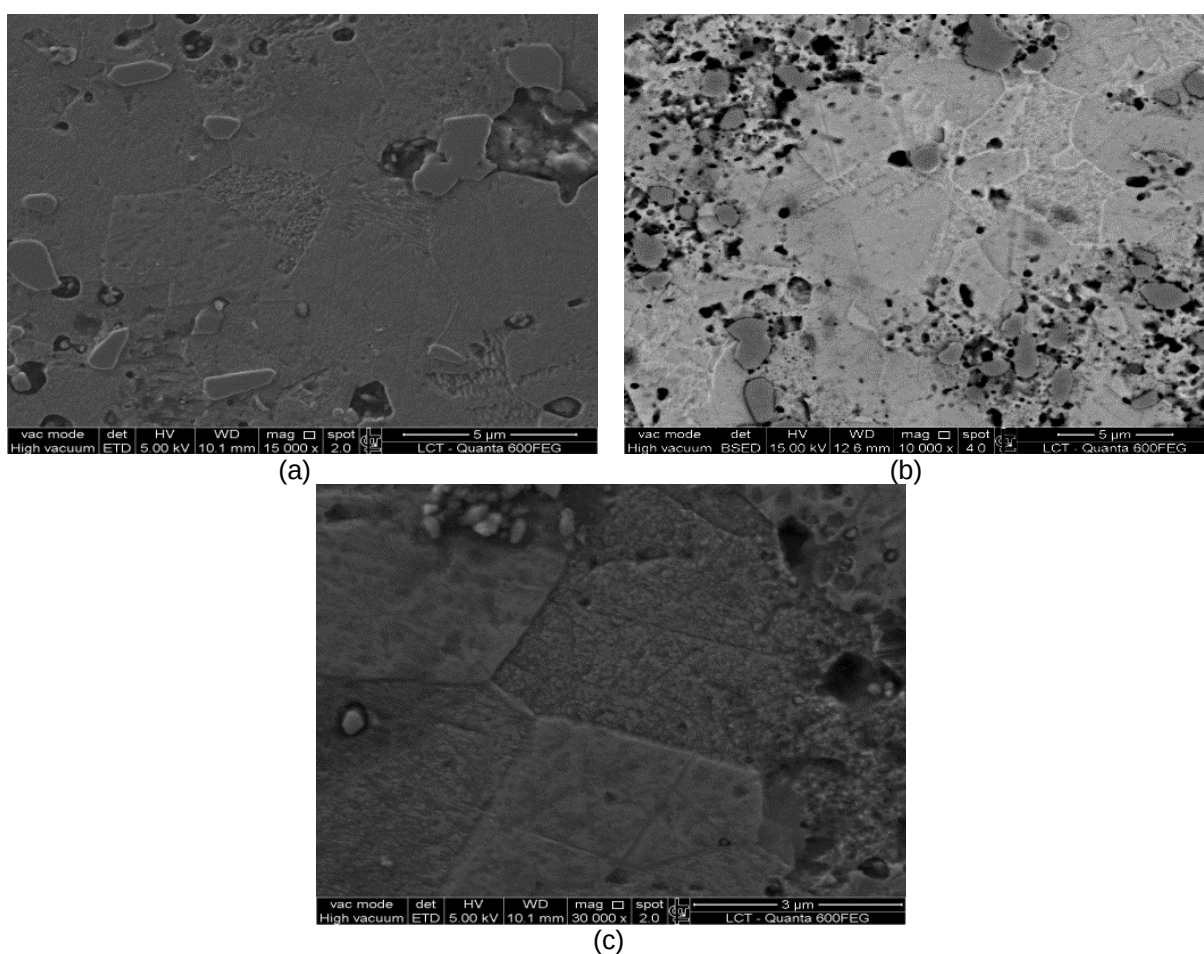
no mapeamento corroboram as colocações feitas anteriormente à respeito dos precipitados serem da fase γ' , visto que o mapeamento foi realizado em um aumento bem maior que os demais (30000x), indicando os carbeto de cromo (em verde), onde este elemento está mais concentrado, e a matriz composta por níquel e alumínio. As menores concentrações de cromo na matriz aparentam ser devido à difusão do cromo para dentro do reticulado do níquel, formando solução sólida.

Figura 4. 26 – Mapeamento por dispersão de raios x da liga NiCrAlC A1, processada no moinho planetário. Em verde: cromo; em azul: níquel; em vermelho: alumínio.



A Figura 4. 27 sugere que ambas as ligas da primeira série possuem tamanhos de grãos muito pequenos, o que geralmente aumenta a resistência mecânica, e que será evidenciado posteriormente com os valores de dureza apresentados para essas ligas. Nota-se que a porosidade mais fina está localizada em maior quantidade nos contornos de grão, o que é mais favorável energeticamente para a ocorrência da densificação da liga, indicando que estas ligas chegaram ao estágio final da sinterização [54].

Figura 4. 27 – Imagens em FEG da microestrutura com ênfase nos contornos de grão das ligas NiCrAlC. (a) A1; (b) e (c) A2. Ataque químico: reagente de Kalling.



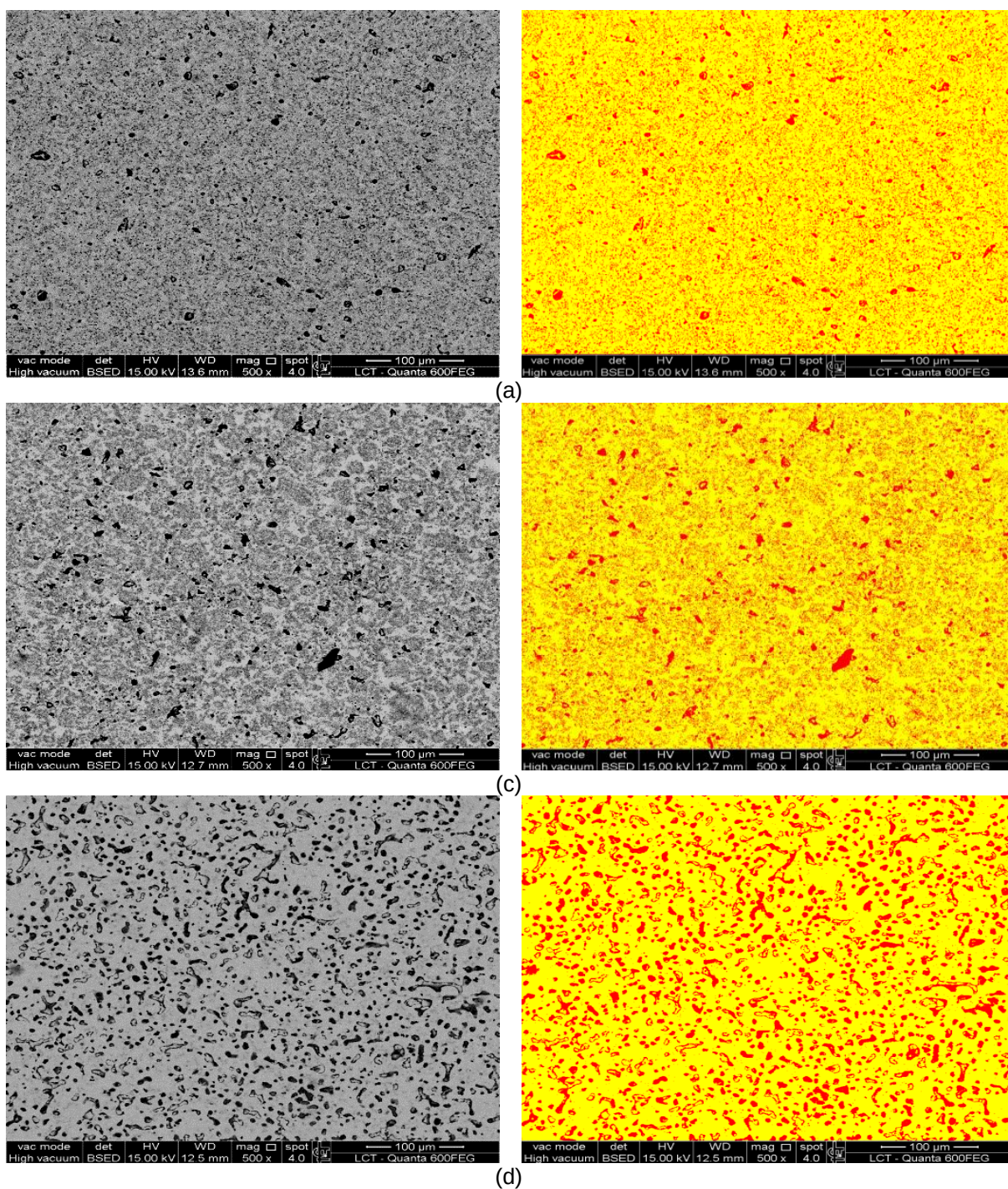
4.4 Porosidade

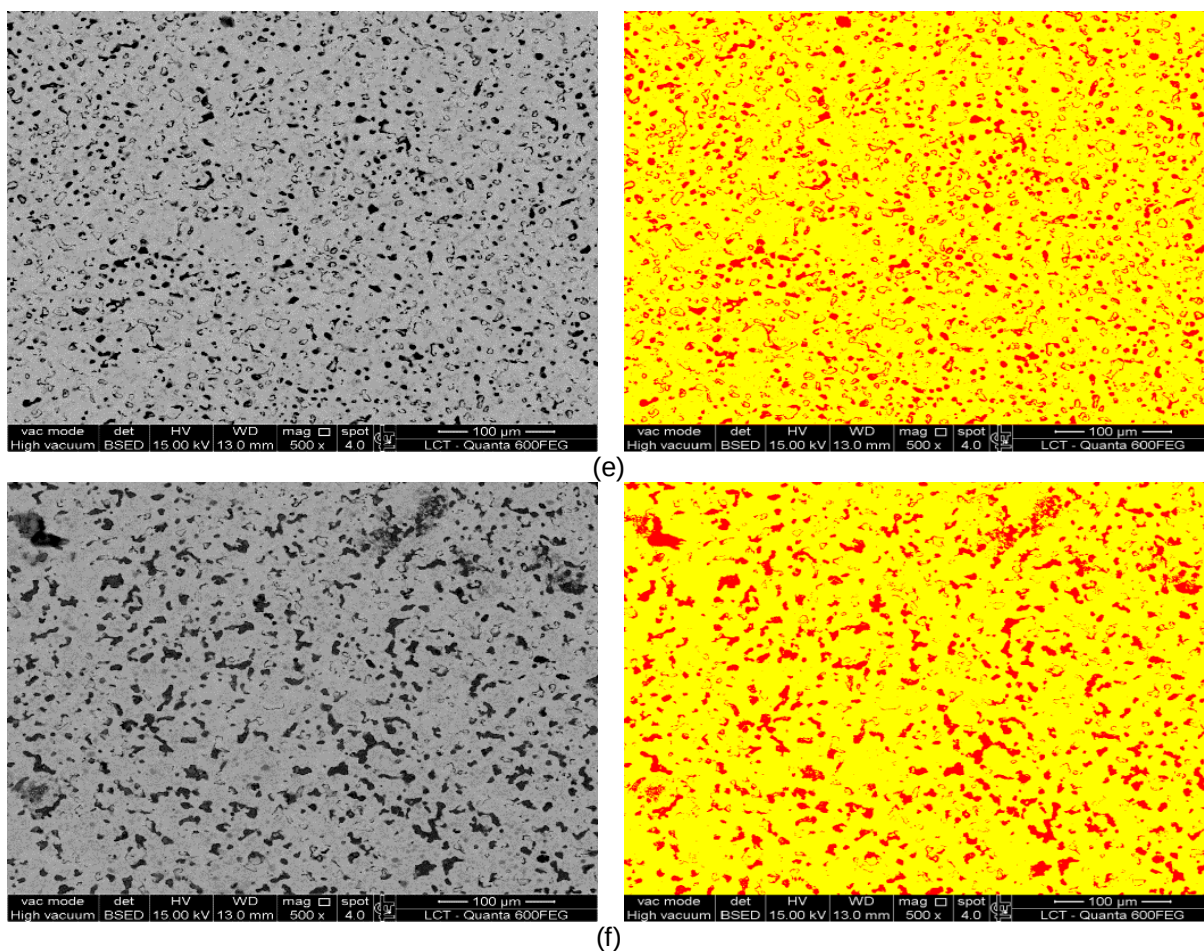
As ligas NiCrAlC obtidas neste trabalho apresentam uma porosidade que é inerente ao processo de moagem de alta energia, devido à alta reatividade do pó produzido, que é de tamanho muito pequeno. Isto implica em um aumento da área de superfície e consequentemente a energia superficial, o que leva à reação do pó com o oxigênio presente na atmosfera, fazendo com que este fique aprisionado dentro da estrutura após a compactação.

Foram utilizados dois métodos para quantificar essa porosidade: estereologia quantitativa automática, utilizando-se o programa Image-Pro Plus versão 4.5 e o procedimento de contagem de pontos manual descrito pela norma ASTM E 562-02 [50]. As ligas da primeira série foram somente analisadas pela estereologia quantitativa automática, considerando que as ligas A1 e A2 possuem porosidade muito fina e as porosidades das demais ligas são um pouco mais grosseiras, mas mesmo assim as imagens não possibilitaram uma contagem de poros de modo preciso através de uma grade de pontos. As imagens utilizadas para as respectivas análises da primeira série de ligas foram as de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo, que se mostraram mais confiáveis, pelo melhor nível de contraste apresentado. A magnificação escolhida para análise foi a de 500x, por apresentar uma visão mais global e real da porosidade das ligas.

A Figura 4. 28 a seguir mostra as imagens das ligas A1, A2, A3, A4 e A5 e as respectivas projeções geradas pelo programa para efeito de cálculo da porosidade.

Figura 4. 28 - Microestruturas em FEG das Ligas NiCrAlC e suas respectivas projeções feitas para quantificação da porosidade . (a) A1; (b) A2; (c) A3; (d) A4 e (e) A5. Ataque químico: reagente de Kalling.





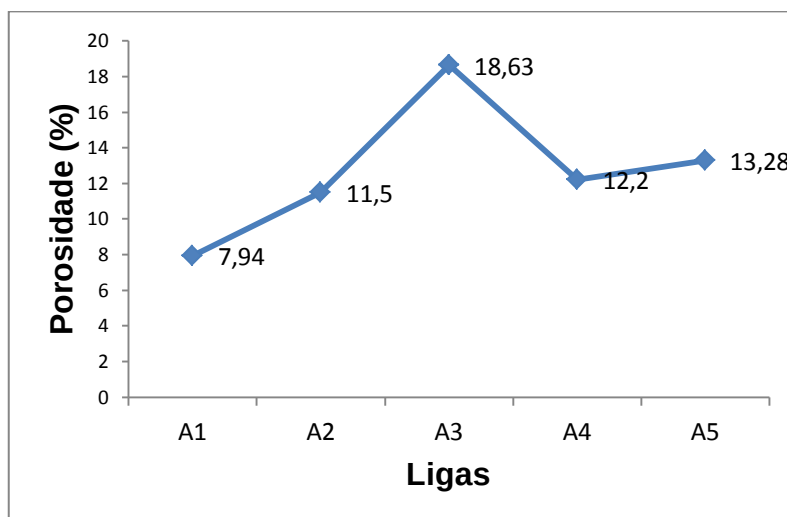
Pode-se perceber pela análise da Figura 4. 28, que a forma da porosidade muda a partir da liga A3, constituindo-se em uma porosidade interligada. O gráfico da Figura 4. 29 mostra os valores de porosidade obtidos através dos cálculos efetuados pelo programa, considerando as imagens da Figura 4. 28.

Pelos valores demonstrados para essa primeira série de ligas, pode-se associar o aumento da porosidade com o aumento do teor de carbono, exceto para o pico apresentado na liga A3. Isto pode estar associado ao maior consumo de cromo para a formação de carbeto. Parte dos átomos de cromo pode entrar em solução sólida na matriz durante a moagem, e segundo as análises de difração de raios x, não chegou a ocorrer a formação de carbeto de cromo durante a moagem. Devido à grande introdução de defeitos e redução do tamanho de partícula durante a moagem, o pó possui uma alta reatividade, podendo ser formado um volume significativo de óxido de cromo posteriormente após contato com o ar atmosférico, fazendo com que estes óxidos fiquem aprisionados na estrutura compactada. No trabalho de XING et al. [55], em sua obtenção de carbeto de cromo com estrutura

porosa, a explicação da formação dos poros segue da seguinte forma: quando ocorre o aumento de temperatura no processo de sinterização, o óxido de cromo formado devido à alta reatividade do pó, reage com o carbono, formando o carbeto de cromo. Isto faz com que ocorra redução no volume e o gás O_2 é aprisionado na estrutura, formando o poro. Uma controvérsia em relação a este ponto é que no presente trabalho, as ligas possuem alumínio, que termodinamicamente tem maior facilidade de reduzir o óxido de cromo que o carbono, mas que devido ao processamento por moagem de alta energia, em condições fora do equilíbrio, as reações possam ter ocorrido de outra forma. Além disso, pela ocorrência da formação do composto Ni_3Al durante a moagem, não sobra uma quantidade suficiente de alumínio para redução do óxido de cromo, podendo ser o carbono um redutor significativo.

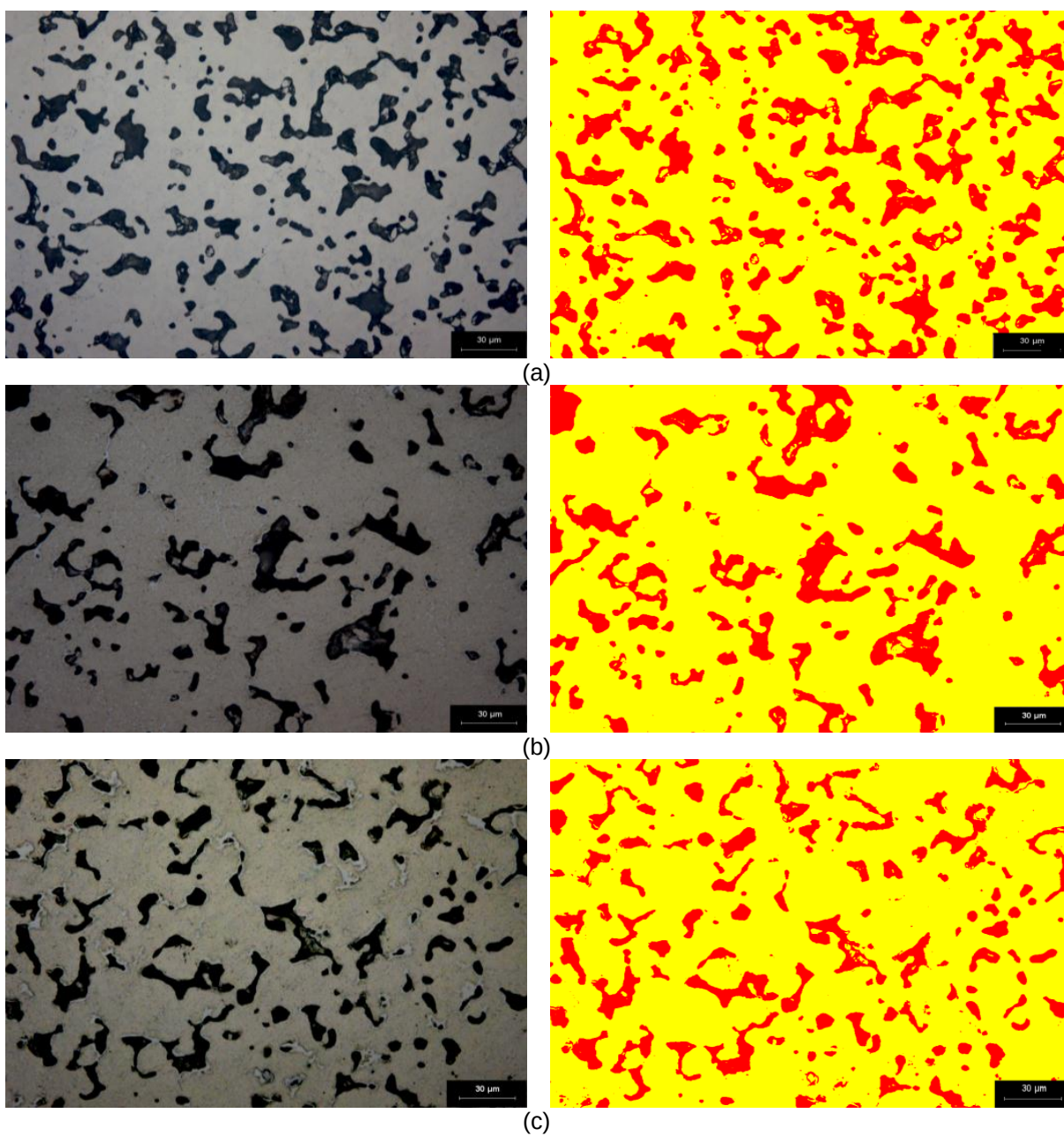
Quanto ao pico de porosidade apresentado pela liga A3, outros fenômenos podem ter ocorrido, no que se refere à distribuição dos componentes durante a moagem, levando à ocorrência de reações diferentes. Além disso, existe o fato de que a diferença de porosidade não é tão significativa nas ligas estudadas neste trabalho, também podendo ter algumas alterações em regiões diferentes da amostra.

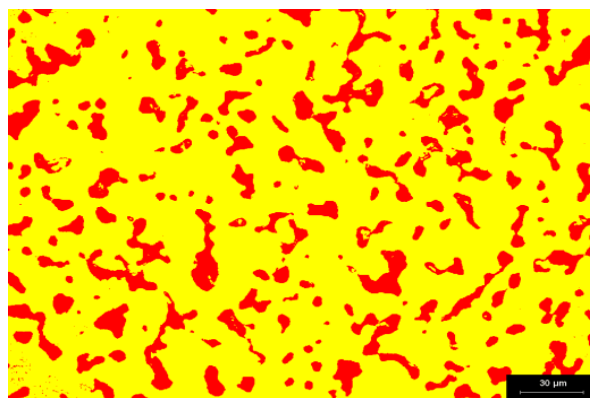
Figura 4. 29 - Variação da porosidade da primeira série das ligas NiCrAlC.



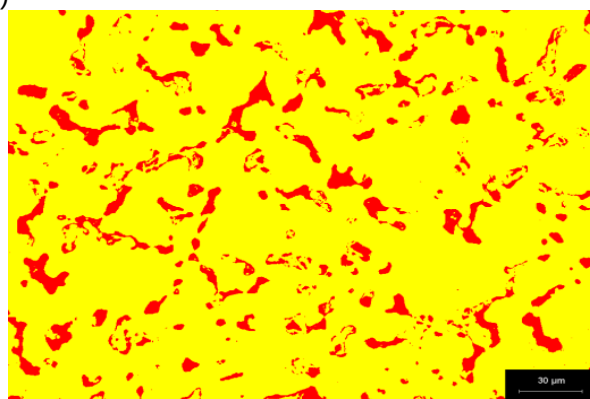
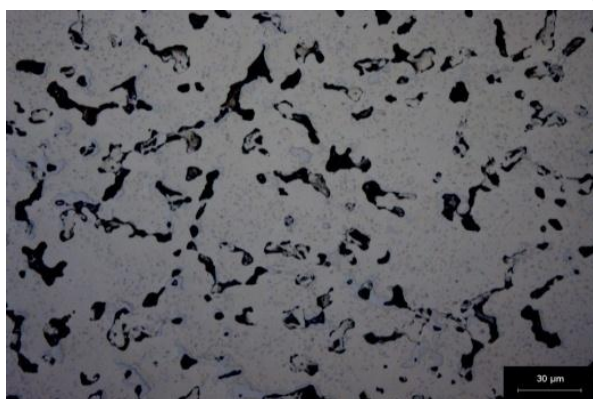
A Figura 4. 30 e a Figura 4. 31 mostram as imagens da segunda série das ligas NiCrAlC para fins de cálculo da porosidade pela estereologia quantitativa automática e pela norma ASTM E 562-02, respectivamente. A Figura 4. 32 mostra a comparação entre esses valores de porosidade calculados.

Figura 4. 30 - Microestruturas das Ligas NiCrAlCe suas respectivas projeções feitas para quantificação da porosidade. (a) A6; (b) A7; (c) A8; (d) A9 e (e) A10. Microscopia ótica.





(d)



(e)

Figura 4. 31 - Imagens das Ligas NiCrAlC, com as respectivas grades de pontos utilizadas para calcular a porosidade pela norma ASTM E 562-02. (a) A6, (b) A7, (c) A8, (d) A9 e (e) A10. Microscopia ótica.

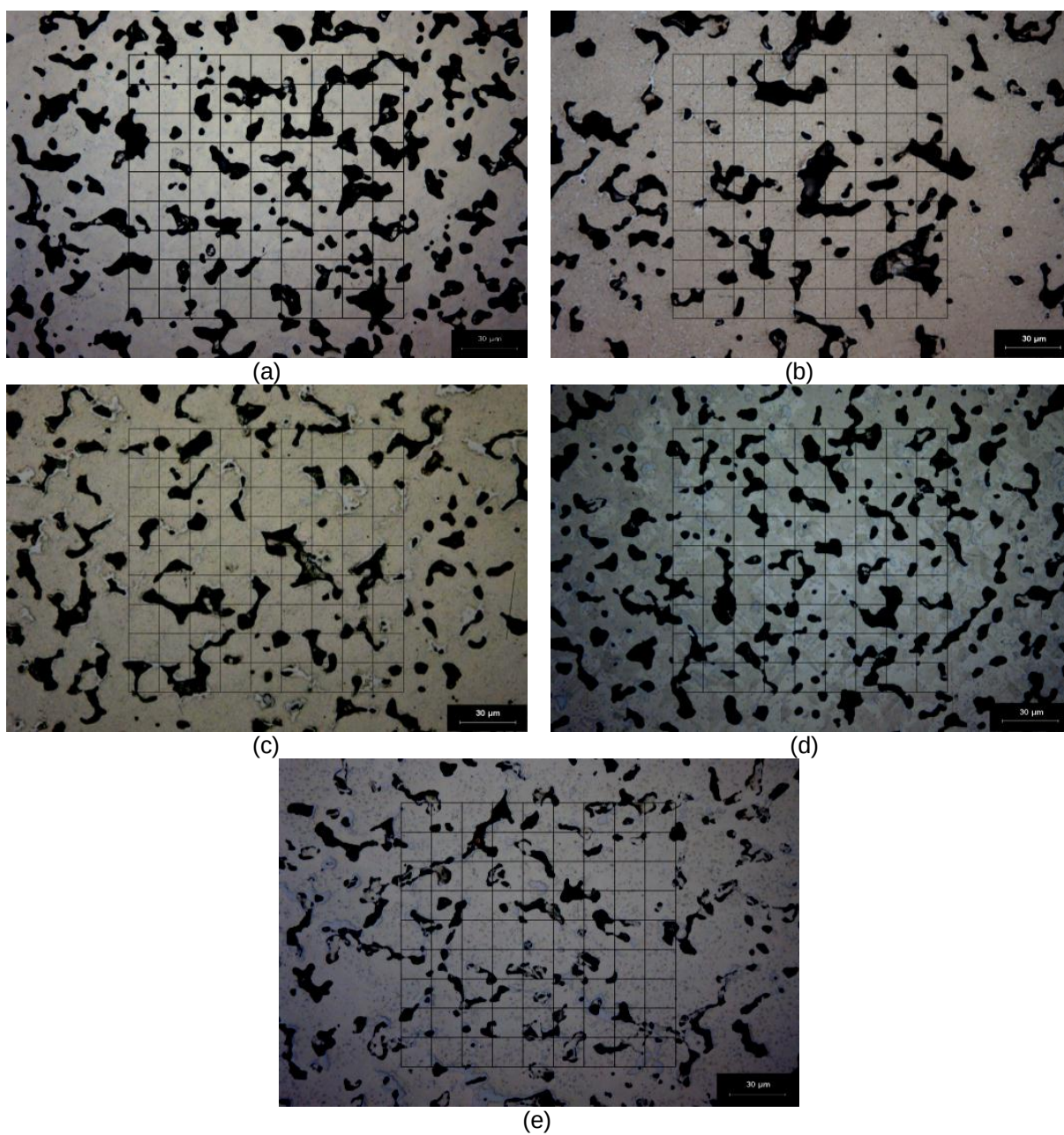
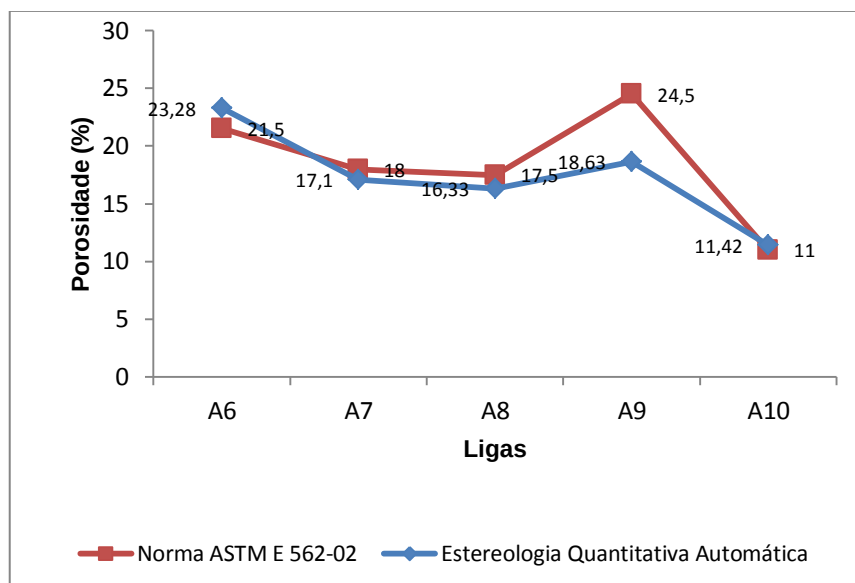


Figura 4. 32 - Comparação entre a porosidade calculada por estereologia quantitativa automática e pela norma ASTM E 562-02 da segunda série das ligas NiCrAlC.

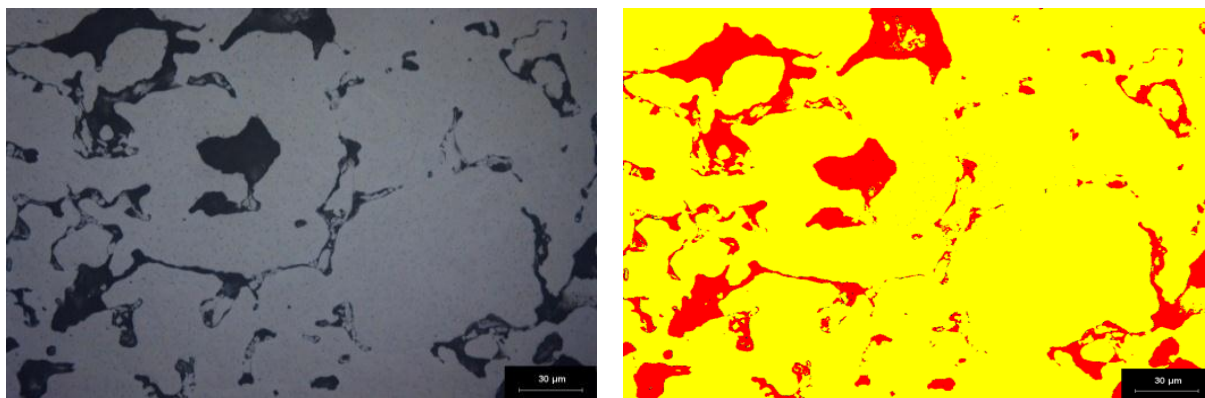


No caso da segunda série das ligas NiCrAlC, a curva de porosidade não apresenta nenhuma tendência em relação à quantidade de carbono presente na liga. Uma possível explicação está no aumento da quantidade de alumínio, e uma diminuição na quantidade de cromo, em relação às ligas da primeira série. Com o aumento do teor de um componente dúctil (no caso o alumínio), a efetividade da moagem tende a diminuir, devido a um aumento nos efeitos de soldagem a frio. Além disso, com a diminuição do teor de cromo, a tendência é reduzir a formação de carbeto, consequentemente diminuindo a dependência da porosidade em relação a este fenômeno. Sendo assim, a porosidade parece estar mais relacionada com o maior teor de alumínio, que forma óxidos facilmente e aprisionar oxigênio na estrutura.

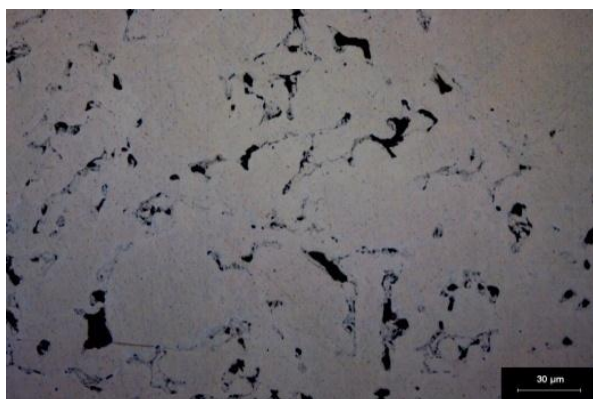
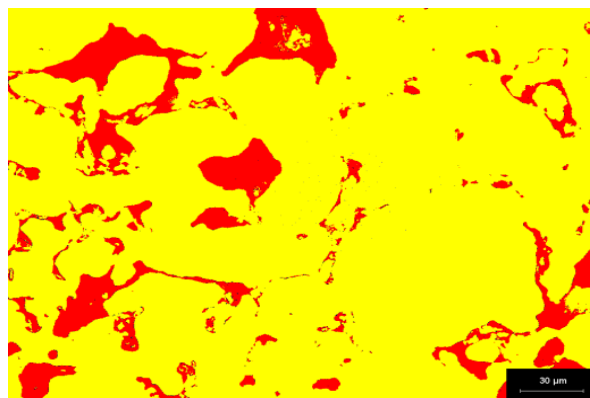
A Figura 4. 35 exibe a diferença entre os valores de porosidade calculados para a terceira série das ligas NiCrAlC. Estes cálculos são baseados nas imagens da Figura 4. 33 (estereologia quantitativa automática) e da Figura 4. 34 (norma ASTM E 562-02). As diferenças de porosidade entre as amostras, assim como nas ligas da primeira série, podem ter origem no aumento do teor de carbono, e consequente consumo de cromo na formação de carbeto. A exceção para esta tendência são as ligas A11 e A12, que apresentaram porosidades maiores que a liga A13 e A14, só menores que da liga A15 (a com maior teor de carbono). A explicação para este fato se encontra na morfologia dos pós apresentados na Figura 4. 13. As

ligas A11 e A12 apresentaram um tamanho de pó muito grosseiro em relação às outras ligas. Essa morfologia de pó afetou a microestrutura, exibindo uma estrutura de poros mais grosseira, devido ao fato de que a amostra não conseguiu chegar ao estágio final da sinterização.

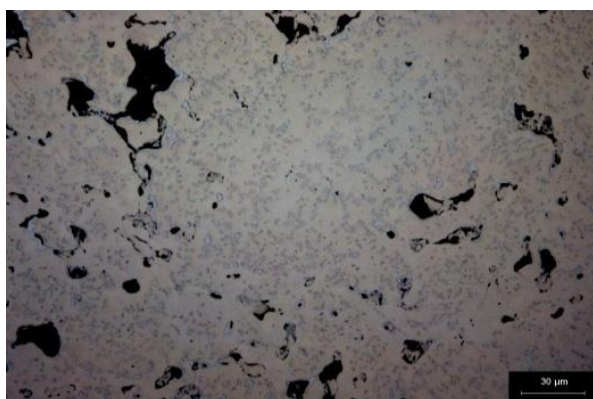
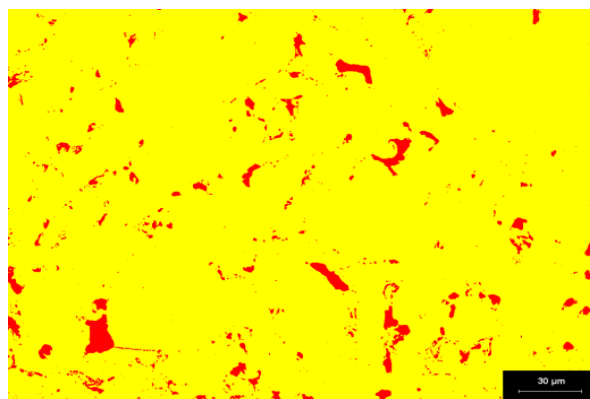
Figura 4. 33 - Microestruturas das Ligas NiCrAlC e suas respectivas projeções feitas para quantificação da porosidade. (a) A11; (b) A12; (c) A13; (d) A14 e (e) A15. Microscopia ótica



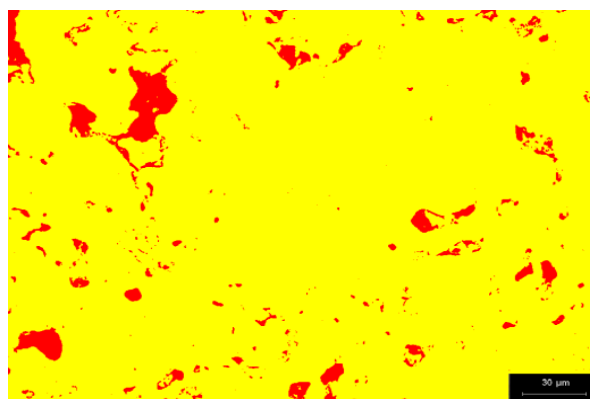
(a)

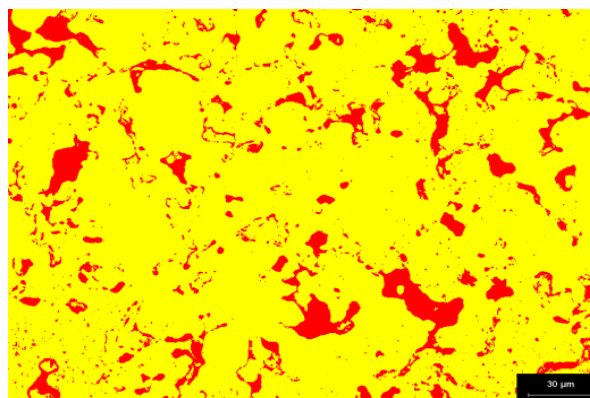
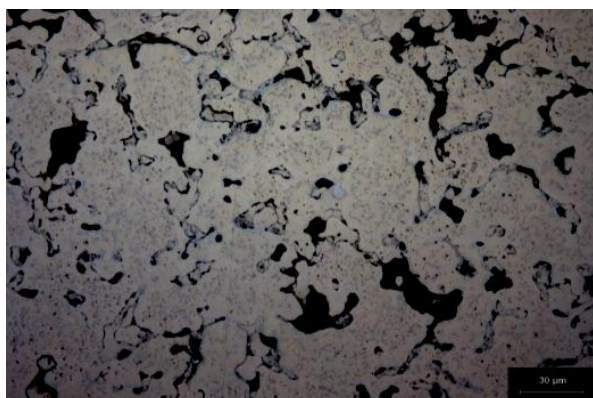


(b)

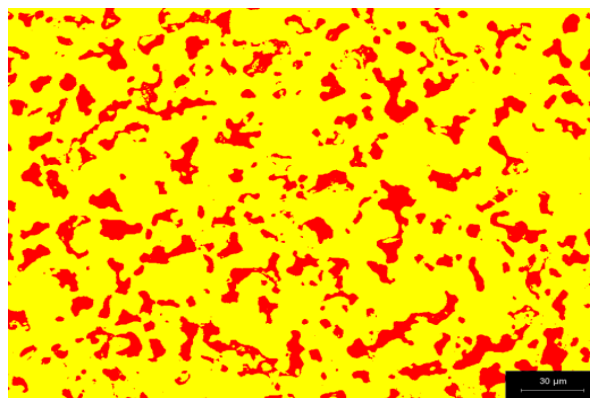


(c)





(d)



(e)

Figura 4. 34 - Microestruturas das Ligas NiCrAlC, com as respectivas grades de pontos utilizadas para calcular a porosidade pela norma ASTM E 562-02. (a) 11, (b) A12, (c) A13, (d) A14 e (e) A15. Microscopia ótica.

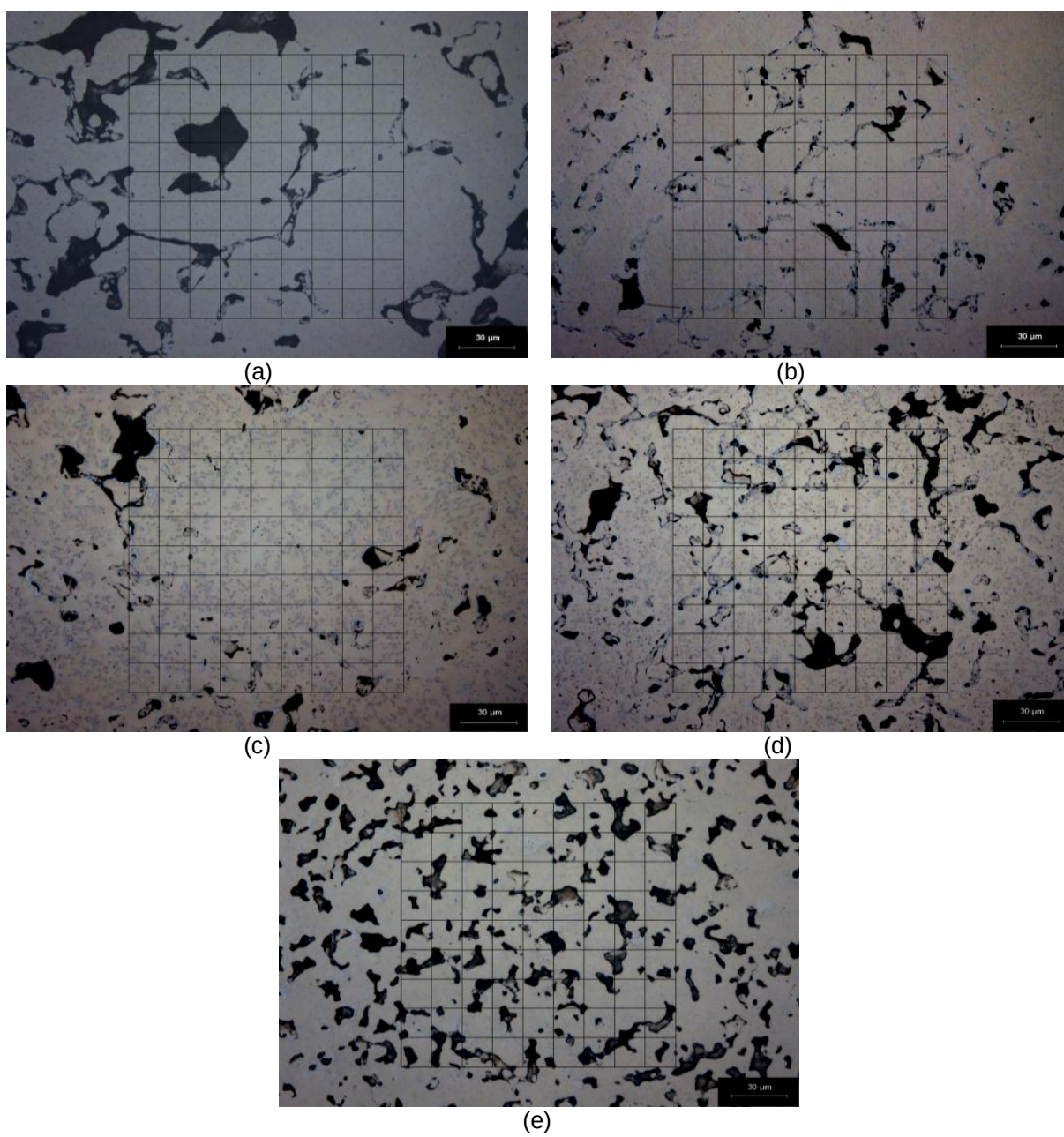
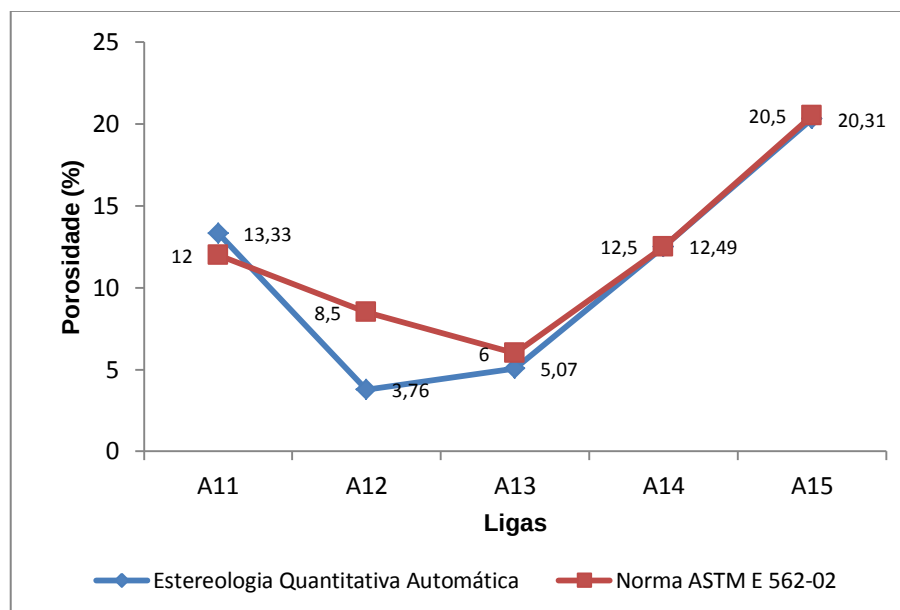


Figura 4. 35 - Comparação entre a porosidade calculada por estereologia quantitativa automática e pela norma ASTM E 562-02 da terceira série das ligas NiCrAlC.



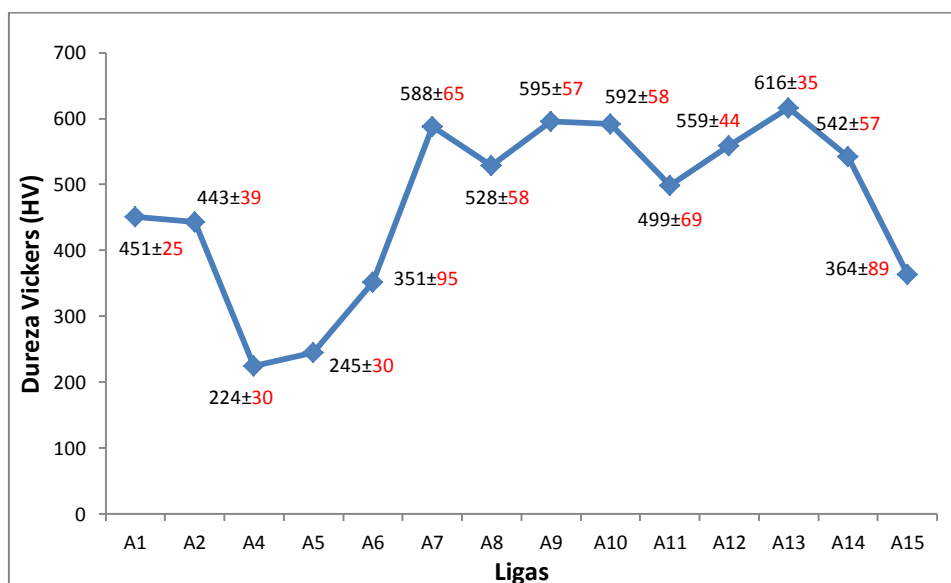
É importante ressaltar que os valores de porosidade calculados pelos dois métodos utilizados neste trabalho não apresentaram diferenças significativas.

Considerando as discussões feitas anteriormente nesta seção, faz-se necessário comentar que a porosidade apresentada pelas ligas produzidas para este trabalho podem ser minimizadas por otimizações no processo, como prensagem isostática à quente e sinterização sob pressão. Um exemplo é o trabalho de KRASNOWSKI et al. [56], em que o intermetálico Ni_3Al produzido por moagem de alta energia, e subsequentemente prensado à quente é sinterizado à uma pressão de 7,7 GPa., obtendo uma porosidade quase inexistente e durezas em torno de 980HV.

4.5 Dureza Vickers

Os testes de dureza Vickers por microidentação das Ligas NiCrAlC foram realizados segundo a norma ASTM E-384-99 [57] e os resultados são apresentados na Figura 4. 36 a seguir:

Figura 4. 36 - Perfil de dureza das ligas NiCrAlC.



A liga NiCrAlC A1 processada no moinho Spex apresentou uma dureza de 417 ± 30 , um pouco menor que a mesma liga A1 moída no planetário.

Os testes de dureza realizados para estas ligas apresentaram um valor muito alto de desvio padrão. Isto se deve ao fato do alto grau de porosidade existente, diminuindo a acuracidade das medidas. Recomenda-se que uma indentação deve ser feita com pelo menos uma distância de um comprimento de pelo menos três indentações de uma borda. Considerando que o poro não deixa de ser uma borda, poucas indentações foram feitas com pelo menos essa distância dos poros. Não foi possível realizar as indentações na liga A3, devido a alta porosidade e distribuição diferenciada de poros.

Nas ligas A1 e A2, apesar de apresentarem porosidades menores que as outras ligas, essa porosidade se apresenta mais fina e menos espaçada, o que dificulta a indentação.

Embora tenha havido obstáculos para a realização dos testes de dureza, pode-se perceber pelos resultados, que estas ligas apresentam uma dureza

significativa quando comparada com as ligas NiCrAlC produzidas por fusão seguidas de tratamento térmico, realizado por Silva et al. [45], que encontrou durezas entre 400 e 500 HV, inclusive em temperaturas elevadas, bem como em outro trabalho do mesmo autor [58], com ligas também produzidas por fusão seguidas de tratamento térmico, apresentando durezas entre 407 e 482 HV. Além disso, as durezas são comparáveis à de um revestimento de compósito de matriz metálica $\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{Ni}_3\text{Al}$ soldado em aço carbono estudada no trabalho de Shangping et al. [59], que foi em torno de 550 HV, e às de outro trabalho de Shangping, em que foi encontrada uma dureza em torno de 520HV para o mesmo tipo de liga, e que se mostraram durezas superiores às encontradas para as ligas Stellite™ estudadas no mesmo trabalho [60].

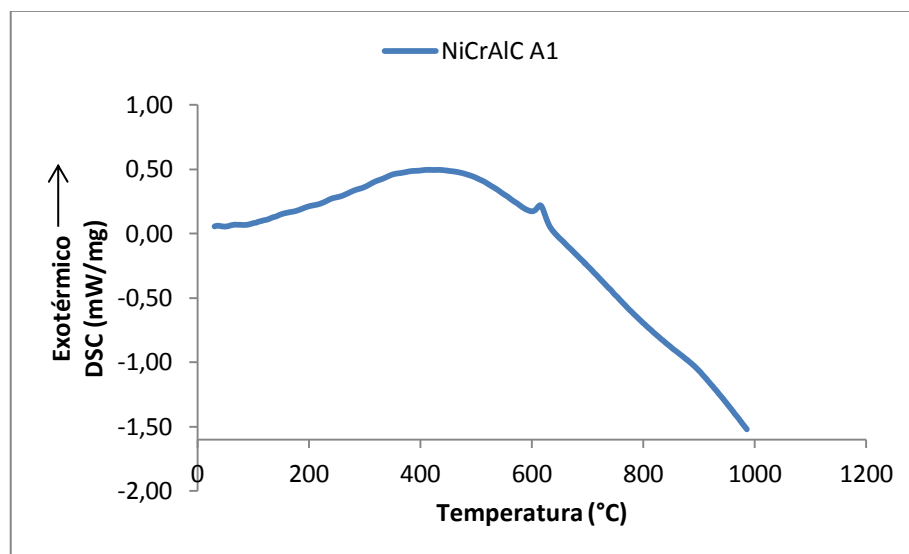
Convém ressaltar que como sugerido por MOURISCO et al. [61] em seu trabalho de obtenção de ligas NiCrAlC por fusão, a dureza destas ligas é devido principalmente à alta resistência mecânica da matriz γ' , sendo que no presente trabalho, não foi possível estabelecer uma correlação consistente entre a dureza e a distribuição/tamanho de carbeto. Por outro lado, no trabalho de Silva et al. [58] encontrou uma forte relação entre o limite de escoamento e a fração de volume de carbeto.

4.6 Análises Térmicas

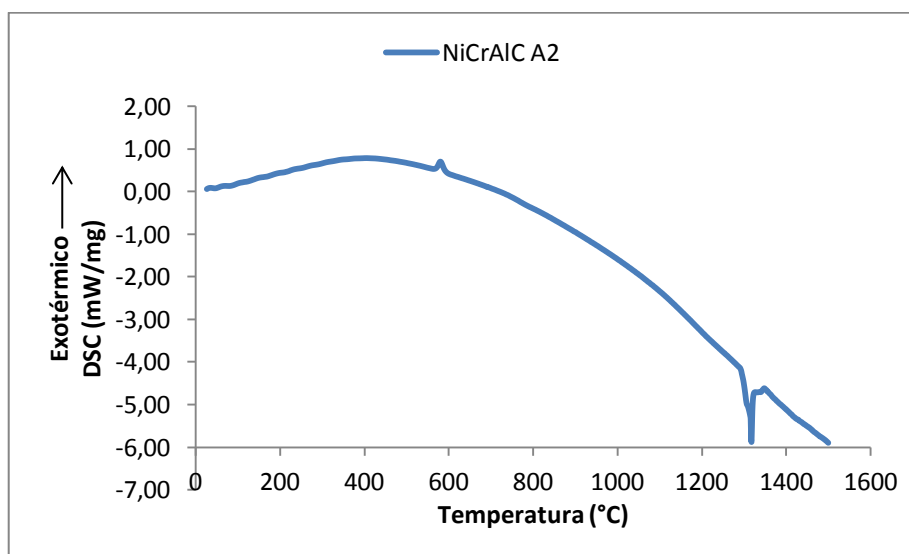
4.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As ligas NiCrAlC A1 e A2 foram analisadas por DSC para observar a ocorrência de possíveis reações endotérmicas e exotérmicas que podem ocorrer durante o aquecimento. A liga A1 apenas foi aquecida até 1000°C, enquanto que a liga A2 foi aquecida até a temperatura de 1500°C. A Figura 4. 37 mostra os gráficos de DSC obtidos para ambas as ligas.

Figura 4. 37 – Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial das ligas NiCrAlC processadas no moinho planetário e sinterizadas por 2h à 1200°C (a) A1 e (b) A2.



(a)



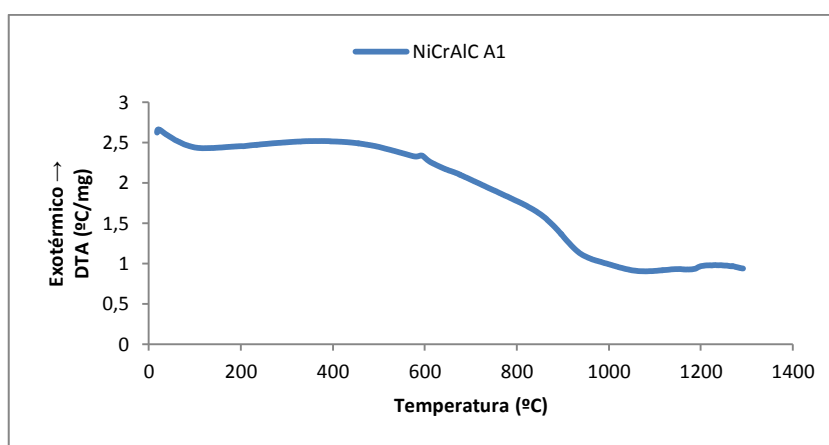
(b)

As referidas análises revelaram que ambas as ligas A1 e A2 apresentaram um pico exotérmico bem definido em torno de 625°C, que parece estar relacionado à temperatura em que ocorre a mudança de uma estrutura desordenada, para uma estrutura do tipo $L1_2$ ordenada da fase γ' . De acordo com Goman'Kov et al. [62], esta temperatura ocorre em torno dos 627°C para uma determinada superliga baseada no sistema Ni-Cr. Na amostra A2, onde o aquecimento ocorreu até 1500°C, apareceu um pico endotérmico perto dos 1350°C, que provavelmente é a temperatura onde ocorre a fusão da amostra.

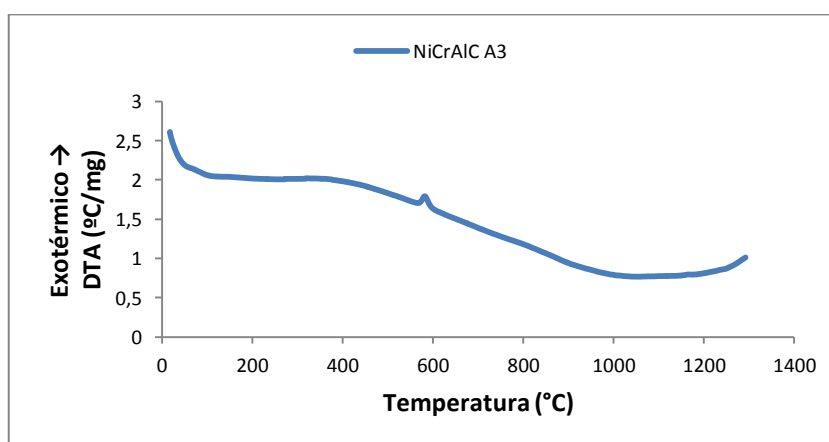
4.6.2 Análise térmica Diferencial (DTA)

As análises térmicas das amostras foram realizadas para se entender melhor o processo de sinterização ocorrido nas mesmas. A Figura 4. 38 mostra as análises térmicas realizadas na primeira série das ligas NiCrAlC. Igualmente a Figura 4. 39 e a Figura 4. 40 exibem os resultados de DTA para a segunda e a terceira série das ligas NiCrAlC, respectivamente.

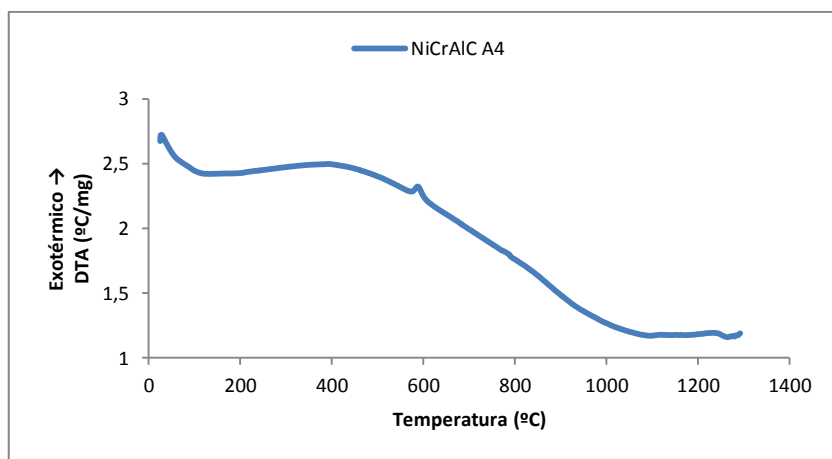
Figura 4. 38 – Análise térmica diferencial da primeira série das ligas NiCrAlC sinterizadas por 2h à 1200°C. (a) A1; (b) A3; (c) A4 e (d) A5.



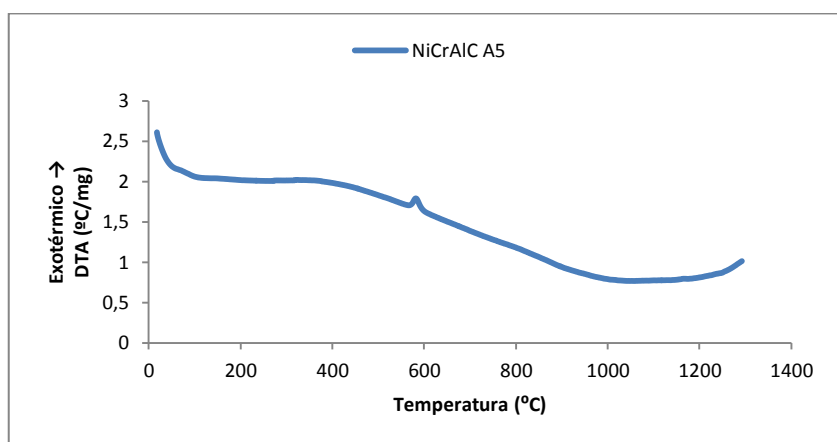
(a)



(b)

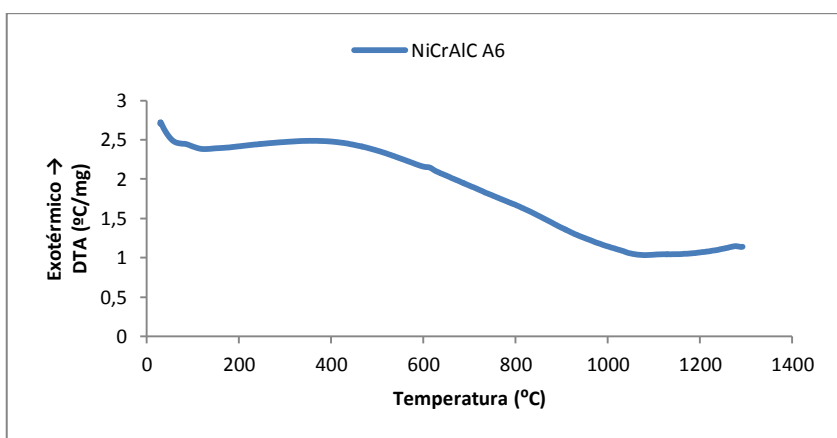


(c)

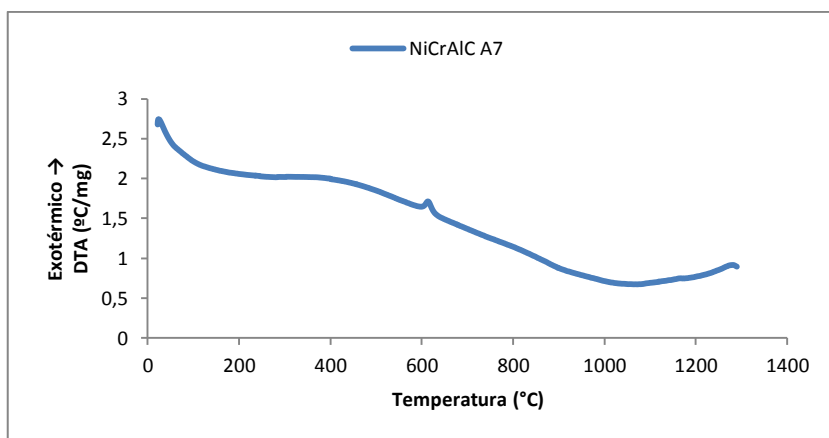


(d)

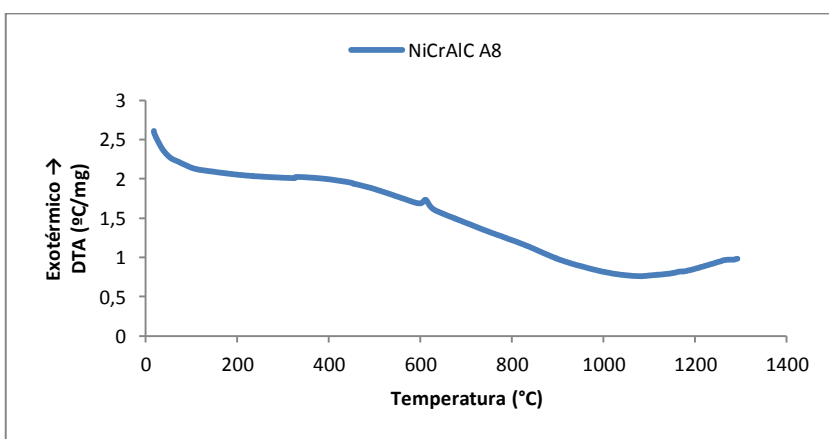
Figura 4. 39 – Análise térmica diferencial das ligas NiCrAlC sinterizadas por 2h à 1200°C . (a) A6; (b) A7; (c) A8; (d) A9 e (e) A10



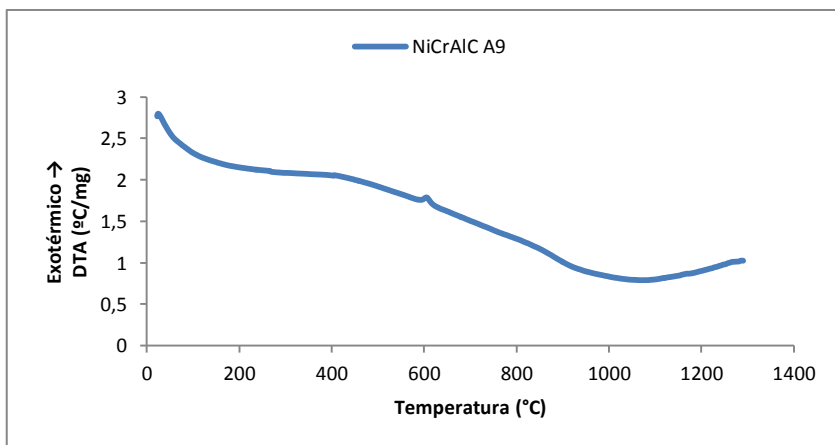
(a)



(b)

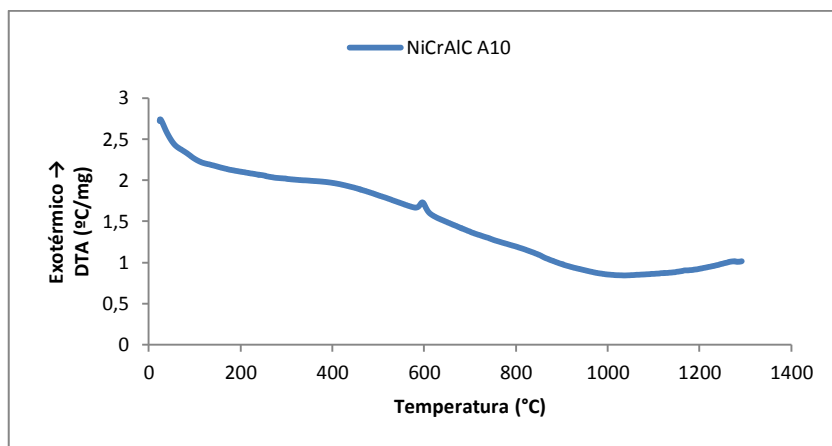


(c)

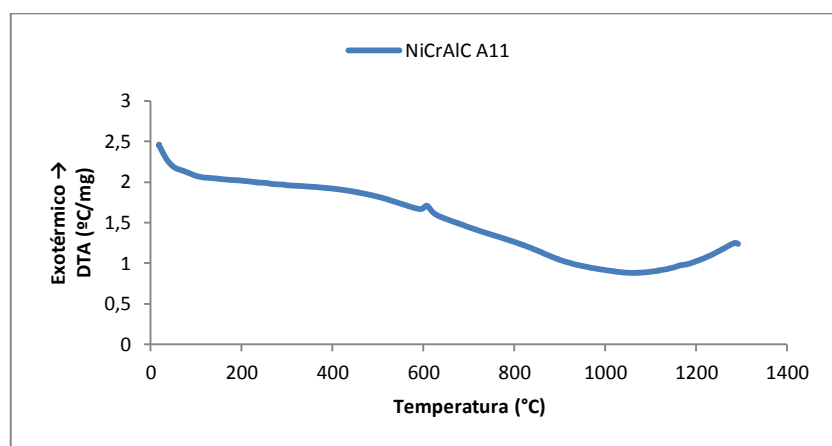


(d)

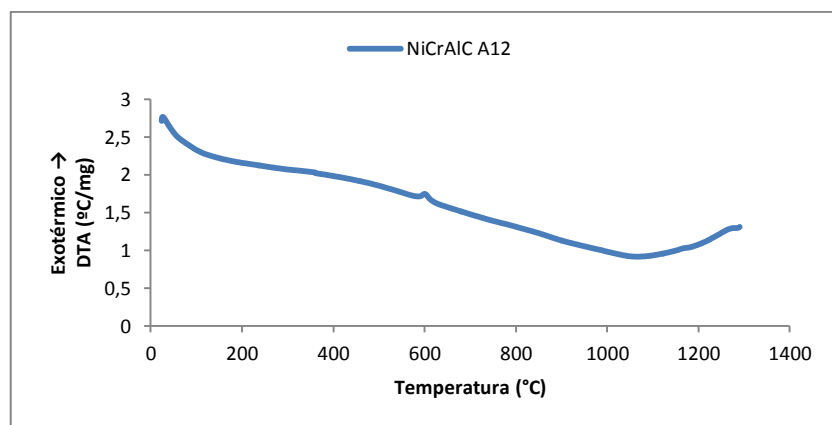
Figura 4. 40 – Análise Térmica Diferencial das NiCrAlC sinterizadas por 2h à 1200°C. (a) A11; (b) A12; (c) A13; (d) A14 e (e) A15.



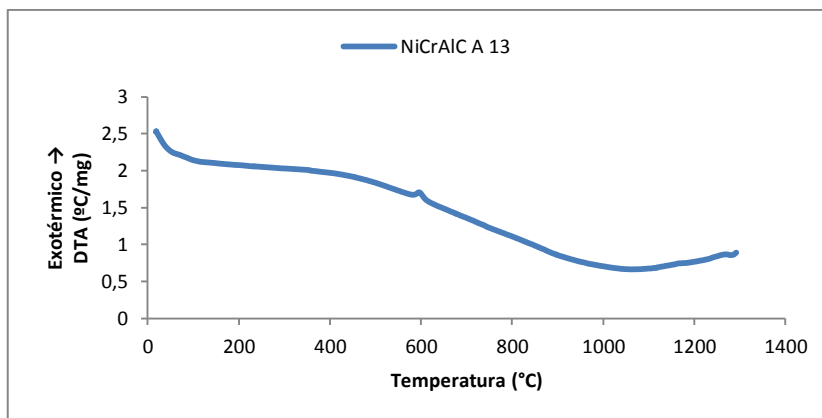
(e)



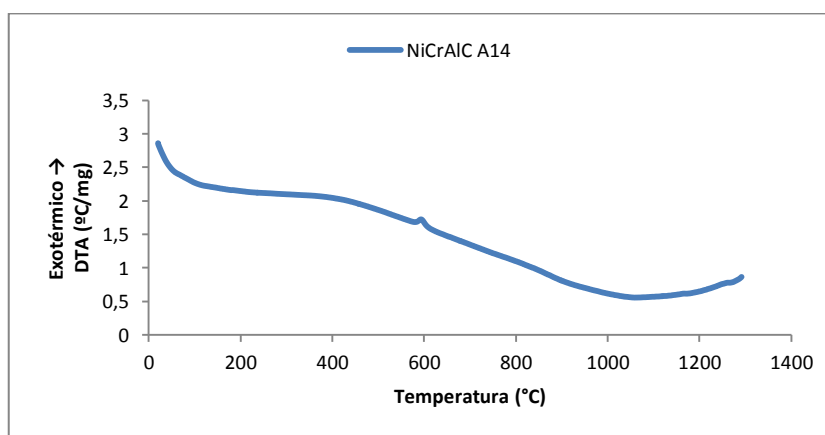
(a)



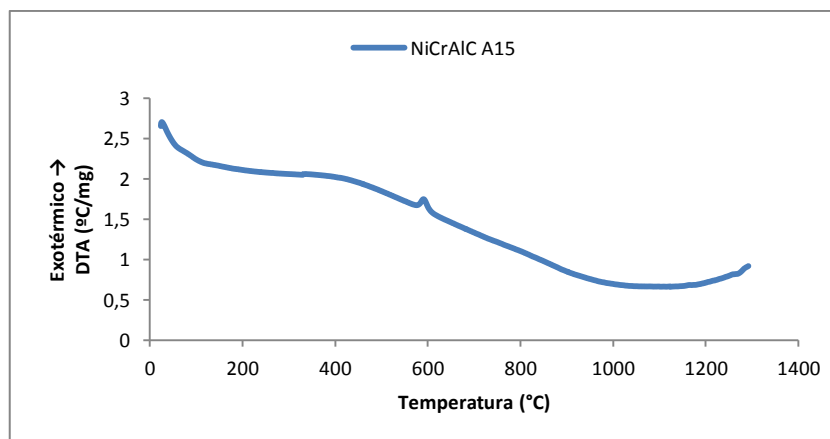
(b)



(c)



(d)



(e)

Nota-se que em ambas as análises das 15 ligas estudadas neste trabalho, não ocorreu formação de fase líquida até a temperatura em que elas foram sinterizadas (1200°C). Também é observado um pico bem definido em todas as ligas, um pouco acima dos 600°C que aparenta estar relacionado com a temperatura

em que ocorre a ordenação da estrutura da fase γ' , que segundo GOMANKOV et al. [62] acontece em torno dos 627°C.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A moagem de alta energia mostrou-se um caminho bastante promissor para o processamento das ligas NiCrAlC. No presente trabalho a moagem possibilitou um grande controle microestrutural, com obtenção da fase γ' com tamanho nanométrico, o que mostrou ser bastante eficaz no aumento da dureza, além de apresentar uma dispersão fina e homogênea de carbeto de cromo.

No que se refere à porosidade, as ligas apresentaram estruturas de poros diversas, com tamanhos diferenciados, resultado dos diferentes produtos de moagem, com distinções entre os tamanhos de partícula. Apesar de a porosidade ser considerável, um ponto importante a se destacar é que os níveis de dureza das ligas obtidas por moagem foram comparáveis aos das ligas obtidas por fusão apresentadas na literatura. Este fato torna bastante promissor o aperfeiçoamento do processo em trabalhos futuros.

Como o presente trabalho possui um caráter exploratório, foram utilizados apenas um tempo e uma temperatura de sinterização, como também apenas um tempo de moagem, a uma única velocidade de rotação. Estes parâmetros podem ser explorados de maneira que possam melhorar os aspectos dos produtos de moagem de modo aumentar as propriedades mecânicas, otimizando a utilização da moagem de alta energia na produção das ligas do sistema Ni-Cr-Al-C.

Além destes aspectos expostos acima, deve-se considerar que existem meios de otimizar o processamento dessas ligas com técnicas como prensagem isostática a quente, sinterização assistida por pressão, que possuem um grande potencial para diminuir a porosidade significativamente, aumentando a resistência mecânica das ligas. Uma alternativa também interessante pode ser o recozimento dos pós processados por moagem de alta energia, no intuito de proporcionar uma melhor conformabilidade dos mesmos, que encontram-se altamente encruados, dificultando a compactação.

6. CONCLUSÕES

Por meio dos resultados obtidos no presente trabalho, seguem-se as seguintes conclusões:

1 – A moagem de alta energia mostrou-se uma alternativa promissora e de grandes possibilidades no processamento das ligas NiCrAlC. As amostras apresentaram as fases esperadas para este sistema, constituindo-se de uma fase γ , com precipitados finos e em grande quantidade de γ' , e uma dispersão fina e homogênea de carbeto de cromo.

2 – A fase γ' apresentou-se como precipitados nanométricos, dentro de uma faixa de tamanho em que se podem obter os melhores resultados em termos de resistência mecânica, evidenciados pelos resultados de dureza.

3 – A porosidade das ligas NiCrAlC exibiu tamanhos e formas diferentes, associados à morfologia dos produtos de moagem e aos fenômenos ocorridos na sinterização. A primeira série de ligas foi a que apresentou as porosidades menos grosseiras, destacando-se as ligas A1 e A2, com poros de forma mais arredondada, o que diminui a concentração de tensões nos mesmos.

4 – Apesar de existirem algumas diferenças na distribuição e tamanho dos carbeto de cromo, não se encontrou uma relação consistente entre estes fatores e a dureza das ligas, sendo esta ditada pela alta dureza da fase γ' .

5 – Embora as ligas tenham apresentado uma porosidade significativa, os valores de dureza das ligas NiCrAlC produzidas por moagem mostraram ser comparáveis aos das ligas produzidas por fusão, seguidas de tratamentos térmicos.

Por fim, os objetivos a que este trabalho se propôs, no que se refere a explorar os resultados do processamento das ligas NiCrAlC por moagem de alta energia foram alcançados de maneira satisfatória.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FARINA, A.B.; SILVA, W.S.; CAMPOS, F.C.; GOLDENSTEIN, H. NICRALC – Uma família de ligas fundidas resistentes ao desgaste baseadas no composto Ni₃Al – caracterização por MEV e difração de raios x. Em: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Foz do Iguaçu, 2006. Anais do CBeciMat.
- [2] GOLDENSTEIN, H., SILVA, Y.N., YOSHIMURA, H.N. Designing a New Family of High Temperature Wear Resistant Alloys Based on Ni₃Al IC – Experimental Results and Thermodynamic Modelling. **Intermetallics**, p. 963-968, 2004.
- [3] LIU C. T., STIEGLER J.O. Ordered Intermetallics, 10th ed. **Metals handbook, properties and selection of nonferrous alloys and special purpose materials**, vol. 2. Ohio: ASM International; p. 913-942, 1990.
- [4] FARINA, A., NUNES, Y., SILVA, W., GOLDENSTEIN, H. Progressos no desenvolvimento do banco de dados termodinâmicos para o sistema Ni-Cr-Al-C. 59º Congresso Anual da ABM, Julho de 2004, São Paulo – Brasil. Anais (CD-ROM).
- [5] MOURISCO, A.; CUNHA, D.B.; GOLDENSTEIN, H.; KIMINAMI, C.S.; BOLFARINI, C. Microstructural characterization of Spray Formed Ni-Al-Cr-C Alloys, In: PTECH 2001 – Third International Latin American Conference on Powder Technology, 2001, Florianópolis. S. Paulo: ABC – Associação Brasileira de Cerâmica, 2001.
- [6] TAUB, A. I.; FLEICHSHER, R. L. Intermetallic Compounds for High-Temperature Structural Use. **Science**, v. 243 (4891), p.616-621, 1989.
- [7] CHEN, L.; WEN, W.; CUI, H. Yielding description for a Ni₃Al based intermetallic alloy. **Materials and Design**, p. 192-197, 2012.
- [8] LALL, C.; CHIN, S.; POPE, D. P. The orientation and temperature dependence of the yield stress of Ni₃ (Al, Nb) single crystals. **Metallurgical Transactions A**, v. 10, p. 1323-1332, 1979.
- [9] KURAMOTO, E.; POPE, D. P. The orientation dependence of the yield stress of Ni₃(Al,W). **Acta Metallurgica**, v. 26, p. 207-210, 1978.
- [10] PAIDAR, V.; POPE, D. P.; VITEK, V. A theory of the anomalous yield behavior in L12 ordered alloys. **Acta Metallurgica**, v. 32, 435-448, 1984.

- [11] HUANG, H., MCCORMICK, P.G. Effect of milling conditions on the synthesis of chromium carbides by mechanical alloying. **Journal of Alloys Compounds**, p. 258-262, 1997.
- [12] SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying. **Powder Metal Technologies and Applications**, v. 7, ASM Handbook, ASM International, 1998.
- [13] SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.
- [14] LI, L.; TANG, J. Synthesis of Cr₇C₃ and Cr₃C₂ by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 209, L1-L3, 1994.
- [15] GOMARI, S.; SHAFARI, S. Microstructural characterization of nanocrystalline chromium carbides synthesized by high energy ball milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 490, p. 26-30, 2010.
- [16] SCHWARZ, R. B.; KOCH, C. C. Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics. **Applied Physics Letters**, v. 49, p. 146-148, 1986.
- [17] EL-ESKANDARANY, M. D. Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Materials.
- [18] LU, L.; LAI, M. O. **Mechanical Alloying**. Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [19] KOCH, C. C. The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: a review. **Nanostructured Materials**, v. 2, p. 109-129, 1993.
- [20] KOCH, C. C.; SCATTERGOOD, R. O.; YOUSSEF, K. M.; CHAN, E. ZHU, Y. T. Nanostructured materials by mechanical alloying: new results on property enhancement. **Journal of Materials Science**, v.45, p. 4725-4732, 2010.
- [21] LÜ, L.; LAI, M. O.; ZHANG, S. Modeling of the Mechanical-alloying Process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 52, p. 539-546, 1995.
- [22] LÜ, L.; LAI, M. O.; ZHANG, S. Difusion in Mechanical Alloying. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 67, p. 100-104, 1997.
- [23] SCHAFFER, G.B.; MCCORMICK, P.G. Mechanical alloying. **Materials Forum**, v. 16, p. 91-97, 1992.
- [24] NOURI, A.; HODGSON, P. D.; WEN, C. Study on the Role of Stearic Acid and Ethylene-bis-stearamideon the Mechanical Alloying of a Biomedical Titanium Based Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions*, v. 41A, p. 1409-1420, 2010.

[25] UNION PROCESS, Particle Size Reduction Equipment & Services. Disponível em: <http://www.unionprocess.com/pdf/lab_attritors.pdf>. Acessado em: 15 de agosto de 2012.

[26] FRITSCH. Disponível em: <www.fritsch-milling.com/products/milling/planetary-mills/pulverisette-7-premium-line/description/>. Acessado em: 19 de agosto de 2012.

[27] SMALLMAN, R. E.; BISHOP, R. J. **Modern Mechanical Metallurgy and Materials Engineering**. 6TH edition, Butterworth-Heinemann, 1999.

[28] DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J. **Superalloys – A Technical Guide**. ASM International, 2nd edition, 2002.

[29] DAVIS, J. R. **ASM Specialty Handbook – Heat Resistant Materials**. ASM International, 1997.

[30] SILVA, Wanderson S. **Avaliação do Comportamento Mecânico e Tribológico de Ligas Ni-Cr-Al-C**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

[31] MILLER, M. K. Contributions of atom probe tomography to the understanding of nickel-based superalloys. **Micron**, v. 32, p. 757-764, 2001.

[32] PYCZAK, F.; DEVRIENT, B.; NEUNER, F.C.; MUGHRABI, H. The influence of different alloying elements on the development of the γ/γ' microstructure of nickel-base superalloys during high-temperature annealing and deformation. **Acta Materialia**, v.53, p.3879-3891, 2005.

[33] PORTNOY, V. K.; BLINOV, A. M.; TOMILIN, I. A.; KUZNETSOV, V. N.; KULIK, T.. Formation of nickel aluminides by mechanical alloying and thermodynamics of interaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 336, p.196-201, 2002.

[34] CARDELLINI, F.; MAZZONE, G.; MONTONE, A.; ANTISARI, M. V. Solid state reactions between Ni and Al powders induced by plastic deformation. **Acta Metallurgica et Materialia**, p. 2445-2451, 1994.

[35] KUBASKI, Evaldo T. **Síntese de Compostos Intermetálicos do Sistema Ni-Al Utilizando Moagem de Alta Energia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2005.

[36] LU, L.; LAI, M. O.; ZHANG, S. Fabrication of Ni₃Al Intermetallic Compound Using Mechanical Alloying Technique. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 48, p. 683-690, 1995.

[37] IVANOV, E. et al. Synthesis of Nickel Aluminides by Mechanical Alloying. **Materials Letters**, vol. 7, 1988.

[38] ABBASI, M; AZADBEH, M; SAJJADI, S. A.. Evolution of manufacturing parameters in Al/Ni₃Al composite powder formation using blending and mechanical milling processes. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 4524-4531, 2010.

[39] ALIZADEH, M. et. al. Investigation of chromium effect on synthesis behavior of nickel aluminide during mechanical alloying process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, p. 64-69, 2010.

[40] D'ANGELO, L.; GONZÁLEZ, G.; OCHOA, J.. Phase transformations study on Ni₇₅Al₂₅ and Ni₅₀Al₅₀ during mechanical alloying and sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 348-353, 2007.

[41] ABBASI, M; SAJJADI, S. A.; AZADBEH, M. An investigation on the variations occurring during Ni₃Al powder formation by mechanical alloying technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 497, p. 171-175, 2010.

[42] YOUJUN, Y. et al. Synthesis of nanocrystalline Ni₃Al by mechanical alloying and its microstructural characterization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 498, p. 107-112, 2010.

[43] ENAYATI, M. H.; SADEGHIAN, Z.; SALEHI, M; SAIDI, A. The effect of milling parameters on the synthesis of Ni₃Al intermetallic compound by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering**, v. A 375–377 , p. 809–811, 2004.

[44] SILVA, W. S. et al. Avaliação da resistência à carburação de ligas NiCrAlC. Em 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006. Anais do CBECIMat, 2006.

[45] SILVA, W. S.; FERRANDINI, P.; CARAM, R.; GOLDENSTEIN, H. Influência dos Tratamentos Térmicos de Solubilização e Envelhecimento sobre o Comportamento Mecânico de Ligas Nicralc. Em 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006. Anais do CBECIMat, 2006.

[46] WHITE MARTINS, catálogo de produtos: gases especiais. Disponível em: <<http://www.whitemartins.com.br>> Acesso em: 27 de março de 2011.

[47] ZILNYK, K. D.; CINTHO, O. M. ; CAPOCCHI, J. D. T. . A New Methodology For Compressibility Curves Construction. In: VII International Latin-American Conference on Powder Technology, 2009, Atibaia. Anais do VII PTECH, 2009.

- [48] VANDER VOORT, G. F.; LUCAS, G. M.; MANILOVA E. P. Metallography and Microstructures of Heat-Resistant Alloys. **Metallography and Microstructures**, vol. 9, ASM Handbook, ASM International, 2004, p. 820–859.
- [49] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. **ASTM E 407**. West Conshohocken, PA, USA, 1999.
- [50] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count. **ASTM E 562-02**. West Conshohocken, PA, USA, 2002.
- [51] PABY, S. K.; MURTY, B. S. Mechanism of mechanical alloying in Ni-Al and Cu-Zn systems. **Materials Science and Engineering**, v. A214, p. 146-152, 1996.
- [52] CHANG, C. M. et al. Effect of carbon content on microstructural characteristics of the hypereutectic Fe-Cr-C claddings. V. 117, p. 257-261, 2009.
- [53] POSTIGLIONI, R. V., ALAMINO, A. E., VUROBI JR, S. Refining the microstructure of AISI M2 tool steel by high energy ball milling. In: Seventh international Latin American Conference on Powder Technology, 2009, Atibaia-SP – v.1, p. 354-359, 2009.
- [54] GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. John Wiley & Sons, 1996.
- [55] XING, T.; CUI, X.; CHEN, W.; YANG, R. Synthesis of porous chromium carbides by carburization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 128, p. 181-186, 2011.
- [56] KRASNOWSKI, M.; ANTOLAK, A.; KULIK, T. Nanocrystalline Ni₃Al alloy produced by mechanical alloying of nickel aluminides and hot-pressing consolidation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 434–435, p. 344-347, 2007.
- [57] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. **ASTM E 384**. West Conshohocken, PA, USA, 1999.
- [58] SILVA, W. S. et al. Room temperature mechanical properties and tribology of NICRALC and Stellitecasting alloys. **Wear**, v. 271, p. 1819-1827, 2011.
- [59] SHANGPING, L.; DI, F.; HELI, L. Microstructure and abrasive wear performance of chromium carbide reinforced Ni₃Al matrix composite coating. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 4542–4546, 2007.
- [60] SHANGPING, L. et al. Development of New Wear-Resistant Surface Coating at Elevated Temperature. **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 13, nº5, p. 37-40, 59, 2006.

[61] MOURISCO, A. et al. Estudo da liga Ni-Cr-AlC resistente ao desgaste conformada por spray. Em CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, 2002. Anais do CBECIMat, 2002.

[62] GOMAN'KOV, V. I. et al. Atomic Ordering in the Phases of a Nickel–Chromium–Based Superalloy. **Russian Metallurgy (Metally)**, v. 2008, nº 6, p. 500–505, 2008.