

MECANOSSÍNTESE DE LIGAS METÁLICAS BINÁRIAS E PSEUDO-BINÁRIAS:  
CORRELAÇÕES MACRO E MICROSCÓPICAS, HIDROGENAÇÃO E  
MODELAGEM

Sebastião de Andrade Loureiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS  
EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof. Luís Marcelo Marques Tavares, Ph.D.

---

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

---

Dr. Daniel Fruchart, D.Sc.

---

Prof. José da Rocha Miranda Pontes, D.Sc.

---

Prof. Ronaldo Sergio de Biasi, Ph.D.

---

Prof. Walter José Botta Filho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2006

LOUREIRO, SEBASTIÃO DE ANDRADE

Mecanossíntese de Ligas Metálicas Binárias e Pseudo-Binárias: Correlações Macro e Microscópicas, Hidrogenação e Modelagem [Rio de Janeiro] 2006

XIX, 199 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2006)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Mecanossíntese
2. Estocagem Sólida de Hidrogênio
3. Distribuição de Tamanhos de Partículas
4. Ligas a base de Zircônio

I. COPPE/UFRJ II. Título ( série )

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e CAPES pelo financiamento da minha bolsa de doutorado e doutorado sanduíche, respectivamente.

Aos Professores Luís Marcelo M. Tavares e Dilson Silva dos Santos pela orientação deste trabalho.

Aos Professores José da Rocha Miranda Pontes e Evaristo Chalbaud Biscaia Júnior pelo valoroso conhecimento a mim repassado durante as disciplinas cursadas por eles.

Aos colegas de trabalho do LTM, que sempre colaboraram comigo no desenvolvimento desta tese, me ajudando a resolver os probleminhas do dia-a-dia. Agradeço em especial ao amigo Marko Cerqueira e ao Anderson Zuin.

Ao Dr. Daniel Fruchart e sua equipe do Laboratoire de cristallographie e CRETA do CNRS – Grenoble pela acolhida e colaboração durante o período de minha estadia na França. Agradeço, em especial, ao próprio Daniel, à Sophie Rivoirard e ao Jean Charbonnier.

Aos técnicos do PEMM que sempre que solicitado me ajudaram prontamente. Agradeço em especial ao Laércio, à Márcia Sader e ao Osvaldo da PROPMEC.

Aos meus pais, irmão e familiares pelo carinho, atenção e preocupação antes e durante este período de tese, e para todo o sempre.

A minha esposa Patrícia por tudo e muito mais que foi, é e será daqui para frente.

Aos meus poucos mas queridos amigos que na grande maioria das vezes contaram com a minha ausência durante este período de tese. Agradeço em especial à Vivian por toda a ajuda e convivência, em especial nos últimos meses, quando passamos a trabalhar no INMETRO, e à Viviane, por toda a ajuda e convivência na França.

Aos companheiros da DIMAT (INMETRO) que nos últimos tempos venho convivendo diariamente. Agradeço em especial ao Toseli.

A todos os outros que me ajudaram e torceram pelo sucesso deste trabalho e que por conta da minha falta de lembrança não são nomeados aqui. Muito obrigado.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

MECANOSSÍNTESE DE LIGAS METÁLICAS BINÁRIAS E PSEUDO-BINÁRIAS:  
CORRELAÇÕES MACRO E MICROSCÓPICAS, HIDROGENAÇÃO E  
MODELAGEM

Sebastião de Andrade Loureiro

Abril/2006

Orientadores: Luís Marcelo Marques Tavares

Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A presente tese contribui no entendimento das correlações entre os parâmetros de processo com a evolução microestrutural das partículas de pó. Dois sistemas metálicos binários com comportamento mecânico distinto foram estudados: o Fe-Zn (até 20% em massa) e o Zr-Nb (até 5% atômico). O aumento da frequência de rotação do moinho eleva a cinética de redução de tamanho de cristalito.

A evolução da distribuição de tamanhos de partículas durante a mecanossíntese foi modelada por meio de equação de balanço populacional (Equação de Smoluchowski). Empregando-se a teoria de contato de Hertz puderam-se correlacionar com sucesso as cinéticas de aglomeração e fratura com os parâmetros de processo. A frequência de rotação mostrou-se especialmente importantes no regime de predominância dos processos de fratura.

O sistema pseudo-binário  $Zr-(V_{1-x},Nb_x)_2$  ( $x$  até 0,65) foi estudado quanto a capacidade intrínseca de armazenagem de hidrogênio e os efeitos da moagem de alta energia sobre a mesma. A substituição parcial do V pelo Nb na fase de Laves cúbica elevou a capacidade de estocagem de  $H_2$ . A moagem por longos períodos de tempo conduz o sistema a uma amorfização/nanoestruturação, bem como a uma redução da capacidade de armazenagem de hidrogênio.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MECHANICAL ALLOYING OF BINARY AND PSEUDO BINARY METALLIC ALLOYS: MACRO AND MICROSCOPIC CORRELATIONS, HYDROGENATION AND MODELLING

Sebastião de Andrade Loureiro

April/2006

Advisors: Luís Marcelo Marques Tavares

Dilson Silva dos Santos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The present thesis contributes to the understand of the correlations between milling process parameters and the microstructural evolution of the powder particles. Two binary metallic systems with different mechanical behavior were studied: the Fe-Zn (up to 20% weight) and the Zr-Nb (up to 5% atomic). The crystallite size reduction kinetics increase with the increase of the rotational speed of the planetary mill.

The particles size distributions evolution was modelled by population balance equation (Smoluchowski). Employing the Hertz collision theory the agglomeration and fracture kinetics obtained by the modelling could be correlated with success with milling process parameters. The alloy composition plays a major role during the initial milling times. The rotational speed of the mill is more important during the regime of particles fragmentation.

To assure the technological bias of the thesis, the pseudo binary system  $Zr-(V_{1-x}, Nb_x)_2$  (x up to 0.65) was studied concerned to his hydrogen storage capacity and the effects of the mechanical milling on it. The partial substitution of the V atoms by the Nb on the cubic Laves phase increased the  $H_2$  storage capacity. It was verified that milling for long times leads the system toward amorphization/nanostructuration together with a reduction of the hydrogen storage capacity.

## ÍNDICE

FICHA CATALOGRÁFICA .....	ii
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABELAS.....	xviii
1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1 - Introdução .....	1
1.2 - Objetivos .....	2
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 - Moagem .....	3
2.1.1 - Introdução e Breve Histórico.....	3
2.1.2 - Modelagem Matemática .....	3
2.2 - Mecanossíntese .....	7
2.2.1 - Introdução e Breve Histórico.....	7
2.2.2 - Condições Experimentais .....	9
2.2.2.1 - Razão Carga Massa .....	10
2.2.2.2 - Tempo de Moagem.....	11
2.2.2.3 - Velocidade.....	11
2.2.3 - O Moinho Planetário .....	12
2.2.4 - Teoria de Hertz.....	14
2.2.5 - Metalurgia Física .....	16
2.2.6 - Aspectos Termodinâmicos .....	18
2.2.6.1 - Modelo de Miedema .....	19
2.2.7-Modelagem Microestrutural .....	24
2.3 - Interações com o Hidrogênio .....	29
2.3.1 - Aspectos Gerais e Breve Histórico .....	29
2.3.2 - Difusão do Hidrogênio em Metais .....	32
2.3.3 - Estocagem do Hidrogênio em Metais.....	34

2.3.3.1 - Sistemas AB <sub>5</sub> , AB <sub>2</sub> e AB .....	34
2.3.3.2 - Cristalografia: Fase Laves (AB <sub>2</sub> ) e Hidretos Metálicos .....	37
2.3.3.3 - Formação de Hidretos .....	40
2.3.3.4 - Diagramas de Fase dos Sistemas Nb-H, V-H, Zr-H e Nb-V-H .....	41
2.3.3.5 - Estabilidade dos Sistemas Metal-H.....	44
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 - Matéria-Prima .....	45
3.2 - Moagem .....	45
3.3 - Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP).....	46
3.3.1 - Peneiramento .....	46
3.3.2 - Difração a Laser .....	47
3.4 - DRX .....	47
3.5 - Microdureza Knoop .....	48
3.6 - Calorimetria Diferencial de Varredura.....	48
3.7 - Microscopia Ótica.....	48
3.8 - Microscopia eletrônica de Transmissão.....	49
3.9 - Microscopia eletrônica de Varredura.....	49
3.10 - Hidrogenação em auto-clave.....	49
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	50
4 - Sistema Fe-Zn .....	50
4.1 - Introdução .....	50
4.2 - Estudos Preliminares.....	51
4.3 - Mecanossíntese das Ligas .....	52
4.3.1- Distribuição de Tamanhos de Partículas .....	52
4.3.2- Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Ótica .....	58
4.3.3- Microdureza Knoop.....	61
4.3.4- Difração de Raios-X .....	63
4.3.5- Calorimetria de Varredura Diferencial .....	66
4.3.6- Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	67
4.4- Correlações entre as Escalas Macroscópica e Microscópica.....	68
4.4.1- Formação da fase ε-Fe.....	74
4.5- Considerações Finais .....	76

5- Sistema Zr-Nb .....	78
5.1- Introdução .....	78
5.2- Mecanossíntese da Liga .....	78
5.2.1- Difração de Raios-X .....	78
5.2.2- Efeito da Contaminação por Fe .....	88
5.2.3- Tamanho de Cristalito e Microdureza Knoop .....	89
5.2.4- Aspectos Termodinâmicos .....	95
5.3- Hidrogenação das Ligas: efeito da Mecanossíntese.....	97
5.3.1- Difração de Raios-X .....	97
5.4- Considerações Finais .....	103
6 - Sistema Zr-Nb-V .....	104
6.1- Introdução .....	104
6.2- Síntese das Ligas: efeito do Nb.....	104
6.2.1- Difração de Raios-X .....	105
6.2.2- Microscopia Eletrônica de Varredura.....	115
6.3- Hidrogenação das Ligas: Efeito do Nióbio .....	116
6.3.1- Difração de Raios-X .....	116
6.3.2- Hidrogenação em Auto-Clave .....	120
6.4- Moagem de Alta Energia das Ligas: efeito do Nb e da contaminação .....	122
6.4.1- Difração de Raios-X .....	122
6.4.2- Aspectos Termodinâmicos .....	131
6.5- Moagem de Alta Energia das Ligas: Hidrogenação .....	136
6.5.1- Difração de Raios-X .....	136
6.5.2- Hidrogenação em Auto-Clave .....	138
6.6- Considerações Finais .....	139
7 - Modelagem da DTP dos Sistemas Fe-Zn e Zr-Nb .....	140
7.1- Introdução .....	140
7.2 - Aspectos Teóricos .....	141
7.2.1 - Separação de Domínios .....	141
7.2.2 – Descrição Matemática.....	143
7.3 - Metodologia .....	145

7.4 - Sistema Fe-Zn .....	146
7.4.1 – Regime de Aglomeração.....	148
7.4.1.1 – Aproximação morfológica a cilindros circulares.....	148
7.4.1.2 – Aproximação morfológica a cilindros elípticos.....	164
7.4.2 - Regime de Fratura .....	169
7.5 – Sistema Zr-Nb .....	178
7.5.1 – Regime de Aglomeração.....	178
7.5.2 – Regime de Fratura.....	181
7.6 – Correlações Macroscópicas.....	183
7.7 - Considerações Finais .....	186
8 – CONCLUSÕES .....	188
9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	191

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 -Evolução Microestrutural do material por mecanossíntese. ....	7
Figura 2.2 - Princípio de funcionamento de um moinho planetário:dinâmica dos corpos de moagem.....	13
Figura 2.3 - Colisão de uma esfera com uma superfície plana.....	15
Figura 2.4 - Formação de defeitos triplos (duas lacunas em $\alpha$ e um anti-sítio). ....	22
Figura 2.5 - Diagrama de energia para a mecanossíntese de intermetálicos. ....	23
Figura 2.6 - Células unitárias da fase Laves $ZrV_2$ : (A) cúbica, C15; (B) rede tipo adamantano para o Zr; (C) coordenação 16 para cada átomo A [46]; (D) hexagonal, C14.....	38
Figura 2.7-Sítios intersticiais tetraédricos (T) e octaédricos (O) nas redes cfc, hc e ccc	39
Figura 2.8 - Célula unitária do $ZrV_2$ C15; em destaque os sítios tetraédricos. ....	40
Figura 2.9 - Diagrama de fases Nb-H.....	42
Figura 2.10 - Diagrama de fases Zr-H.....	43
Figura 2.11 - Diagrama de fases V-H.....	43
Figura 4.1 – Evolução dos parâmetros de distribuição de tamanhos de partículas D30, D50, D80 e D90 para mecanossíntese do sistema Fe-10Zn.....	52
Figura 4.2 - Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP) em acumulado passante: Fe puro, 250RPM (A) e 300RPM (B); Fe-10Zn, 250RPM (C) e 300RPM (D); Fe-20Zn, 250RPM (E) e 300RPM (F). ....	54
Figura 4.3 - Verificação da reprodutibilidade do procedimento de moagem: DTP para amostra Fe-10Zn a 250RPM por 15 minutos.....	55
Figura 4.4 – Variação do D50 para todas as condições de processamento e composições estudadas. ....	56
Figura 4.5 – Micrografias de MEV mostrando a evolução da forma e dos tamanhos de partículas para a amostra Fe-10Zn processada a 300 RPM: Fe inicial (A); Zn inicial (B); 15min (C); 1 hora (D); 8 horas (E).....	59
Figura 4.6 – Micrografia de MEV mostrando a formação de aglomerados compósito com significativa porosidade para amostra Fe-10Zn processada a 300 RPM por 30 minutos (A); detalhe ampliado de uma região porosa (B).....	60
Figura 4.7 – Evolução da razão de aspecto para a primeira hora de moagem dos sistemas Fe, Fe-10Zn e Fe-20Zn. ....	61

Figura 4.8 – Evolução da Microdureza Knoop: Fe (A); Fe-10Zn (B); Fe-20Zn (C). ....	62
Figura 4.9 - Difratoogramas de raios-X da amostra Fe-20Zn processada a 300 RPM. ....	64
Figura 4.10 - variação do parâmetro de rede da fase Fe cúbica com a concentração de Zn, correspondência com a regra de Vegard. ....	65
Figura 4.11 - Calorimetria de varredura diferencial para o sistema Fe-20Zn: (A) original, antes da mecanossíntese; (B) processado por 5 horas a 300 RPM. ....	66
Figura 4.12 – Micrografias de MET para a amostra Fe-20Zn moída a 300 RPM por 10 horas. Formação de anéis (DEAS) devido a contínua redução da ordem cristalográfica (A); formação de padrão de difração de elétrons correspondente à estrutura hc do $\epsilon$ -Fe (DEAS, área circular).....	67
Figura 4.13 – Evolução do parâmetro de rede com o tempo de mecanossíntese para as composições Fe-10Zn e Fe-20Zn.....	70
Figura 4.14 – Previsão da entalpia de formação para o sistema Fe-Zn a partir do Modelo de Miedema.....	72
Figura 4.15 - Diagrama de fases do sistema binário Fe-Zn.....	73
Figura 5.1 – DRX do Zr e do Nb iniciais. ....	79
Figura 5.2 - DRX do sistema $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ (1ª e 2ª moagens). ....	79
Figura 5.3 - DRX do sistema $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ (3ª moagem). ....	80
Figura 5.4 - DRX do sistema $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ (4ª moagem). ....	81
Figura 5.5 - DRX do sistema Zr puro (5ª moagem). ....	81
Figura 5.6 - DRX do sistema $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ (6ª moagem). ....	82
Figura 5.7 - DRX do sistema $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ (7ª moagem). ....	82
Figura 5.8 - DRX do sistema $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ (8ª moagem). ....	83
Figura 5.9 - DRX do sistema $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ (10ª, 11ª e 12ª moagens).....	83
Figura 5.10 - DRX da 8ª, 10ª, 11ª e 12ª moagens. Ampliação da Figura 5.9 para a região entre 30 e 50° (2 $\theta$ ).....	86
Figura 5.11 – Saída gráfica do software Match! para identificação da fase desconhecida a partir do difratograma da 12ª moagem: (A) Nb ccc; (B)Zr cfc ( $\beta$ -Zr); (C) ZrC (Fm3m, 225) a= 4.693Å; (D) NbC (Fm3m, 225) a=4,470Å. ....	87
Figura 5.12 – Indexação dos picos da suposta fase cúbica Fm3m a partir do difratograma da 12ª moagem. ....	88
Figura 5.13 - Contaminação por Fe para as moagens do sistema $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ . ....	89

Figura 5.14 - Gráficos de Williamson-Hall para determinação de tamanho de cristalito e microdeformação: (A) Zr puro a 350 RPM por 4 horas; (B) $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ a 350 RPM por 1 hora. ....	91
Figura 5.15 - Evolução do tamanho médio de cristalito em função do número de revoluções para o sistema Zr e $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ .....	92
Figura 5.16 – Evolução do tamanho médio de cristalito em função do número de colisões (revoluções x esferas) para o sistema $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ . Curvas são aproximações a um decaimento exponencial de primeira ordem. ....	93
Figura 5.17 – Evolução da microdureza Knoop para o sistema Zr-Nb no decorrer da mecanossíntese.....	95
Figura 5.18 - Diagrama de fases do sistema Zr-Nb .....	96
Figura 5.19 - Previsão da entalpia de formação para o sistema Zr-Nb a partir do Modelo de Miedema.....	96
Figura 5.20 - DRX do sistema Zr e $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ hidrogenados a 20bar de pressão após mecanossíntese (3 <sup>a</sup> , 5 <sup>a</sup> , 9 <sup>a</sup> e 11 <sup>a</sup> moagens).....	98
Figura 5.21 - DRX do sistema $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ hidrogenados a 20bar de pressão após mecanossíntese (10 <sup>a</sup> , 11 <sup>a</sup> e 12 <sup>a</sup> moagens).....	98
Figura 5.22 - Saída gráfica do software Match! para identificação das fases ZRH <sub>x</sub> : (A) 3 <sup>a</sup> moagem, ZrH <sub>1.801</sub> ; (B) 3 <sup>a</sup> moagem ZrH <sub>2</sub> ; C: 11 <sup>a</sup> moagem ZrH <sub>1.801</sub> ; (D) 11 <sup>a</sup> moagem ZrH <sub>2</sub> .....	99
Figura 5.23 – Ganho mássico percentual de Hidrogênio e perda total de massa pelos corpos de moagem para as amostras do sistema $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ .....	100
Figura 5.24 – Ganho mássico percentual de Hidrogênio e tempo de mecanossíntese para as amostras do sistema $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ .....	101
Figura 5.25 – DRX do sistema $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ a partir de uma liga fundida (9 <sup>a</sup> moagem).102	102
Figura 6.1 - Isotherma a 700° C do diagrama ternário Zr-Nb-V mostrando as seis composições estudadas. ....	105
Figura 6.2 - DRX de amostras após tratamento térmico a 770°C por 90 horas: (1) ZrV <sub>2</sub> ; (2) Zr(Nb <sub>0.10</sub> V <sub>0.90</sub> ) <sub>2</sub> ; (3) Zr(Nb <sub>0.20</sub> V <sub>0.80</sub> ) <sub>2</sub> . ....	106
Figura 6.3 - DRX de amostras após tratamento térmico a 770°C por 90 horas: (1) Zr(Nb <sub>0.35</sub> V <sub>0.65</sub> ) <sub>2</sub> ; (2) Zr(Nb <sub>0.50</sub> V <sub>0.50</sub> ) <sub>2</sub> ; (3) Zr(Nb <sub>0.65</sub> V <sub>0.35</sub> ) <sub>2</sub> . ....	107
Figura 6.4 – Refinamento do DRX da composição 1 pelo método de Rietveld.....	109
Figura 6.5 - Refinamento do DRX da composição 2 pelo método de Rietveld. ....	109
Figura 6.6 – Refinamento do DRX da composição 3 pelo método de Rietveld.....	110

Figura 6.7 - Refinamento do DRX da composição 4 pelo método de Rietveld. ....	110
Figura 6.8 – Refinamento do DRX da composição 5 pelo método de Rietveld.....	111
Figura 6.9 – Refinamento do DRX da composição 6 pelo método de Rietveld.....	111
Figura 6.10 – Efeito da adição de nióbio sobre o parâmetro de rede $a$ do $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$ C15.....	113
Figura 6.11 – Efeito da adição de nióbio sobre o parâmetro de rede $a$ da fase tipo $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$ C14. ....	113
Figura 6.12 - Efeito da adição de nióbio sobre o parâmetro de rede $c$ da fase tipo $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$ C14. ....	114
Figura 6.13 - Efeito da adição de nióbio sobre a razão $c/a$ dos parâmetros da fase tipo $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$ C14. ....	114
Figura 6.14 - MEV das amostras de pó das composições do sistema Zr-Nb-V após tratamento térmico, feixe retroespalhado.....	115
Figura 6.15 - DRX de amostras após hidrogenação a 200°C e 20bar de $H_2$ : $(1+H_2)$ $ZrV_2$ ; $(2+H_2)$ $Zr(Nb_{0.10}V_{0.90})_2$ ; $(3+H_2)$ $Zr(Nb_{0.20}V_{0.80})_2$ . ....	116
Figura 6.16 - DRX de amostras após hidrogenação a 200°C e 20bar de $H_2$ : $(4+H_2)$ $Zr(Nb_{0.35}V_{0.65})_2$ ; $(5+H_2)$ $Zr(Nb_{0.50}V_{0.50})_2$ ; $(6+H_2)$ $Zr(Nb_{0.65}V_{0.35})_2$ . ....	117
Figura 6.17 - Efeito da adição de nióbio sobre o parâmetro de rede $a$ do $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$ C15 hidrogenada a 200°C e 20bar $H_2$ . ....	118
Figura 6.18 - Efeito da adição de nióbio sobre o parâmetro de rede $a$ da fase tipo $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$ C14 hidrogenada a 200°C e 20bar $H_2$ .....	118
Figura 6.19 - Efeito da adição de nióbio sobre o parâmetro de rede $c$ da fase tipo $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$ C14 hidrogenada a 200°C e 20bar $H_2$ .....	119
Figura 6.20 – Efeito da adição de nióbio sobre a razão $c/a$ da fase tipo $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$ C14 hidrogenada a 200°C e 20bar de $H_2$ . ....	119
Figura 6.21 - Efeito da adição de nióbio sobre o ganho percentual na razão $c/a$ da fase tipo $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$ C14 hidrogenada a 200°C e 20bar de $H_2$ .....	120
Figura 6.22 – Correlação entre o ganho de massa total pela hidrogenação com o ganho de volume da fase Laves para as composições estudadas. ....	121
Figura 6.23 – Correlação entre o ganho de massa total pela hidrogenação com o percentual molar de fase deLaves presente em cada composição estudada. ....	122
Figura 6.24 -Análise por DRX da moagem de alta energia do sistema Zr-Nb-V (composição 1).....	123

Figura 6.25 -Análise por DRX da moagem de alta energia do sistema Zr-Nb-V (composição 2).....	123
Figura 6.26 -Análise por DRX da moagem de alta energia do sistema Zr-Nb-V (composição 3).....	124
Figura 6.27 - Análise por DRX: comparação da moagem de alta energia para as composições 1, 2 e 3 após 20 horas de processo a 200RPM. ....	125
Figura 6.28 - Análise por DRX: comparação da moagem de alta energia para as composições 1, 2 e 3 após no mínimo 50 horas de processo a 200RPM.....	125
Figura 6.29 -. Saída gráfica do software Match! e CELREF V3. Composição 3 processada por 50hs: comparação com os padrões das fases V cúbica (A); Zr cúbica (B) e $Nb_{0.81}Zr_{0.19}$ (C); indexação dos picos para a fase tipo $Nb_{0.81}Zr_{0.19}$ (D); Composição 2 .....	126
Figura 6.30 - Análise por DRX da moagem de alta energia do sistema Zr-Nb-V (composição 4).....	128
Figura 6.31 - Análise por DRX da moagem de alta energia do sistema Zr-Nb-V (composição 5).....	128
Figura 6.32 – Análise por DRX da moagem de alta energia do sistema Zr-Nb-V (composição 6).....	129
Figura 6.33 - Análise por DRX: comparação da moagem de alta energia para as composições 4, 5 e 6 após 20 horas de processo a 200RPM. ....	129
Figura 6.34 – Análise por DRX: comparação da moagem de alta energia para as composições 4, 5 e 6 após 60 horas de processo a 200RPM. ....	130
Figura 6.35 – Composição 6 moída por 60 horas: (A) Saída gráfica do software Match!, comparação entre o padrão da fase $Nb_{0.81}Zr_{0.19}$ ; (B) Indexação de picos do difratograma considerando estrutura cfc Fm3m. ....	131
Figura 6.36 – Previsão da entalpia de formação para o sistema Zr-V a partir do Modelo de Miedema.....	132
Figura 6.37 - Diagrama de fases do sistema Zr-V .....	133
Figura 6.38 – Difratogramas da mistura de pó Zr-V submetido a moagem de alta energia sob atmosfera inerte de Ar: (a) mistura de pó elementar, (b) após 5h, (c) após 30h e (d) após tratamento térmico a 1070K por 1hora [68]. ....	134
Figura 6.39 – DRX do sistema Zr-Nb-V hidrogenado a 20 bar de pressão após moagem de alta energia por 20 horas. ....	136

Figura 6.40 - DRX do sistema Zr-Nb-V hidrogenado a 20 bar de pressão após moagem de alta energia por 20 horas. ....	137
Figura 6.41 - Incompatibilidade do padrão do V metálico com o difratograma da composição 2 processada por 20 horas e hidrogenada: deslocamento dos picos para ângulos $2\theta$ menores. ....	137
Figura 6.42 - Percentual mássico de Hidrogênio e perda total de massa pelos corpos de moagem para as composições 1 a 6 do sistema Zr-Nb-V processadas por até 60 horas. ....	138
Figura 7.1 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP e da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe a 250 RPM para o modelo dois: (a) instantes iniciais; (b) últimas 9 horas; (c) evolução do $M_0$ . Aproximação a cilindros circulares. ....	147
Figura 7.2 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-20Zn a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco; (c) Modelo seis. Aproximação a cilindros circulares. ....	149
Figura 7.3 - Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-20Zn a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco; (c) Modelo seis. Aproximação a cilindros circulares. ....	150
Figura 7.4 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-20Zn a 250 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco; (c) Modelo seis. Aproximação a cilindros circulares. ....	152
Figura 7.5 - Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-20Zn a 250 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco; (c) Modelo seis. Aproximação a cilindros circulares. ....	153
Figura 7.6 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-10Zn a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco; (c) Modelo seis. Aproximação a cilindros circulares. ....	154
Figura 7.7 - Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-10Zn a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco; (c) Modelo seis. Aproximação a cilindros circulares. ....	155

Figura 7.8 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-10Zn a 250 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco; (c) Modelo seis; (d) Modelo três. Aproximação a cilindros circulares.....	156
Figura 7.9 - Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-10Zn a 250 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco; (c) Modelo seis; (d) Modelo três. Aproximação a cilindros circulares.....	158
Figura 7.10 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo três; (c) Modelo seis. Aproximação a cilindros circulares. ....	160
Figura 7.11 - Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo três; (c) Modelo seis. Aproximação a cilindros circulares.....	161
Figura 7.12 – Evolução do parâmetro cinético de aglomeração para o modelo seis em função da temperatura de fusão ponderada do sistema Fe-Zn. Domínio de aglomeração.....	163
Figura 7.13 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-20Zn a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo seis. Aproximação a cilindros elípticos. ....	164
Figura 7.14 - Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-20Zn a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo seis. Aproximação a cilindros elípticos.....	165
Figura 7.15 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-10Zn a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo seis; (c) Modelo três. Aproximação a cilindros elípticos.....	166
Figura 7.16 - Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-10Zn a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo seis; (c) Modelo três. Aproximação a cilindros elípticos.....	167
Figura 7.17 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP e da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-10Zn a 250 RPM no regime de aglomeração para o modelo seis: (a) DTP; (b) $M_0$ . Aproximação a cilindros elípticos.....	168
Figura 7.18 – Comparação Experimental vs Simulado da DTP para o sistema Fe a 300 RPM no regime de fratura: (a) Modelo 2 ; (b)Modelo 5. ....	170

Figura 7.19 – Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-10Zn a 250 RPM no regime de fratura: Modelo dois. ....	170
Figura 7.20 – Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-10Zn a 300 RPM no regime de fratura: Modelo dois. ....	171
Figura 7.21 – Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-20Zn a 250 RPM no regime de fratura: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco.....	171
Figura 7.22 – Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-20Zn a 300 RPM no regime de fratura: (a) e (b) Modelo dois; (c) e (d) Modelo cinco ..	172
Figura 7.23 – Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe a 300 RPM no regime de fratura; (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco.....	173
Figura 7.24 – Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-10Zn no regime de fratura: (a) a 250 RPM, Modelo dois; (b) a 300 RPM, Modelo dois.....	174
Figura 7.25 – Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) através do tempo para o sistema Fe-20Zn a 250 RPM no regime de fratura: (a) Modelo dois; (b) Modelo (5).....	175
Figura 7.26 – Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-20Zn a 300 RPM no regime de fratura: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco.....	176
Figura 7.27 - Evolução do parâmetro cinético de fratura para o modelo dois em função da temperatura de fusão ponderada do sistema Fe-Zn. Domínio de fratura.....	177
Figura 7.28 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Zr-(5%at.)Nb no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo seis.....	179
Figura 7.29 - Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Zr-(5%at.)Nb a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo seis.....	180
Figura 7.30 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP e da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Zr-(5%at.)Nb a 300 RPM no regime de fratura para o modelo dois: (a) DTP; (b) $M_0$ .....	182

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Tipos de <i>kernel</i> para a equação de Smoluchowski.....	6
Tabela 2.2 - Características termodinâmicas de diferentes técnicas de processamento fora do equilíbrio termodinâmico .....	8
Tabela 2.3 – Número de Impactos para vários corpos moedores e faixas de energia cinética .....	9
Tabela 2.4 - Cômputo da Entalpia de Formação. ....	22
Tabela 2.5 - Parâmetros de difusão do H em metais. ....	33
Tabela 2.6 - Métodos experimentais para medidas de difusão do H em metais.....	34
Tabela 2.7 - Capacidade de Descarga para ligas do tipo ZrV <sub>2</sub> . ....	36
Tabela 2.8 - Número de sítios por átomo M nas células cfc, hc e ccc.....	39
Tabela 2.9 - Estrutura cristalina dos Hidretos de Nb, V e Zr. ....	40
Tabela 2.10 - Entalpias de formação para hidretos. ....	41
Tabela 4.1 - D50 para as moagens com Fe puro. ....	56
Tabela 4.2 - D50 para as moagens com Fe-10Zn. ....	57
Tabela 4.3 - D50 para as moagens com Fe-20Zn. ....	57
Tabela 4.4 – Evolução do tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede para a fase $\alpha$ -Fe durante a moagem do sistema Fe-20Zn .....	65
Tabela 4.5 – Valores dos parâmetros da equação 4.1 ajustada aos dados de microdureza Knoop das amostras Fe e Fe-20Zn.....	69
Tabela 4.6 - Valores dos parâmetros da equação logística ajustada aos dados de parâmetro de rede das amostras Fe-10Zn. ....	70
Tabela 5.1 – Parâmetros de rede ( <i>a</i> ) refinados para a fase cúbica Fm3m. ....	88
Tabela 5.2 – Sumário dos resultados dos parâmetros da função exponencial de primeira ordem para o melhor ajuste aos dados experimentais de tamanho de cristalito. ....	94
Tabela 5.3 - Parâmetros de rede ( <i>a</i> ) refinados para a suposta fase cúbica Fm3m hidrogenada.....	100
Tabela 6.1 – Saída dos parâmetros de qualidade de ajuste dos refinamentos das composições 1 a 6. ....	108
Tabela 6.2 - Percentuais das fases constituintes das composições contendo Zr(Nb <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> cúbico.....	112

Tabela 6.3 – Percentuais das fases constituintes das composições contendo $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$ hexagonal. ....	112
Tabela 6.4 - Entalpia de Formação de Defeitos no $ZrV_2$ .....	133
Tabela 6.5 – Comparativo entre as entalpias de solubilização sólida e amorfização para o sistema Zr-V e Zr-Nb na estequiometria 1:2. ....	135
Tabela 6.6 – Entalpia de Formação de defeitos no $ZrNb_2$ .....	135
Tabela 7.1 - Valores dos parâmetros cinéticos $a$ e $b$ obtidos pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos 2 e 5. Regime de aglomeração.....	162
Tabela 7.2 - Valores dos parâmetros cinéticos $a$ e $b$ obtidos pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos 3 e 6. Regime de aglomeração.....	162
Tabela 7.3 - Valores dos parâmetros cinéticos $a$ e $b$ obtidos pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos 2 e 5. Regime de fratura. ....	177
Tabela 7.4 - Valores dos parâmetros cinéticos $a$ e $b$ obtidos pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos 2 e 7 ( $k = 0,04026$ ). Regime de aglomeração.....	180
Tabela 7.5 - Valores dos parâmetros cinéticos $a$ e $b$ obtidos pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos 2 ( $k=0,04026$ ). Regime de fratura. ....	183
Tabela 7.6 – Valores de potência total, elástica e efetiva para as moagens dos sistemas Zr-Nb e Fe-Zn. ....	184
Tabela 7.7 - Valores de volume de pó envolvido em cada colisão para as moagens dos sistemas Zr-Nb e Fe-Zn. ....	185
Tabela 7.8 - Valores de $E_m$ para as mecanossínteses dos sistemas Fe-Zn e Zr-Nb.....	186

# 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 - Introdução

A técnica de produção de ligas metálicas por moagem de alta energia (mecanossíntese, *mechanical alloying* em inglês) vem sendo cada vez mais utilizada visando a produção de materiais com propriedades distintas. Todavia, a despeito da grande aplicabilidade da técnica no desenvolvimento de materiais diversos e do grande número de publicações, um entendimento mais fundamental do processo é ainda requerido. A literatura científica a esse respeito ainda é limitada.

Naturalmente, torna-se compreensível tal fato tendo em vista o grau de complexidade intrínseco do processo. Soma-se a isso, a abordagem multidisciplinar da técnica encontra espaço de desenvolvimento tanto com relação a aspectos macroscópicos, quanto microscópicos. Em termos macroscópicos citam-se a modelagem de moinhos, a previsão do consumo energético e a evolução da distribuição de tamanhos de partículas (DTP). Em relação a aspectos microscópicos, o comportamento mecânico dos materiais nanoestruturados obtidos, os fenômenos de difusão e transformações de fase associados à cinética da mecanossíntese são tema de estudo de diferentes áreas do conhecimento como, por exemplo, a metalurgia física, a área de fenômenos de transporte e a tecnologia mineral.

Algumas lacunas de conhecimento do processo de mecanossíntese dizem respeito a evolução da DTP, em nível macroscópico, e a capacidade de previsibilidade do tipo de material a ser formado –amorfo ou cristalino, e que fase formada–, no nível microscópico. Quanto a primeira, far-se-á uso, neste trabalho, de uma classe de equação de balanço populacional, denominada equação de Smoluchowski. Para a segunda, um modelo termodinâmico semi-empírico será aplicado, o Modelo de Miedema.

Neste sentido, a presente tese visa contribuir também no entendimento das correlações macroscópicas e microscópicas da mecanossíntese. Objetiva-se relacionar os parâmetros do processo de moagem/mecanossíntese –que tem forte correlação com o espectro de energia associado aos processos de colisão- com a evolução microestrutural das partículas de pó, notadamente quanto a microdureza e tamanho de cristalito. Para tanto, dois sistemas metálicos binários com comportamento mecânico distinto, a saber o Fe-Zn (até 20% em massa) e o Zr-Nb (até 5% atômico) foram estudados.

De modo a conferir o viés científico/tecnológico desejado, estudou-se o mesmo sistema binário Zr-Nb e o pseudo binário  $Zr-(V_{1-x},Nb_x)_2$  (x até 0,65) quanto a capacidade intrínseca de armazenagem sólida de hidrogênio e os efeitos da moagem de alta energia sobre esta capacidade.

## **1.2 - Objetivos**

A presente tese tem como objetivo principal o modelamento do processo de mecanossíntese de ligas metálicas binárias cobrindo desde o perfil macroscópico do processo –notadamente a moagem e sua cinética de consolidação a frio e fratura de partículas–, até o microscópico –tratando dos processos de extensão de solução sólida e nanoestruturação–, realizando medidas de microdureza, tamanho de cristalito, evolução de parâmetro de rede, etc. No nível macroscópico busca-se correlacionar os parâmetros de moagem, como velocidade de rotação, número de esferas de moagem e razão de carga massa (massa das esferas por massa de material, RCM) com parâmetros característicos de colisão como a pressão máxima de contato, e, principalmente, com as cinéticas de aglomeração e fratura das partículas, aplicando-se a equação de Smoluchowski. Esta última é aplicada na descrição da evolução da distribuição de tamanhos de partículas para o processamento de ligas com comportamento mecânico distinto.

No nível microscópico objetiva-se correlacionar os parâmetros de moagem com as cinéticas de formação de solução sólida e nanoestruturação das ligas estudadas, bem como evidenciar os efeitos da mecanossíntese na evolução da capacidade de estocagem de hidrogênio de ligas Zr-Nb e Zr(V,Nb).

Neste sentido, o modelamento matemático aplicado em vários níveis tem por objetivo fundamentar a correlação dos aspectos macro e microscópicos da moagem de alta energia de modo a melhor descrever a cinética de evolução microestrutural de ligas metálicas binárias com comportamento mecânico distinto.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### **2.1 - Moagem**

#### 2.1.1 - Introdução e Breve Histórico

Há mais de dois séculos faz-se uso de processos de britagem e moagem de minérios, geralmente com o intuito de liberar grãos minerais para os processos subsequentes de concentração. A síntese, ativação e cominuição de materiais por meio da moagem têm abrangido uma vasta área de atuação, que em termos energéticos vai desde a cominuição de minérios até a obtenção de ligas por moagem de alta energia, mecanossíntese. As classes de materiais empregados e obtidos abrangem desde materiais poliméricos até cerâmicas covalentes, passando por sistemas metálicos e compósitos, além, obviamente, dos minérios. A moagem também faz parte do processo produtivo de outros tantos produtos de nossa vida cotidiana como, por exemplo, fármacos, produtos alimentícios e cimento.

O advento da moagem de alta energia através da utilização de moinhos atritores, planetários e alguns moinhos vibratórios traz hoje uma nova e ampla área de atuação, permitindo o desenvolvimento da moagem ultrafina, e com ela o universo dos materiais nanoestruturados com suas propriedades únicas. Por outro lado, o nível de energia envolvido nos processos de colisão durante a cominuição faz da moagem de alta energia um processo que se desenvolve fora do equilíbrio termodinâmico, conferindo a esta técnica um potencial intrínseco de desenvolvimento de novos materiais (compostos químicos, fases cristalinas, extensão de fases sólidas, amorfização, nanoestruturação, etc) que outras rotas sintéticas convencionais seriam incapazes ou demandariam elevadas temperaturas.

#### 2.1.2 - Modelagem Matemática

Assim como outras operações unitárias, a moagem tem sido alvo de constantes estudos visando seu modelamento. Têm-se como principais objetivos do processo de modelagem matemática da moagem a quantificação e compreensão dos processos desintegrativos, a otimização energética e a correlação qualitativa e quantitativa dos

parâmetros de moagem com relação às propriedades finais do material cominuído, especialmente quanto à forma e distribuição de tamanho de partículas.

Devido a natureza estocástica da moagem e a quantidade de corpos envolvidos a abordagem matemática mais conveniente e que vem sendo amplamente utilizada é a de modelos de balanço populacional, MBP (equação 2.1). Embora certamente ainda existam desafios, descrições quantitativas adequadas da cominuição em britadores e moinhos usando o MBP no domínio de interesse para a maior parte das aplicações na indústria mineral, já se encontram disponíveis (AUSTIN *et al.* [1], NAPIER-MUNN *et al.* [2]). Esses modelos matemáticos empregam os conceitos de função (distribuição de) quebra e seleção (ou taxa de quebra) para o caso de moinhos (AUSTIN *et al.* [1]) e se aplicam a processos convencionais de moagem nos quais a cinética de aglomeração e/ou forjamento a frio de partículas é irrelevante.

$$\frac{dm_i}{dt} = -S_i m_i + \sum_{j=1}^{i-1} S_j b_{ij} m_j \quad (2.1)$$

onde  $m_i$  é a fração mássica de partículas na classe  $i$ ,  $S$  a função seleção e  $b$  a função quebra.

No caso da modelagem matemática de moinhos tubulares, alguns modelos descrevem, inclusive, tanto os mecanismos de formação de partículas por fratura (desintegrativa ou clivagem) quanto por abrasão (AUSTIN *et al.* [1], HOGG [3]).

Para minérios e precursores cerâmicos, a moagem ultrafina é limitada por processos de aglomeração, culminando na hipotética existência de um limite de moabilidade, a partir do qual a fração mais fina das partículas passa a atuar como um amortecedor de impacto, reduzindo a eficiência da cinética de fratura das partículas maiores, bem como impossibilitando a fratura a tamanhos menores. Já na produção de ligas metálicas e nanoestruturação de metais elementares por moagem os processos de aglomeração (notadamente, forjamento a frio) são o principal mecanismo de evolução estrutural das partículas nos primeiros instantes da moagem, sendo por isso, primordiais na descrição quantitativa da mecanossíntese. Neste sentido, uma descrição unificada da moagem de alta energia exige a inclusão de parâmetros de aglomeração, além dos tradicionais parâmetros de fratura encontrados nos MBP.

Especificamente na moagem de sistemas metálicos, um controle da distribuição de tamanhos de partículas (DTP) é importante tendo em vista a aplicação do material

particulado em procedimentos convencionais de metalurgia do pó (compactação e sinterização/tratamento térmico). Outro aspecto importante da modelagem da DTP diz respeito a economia energética, pois deve-se evitar a moagem excessiva que acarreta em maior contaminação do material, especialmente pelo Fe dos corpos e copo de moagem aplicados na grande maioria dos procedimentos de mecanossíntese de metais e suas ligas.

Recentemente, HARRIS *et al.* [4] empregaram pela primeira vez a equação de coagulação/fragmentação de Smoluchowski (equação 2.2) na descrição temporal da evolução da DTP em processos de mecanossíntese para materiais com comportamento mecânico diferente. Tal equação também se caracteriza por uma descrição de distribuição de tamanhos de partículas por MBP e é comumente empregada na simulação de processos de aglomeração de partículas poliméricas e floculação em suspensões diversas.

$$\frac{dc_r}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{r-1} (a_{r-s,s} c_{r-s} c_s - b_{r-s,s} c_r) - \sum_{s=1}^{\infty} (a_{r,s} c_r c_s - b_{r,s} c_{r+s}) \quad (2.2)$$

onde  $C_r$  é a concentração de partículas de volume  $r$ ,  $a_{r,s}$  e  $b_{r,s}$  são as velocidades de agregação e de fratura para partículas de tamanho  $r$  e  $s$ .

Como pode ser observado pela descrição da equação 2.2, os processos de fratura e aglomeração são tratados como processos biparticulares, onde duas partículas se unem para formar uma nova ( $r + s$ ) ou uma partícula de volume ( $r + s$ ) sofre fragmentação gerando duas outras com volumes  $r$  e  $s$ . Outro aspecto diferenciado dessas equações em relação às aquelas de balanço populacional convencional (equação 2.1) diz respeito à necessidade do conhecimento da forma geométrica das partículas, pois a equação de Smoluchowski tem como propriedade a conservação de volume.

A utilização de parâmetros cinéticos de natureza exclusivamente linear (Tabela 2.1) possibilita a aproximação de tais equações a equações de Riccati de natureza não-linear, mas que apresentam solução analítica para o tamanho médio de partícula [4]. Tal descrição da evolução dimensional das partículas durante a cominuição apresenta um caráter universal, podendo ser aplicada no estudo de materiais de natureza diversificada, além de possibilitar o seu acoplamento a métodos numéricos de simulação da dinâmica dos corpos de moagem em moinhos de bolas, planetário, atritor, etc.

Cinco *kernels* de parâmetros lineares de fragmentação e coagulação foram aplicados por HARRIS *et al.* [4] (Tabela 2.1). Todavia, para os instantes iniciais do processo, tanto o tamanho médio de partícula (D50) quanto a DTP não apresentaram boa correlação com os valores experimentais. Muito embora sem denominá-la como tal, AIKIN e COURTNEY [5] também utilizaram a equação de Smoluchowski na descrição das moagens de metais como o nióbio e o cobre, aplicando a formulação mais simples para o parâmetro cinético – constante e independente do tamanho de partícula (modelo 1, Tabela 2.1). O *kernel* seis é apenas uma extensão natural do *kernel* um desconsiderando a cinética de fratura das partículas. Este *kernel* pode ser particularmente aplicável em sistemas dúcteis onde há forte aglomeração nos instantes iniciais da mecanossíntese.

Tabela 2.1 - Tipos de *kernel* para a equação de Smoluchowski.

Modelo nº	<i>Kernel</i>		Aplicação na Mecanossíntese <sup>referência</sup>
	$a_{r,s}$	$b_{r,s}$	
1	$a$	$b$	SIM <sup>4,5</sup>
2	$a(r+s)$	$b$	SIM <sup>4</sup>
3	$a(r+s)$	$b(r+s)$	SIM <sup>4</sup>
4	$a(r.s)$	$b(r+s)$	SIM <sup>4</sup>
5	$a(r.s)$	$b$	SIM <sup>4</sup>
6	$a$	0	NÃO

A principal desvantagem dos modelos fenomenológicos descritos na Tabela 2.1 (como o MBP), é a sua incapacidade de descrever, explicitamente, a influência de variáveis operacionais no processo, como o grau de enchimento, a razão carga/massa e o tamanho dos corpos moedores, entre outros. Um estudo sistemático variando de forma racional os parâmetros de processo pode fornecer muitas informações a respeito da evolução temporal da mecanossíntese. Um detalhamento mais específico da equação de Smoluchowski será apresentado no capítulo final do presente trabalho, o qual trata exclusivamente da modelagem da DTP dos sistemas estudados.

## 2.2 - Mecanossíntese

### 2.2.1 - Introdução e Breve Histórico

A mecanossíntese é um processo de evolução microestrutural/atômica, onde se objetiva a formação de ligas metálicas a partir de pó precursor dos constituintes elementares, e que devido a processos de fratura, aglomeração e forjamento a frio, com elevadas taxas de deformação elástica e plástica (escala macroscópica) e de difusão (escala microscópica) e geração de defeitos, se desenvolve em estado sólido sob condições especiais de pressão advindas dos processos de colisão (Figura 2.1).

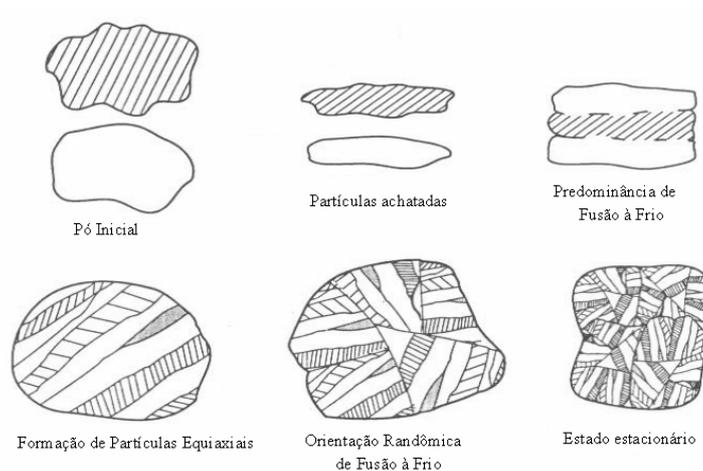


Figura 2.1 -Evolução Microestrutural do material por mecanossíntese.

A mecanossíntese apresenta o caráter diferenciado de se desenvolver fora do equilíbrio termodinâmico e, por isso, apresenta um potencial espectro de desenvolvimento de novos materiais (ligas metaestáveis, materiais amorfos, nanoestruturados, etc.) (Tabela 2.2). Então, de forma resumida, pode-se atribuir ao processo de mecanossíntese [6]:

1. Extensão do limite de solubilidade sólida em metais;
2. Refinamento do tamanho de cristalito até escala nanométrica;
3. Síntese de novas fases cristalinas e quasicristalinas;
4. Desenvolvimento de fases amorfas;
5. Desordenamento de compostos intermetálicos;

6. Possibilidade de produção de ligas de elementos que dificilmente se ligam (entalpia positiva);
7. Desenvolvimento de reações químicas de autocombustão e autosustentadas;
8. Produção de microestruturas compostas por fases secundárias (usualmente óxidos) finamente dispersas em matriz metálica;

Soma-se a isso sua facilidade de escalonamento, tendo em vista se tratar de um processo de moagem.

Tabela 2.2 - Características termodinâmicas de diferentes técnicas de processamento fora do equilíbrio termodinâmico [6].

Técnica	Velocidade de Resfriamento Efetiva (K/s)	Máximo Deslocamento das Condições de Equilíbrio (kJ/Mol)
Resfriamento no Estado Sólido	$10^3$	16
Solidificação Rápida	$10^5$ - $10^8$	2-3, 24
Mecanossíntese	-	30
Trabalho Mecânico a Frio	-	1
Irradiação/ Implantação Iônica	$10^{12}$	30
Condensação de Vapor	$10^{12}$	160

Coube a BENJAMIN [7] e BENJAMIN e VOLIN [8] os primeiros artigos científicos sobre mecanossíntese. O primeiro trata da aplicação da técnica no desenvolvimento de superligas metálicas endurecidas pela dispersão de óxidos. Já o segundo artigo trouxe a primeira iniciativa no sentido de compreender o mecanismo do processo em si.

Na década de 90, MAURICE e COURTNEY [9,10,11,12] publicaram uma série de artigos sobre a modelagem da mecanossíntese especialmente no que tange aos aspectos da dinâmica de colisões tendo por base a teoria de Hertz, e desenvolveram os primeiros códigos numéricos (MAPP2 e MAPP3) para a mecanossíntese baseados nessa abordagem.

Recentemente, SURYANARAYANA [6] publicou uma extensa revisão bibliográfica sobre o assunto, cobrindo todos os aspectos envolvidos no tema, desde

aspectos teóricos até um compêndio considerável de sistemas metálicos das mais variadas áreas de interesse, servindo como uma ótima referência sobre o tema.

### 2.2.2 - Condições Experimentais

Neste tópico serão cobertas, inicialmente, as condições experimentais de moagem usualmente utilizadas, e a seguir descrevem-se isoladamente alguns aspectos a cerca das variáveis de moagem e sua relação com o tipo de material final (nanoestruturado, amorfo, etc.).

A extensa maioria dos trabalhos em mecanossíntese é realiza em atmosfera inerte (argônio), devido a natureza intrínseca do processo de moagem em gerar superfícies livres. Usualmente as pressões aplicadas ficam na faixa de algumas unidades de atmosfera. A maioria dos trabalhos de mecanossíntese aplicados ao estudo de ligas metálicas faz uso do moinho SPEX 8000, que é um moinho vibratório capaz de gerar colisões da ordem de  $10^{-2}$  joules para corpos de moagem de aço de 2 gramas (0,79cm de diâmetro) (Tabela 2.3), apto a fornecer taxas de energia superiores aos moinhos atritor e de bolas usualmente comercializados.

Um considerável número de trabalhos é realizado em moinhos do tipo planetário. O movimento em duas dimensões desse moinho aliado a sua alta taxa de transferência de energia faz dele um ótimo equipamento para estudos prospectivos e de modelagem.

Tabela 2.3 – Número de Impactos para vários corpos moedores e faixas de energia cinética [13]\*.

Nº esferas	Energia Cinética do Impacto (Joules)				
	$10^{-7} - 10^{-4}$	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{-3} - 10^{-2}$	$10^{-2} - 10^{-1}$	$10^{-1} - 1$
5	0	78	612	3	0
10	0	148	1201	13	2
15	4	229	1873	24	0

\*: simulação computacional para 1 segundo de operação do moinho

### 2.2.2.1 - Razão de Carga Massa

Valores de RCM na faixa de 15:1 a 10:1 são os convencionalmente utilizados nos estudos de mecanossíntese. Segundo SURYANARAYANA [6], existem estudos com RCM de até 50:1, sendo comuns valores de até 30:1. A razão de carga massa é um parâmetro de moagem muito importante e cobre alguns aspectos como: fator de enchimento do copo, e tamanho dos corpos de moagem.

Começando pelo mais simples, convencionalmente os processos de moagem de alta energia fazem uso de corpos de moagem de aço endurecido, com tamanho variando normalmente de 8 a 20 mm de diâmetro. O tamanho do corpo de moagem é importante sob alguns aspectos como evolução dos tamanhos de cristalito e de partícula, sendo que os de menor dimensão devem ser aplicados a materiais de granulometria mais fina com o objetivo de reduzi-la à escala micrométrica/submicrométrica.

SCHAFFER e MCCORMICK [14] apresentaram o primeiro estudo da influência da RCM na cinética de evolução da mecanossíntese, mais notadamente quanto a evolução do tamanho de cristalito (calculado pela equação de Scherrer). Eles verificaram que, para um determinado tamanho de corpo moedor, a evolução do tamanho de cristalito é função do número de colisões efetivas (produto da RCM pelo tempo de moagem). Colisões efetivas são aquelas que promovem evolução microestrutural das partículas. De acordo com a Tabela 2.3 [13], mesmo um moinho de alta energia produz um percentual baixo de colisões efetivas. Então, quanto maior o corpo de moagem, maior é a cinética de redução do tamanho de cristalito, desde que o tamanho do corpo de moagem não reduza significativamente o caminho livre médio do mesmo, de maneira a reduzir a velocidade por ele alcançada antes das colisões. Logo, o valor máximo das esferas deve ser de aproximadamente 1/3 do tamanho do raio interno do copo de moagem – no caso do moinho planetário.

Observa-se que uma boa parte da literatura que trata o assunto não descreve com precisão, para fins de reprodução dos resultados, qual faixa de fator de enchimento é utilizada nas moagens. Sabe-se que fatores de enchimento na faixa de 40 a 60% apresentam a melhor resposta da cinética de redução do tamanho de partículas, configurando-se no regime ideal de trabalho, porém, traduz-se em maior consumo de matéria-prima [1].

### **2.2.2.2 - Tempo de Moagem**

O tempo de moagem varia muito em função do tipo de material desejado e do tipo de moinho. Para moinhos Spex<sup>®</sup>, os mais energéticos, os tempos de moagem normalmente empregados são inferiores a uma hora. Para sistemas em que se deseja amorfizar, o tempo de moagem chega, em alguns casos, a 30-40 horas. Todavia, para o caso específico de se obter uma liga amorfa, uma varredura mais atenta do tempo de moagem deve ser considerada, pois alguns sistemas apresentam o fenômeno de amorfização cíclica [6], que é a alternância entre estados cristalino e amorfo durante a mecanossíntese. Para os moinhos de bolas, o tempo de moagem pode chegar a valores de até 1000 horas.

### **2.2.2.3 - Velocidade**

Os moinhos vibratórios do tipo Spex<sup>®</sup> não possibilitam um ajuste contínuo da velocidade de moagem. Estes moinhos operam na faixa de 1000 ciclos por segundo. Os moinhos de bolas apresentam uma limitação de velocidade (frequência de rotação) dada pela velocidade crítica de adesão, na qual os corpos de moagem não se descolam da parede do moinho. A faixa ideal de RPM fica em torno de 60-75% dessa velocidade crítica e varia de acordo com as dimensões do moinho.

Já os moinhos planetários apresentam maiores faixas de aplicação e controle da velocidade (RPM). Moinhos planetários AGO<sup>®</sup> alcançam até 1090 RPM, todavia não permitem ajuste contínuo da velocidade (operam em 3 estágios) e possuem braços de rotação mais curtos. Moinhos Pulverisette (Fritsch<sup>®</sup>) operam em até 700 RPM, enquanto que moinhos planetários com maiores dimensões de braço de rotação, como por exemplo, o PM400 (Retsch<sup>®</sup>), chegam a 400 RPM. Como esses últimos possuem maiores dimensões, estendidas ao diâmetro dos copos de moagem, o uso de corpos de moagem de maior dimensão é factível. Ao mesmo tempo, o maior tamanho de braço de rotação (eixo principal) torna-os tão ou mais energéticos que os moinhos de bancada como o Pulverisette<sup>®</sup>.

Outro ponto importante quanto aos moinhos planetários é a possibilidade de ajuste entre as velocidades de rotação do eixo principal e do eixo do copo. Normalmente, a razão entre velocidades é de 1:-1, ou seja, o copo gira no sentido oposto

ao eixo principal com a mesma velocidade deste. Todavia já existem modelos que permitem uma ampla faixa de ajuste, bem como outros com ajustes de até 1:-3.

Para o moinho planetário, a velocidade de rotação está diretamente relacionada tanto à energia de choque, pois esta é função da velocidade inicial de impacto entre os corpos, quanto à frequência de choques [15, 16, 17, 18]. Neste sentido, a velocidade de rotação é um parâmetro muito importante para os processos de mecanossíntese. Gaffet [15], ABDELLAOUI e GAFFET [16] e GAFFET *et al* [19] propuseram que a transformação de um sistema cristalino em amorfo ocorre em uma faixa restrita de parâmetros (temperatura, energia de choque entre corpos moedores e frequência de choques). ABDELLAOUI e GAFFET [16] sugeriram que a potência total de choque (energia vezes frequência de choques) é o parâmetro de moagem universal (independente do moinho utilizado) para se obter um material cristalino (nanocristalino) ou amorfo. O sistema utilizado nestes estudos foi o Ni-Zr nas proporções Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> e Ni<sub>11</sub>Zr<sub>9</sub>, o qual é reconhecidamente um sistema capaz de evoluir para o estado amorfo. Maiores detalhes da dinâmica dos corpos de moagem serão apresentados no item 2.2.3.

De um modo geral, as principais variáveis para a obtenção de um material amorfo por mecanossíntese são o grau de contaminação por impurezas, a temperatura de moagem e a energia de moagem [6]. Muitos estudos relacionam o aumento da contaminação pela moagem de alta energia com uma maior estabilidade da fase amorfa. Porém, este tópico é ainda muito controverso [6].

O aumento da energia de moagem estabelece uma competição entre a cinética de formação de defeitos (aumento da potência de choque), que favorece a amorfização, e o aumento de temperatura, que favorece a (re)cristalização do sistema. Assim, de um modo geral, como uma baixa energia de moagem (baixa frequência de rotação) não gera amorfização, e uma alta energia facilita a recristalização do sistema, condições intermediárias são normalmente aquelas que conduzem o sistema à amorfização. A baixas temperaturas a cinética de fratura em muito supera a de fusão a frio, de modo que o tamanho de cristalito é mais facilmente reduzido, gerando materiais nanoestruturados.

### 2.2.3 – O Moinho Planetário

A dinâmica dos corpos de moagem em um moinho planetário pode ser representada esquematicamente pela Figura 2.2.

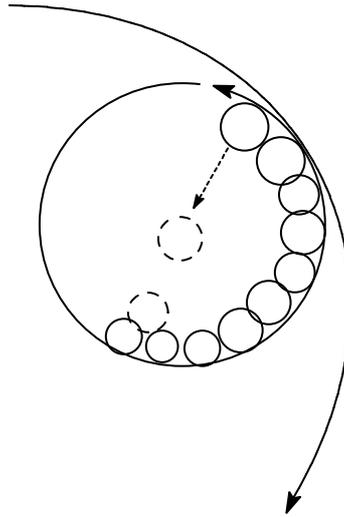


Figura 2.2 – Princípio de funcionamento de um moinho planetário: dinâmica dos corpos de moagem

Nele, as esferas sofrem a ação das acelerações devido ao movimento do eixo principal do moinho (sentido horário) e do eixo de rotação do copo de moagem (sentido anti-horário). Como consequência, a cada ciclo de rotação, as esferas permanecem um período aderidas à parede do copo de moagem, até que a resultante das forças se oriente em direção ao eixo central do copo de moagem. Nesse instante, a esfera se desloca do copo até se chocar novamente com a parede do mesmo. Alguns autores têm estudado a dinâmica de colisões em moinhos planetários [16, 17, 18]. Todavia, o único estudo que leva em consideração as propriedades mecânicas dos materiais das esferas de moagem cabe a CHATTOPADHYAY *et al.* [18], e é implementado neste trabalho. Dada uma esfera de moagem isolada dentro de um moinho, aplicando-se os conceitos cinemáticos da Mecânica Newtoniana, o ângulo ( $\phi$ ) e a velocidade ( $V$ ) de descolamento da esfera são dados por:

$$\phi = \pi - \arccos\left(\frac{R_{copo}(\omega_{eixo} - \omega_{copo})^2}{R_{eixo}\omega_{eixo}^2}\right) \quad (2.3),$$

$$V^2 = \omega_{eixo}^2 R_{eixo}^2 + (\omega_{eixo} - \omega_{copo})^2 R_{copo}^2 + 2\omega_{eixo}(\omega_{eixo} - \omega_{copo})R_{copo}R_{eixo} \cos(\phi) \quad (2.4).$$

onde  $R$  e  $\omega$  são o raio e a velocidade angular, respectivamente.

Para o caso de um moinho com razão de velocidades 1:-1,  $\phi$  é igual a  $90^\circ$ , e a velocidade é dada exclusivamente pelos parâmetros do moinho ( $\omega_{eixo}$  e  $R_{eixo}$ ). CHATTOPADHYAY *et al.* [18] mostra também que o ângulo de incidência da esfera na parede do copo é  $0^\circ$ , o que significa dizer que a esfera percorre livremente toda a extensão do eixo radial do copo até colidir com a parede do mesmo. Logo, para um moinho com razão de velocidades 1:-1, as colisões da esfera com a parede do copo são exclusivamente impactos normais, sem termo tangencial, e a teoria de contatos de Hertz se aplica diretamente no cômputo da energia total de colisão.

O tempo total do ciclo de colisão é dado pela tempo de permanência da esfera em contato com o copo somado o tempo de percurso livre quando, então, a esfera inicia um novo ciclo de aderência após a colisão à parede do copo de moagem. Logo, a frequência de colisões é dada por:

$$f = \frac{1}{\frac{\phi}{\omega_{copo}} + \frac{2(R_{copo} - R)}{V}} \quad (2.5)$$

#### 2.2.4 - Teoria de Hertz

A teoria de contatos de Hertz é apropriada na descrição da dinâmica de impactos quando a energia cinética associada ao movimento relativo dos corpos em colisão é muito menor que o conteúdo de energia elástica desses corpos [20]. Esta condição é encontrada se a velocidade relativa dos corpos em colisão é muito menor que a velocidade do som no material. Tal condição é satisfeita pelos processos de colisão desenvolvidos durante a moagem/mecanossíntese dos materiais.

A teoria de Hertz leva em consideração princípios geométricos e da Mecânica Newtoniana. Como resultado, parâmetros de colisão podem ser mensurados a partir das propriedades mecânicas dos materiais dos corpos em colisão. Os parâmetros de interesse são a pressão normal máxima de contato ( $P_{max}$ ), o raio da superfície circular de contato ( $r_h$ ) e a aproximação entre os corpos em contato –para os pontos distantes da superfície de contato ( $\delta_{max}$ ). A Figura 2.3 os conceitos.

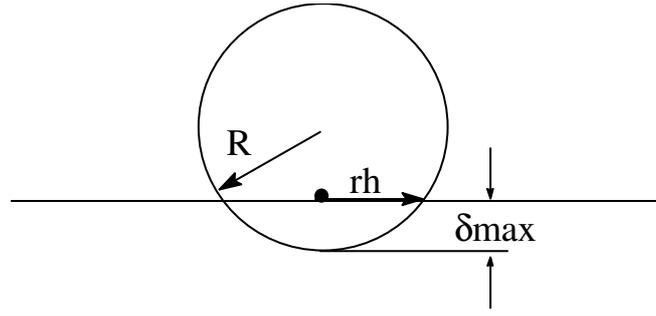


Figura 2.3 – Colisão de uma esfera com uma superfície plana

De acordo com o tipo de contato (esfera com esfera ou esfera com parede do moinho), e considerando o coeficiente de Poisson igual a 1/3, esses parâmetros são representados pelas seguintes equações, para contato esfera com esfera [9]:

$$\delta_{\max} = 1,894 V^{0,8} (\rho/Y)^{0,4} R \quad (2.6)$$

$$r_h = 0,9731 V^{0,4} (\rho/Y)^{0,2} R \quad (2.7)$$

$$P_{\max} = 0,4646 V^{0,4} (\rho/Y)^{0,2} Y \quad (2.8);$$

e para contato esfera com parede curva (parede do moinho) [9]:

$$\delta_{\max} = 2,1757 V^{0,8} (\rho/Y)^{0,4} R [(\beta-1)/\beta]^{-0,2} \quad (2.9)$$

$$r_h = 1,4750 V^{0,4} (\rho/Y)^{0,2} R [\beta/(\beta-1)]^{-0,4} \quad (2.10)$$

$$P_{\max} = 0,3521 V^{0,4} (\rho/Y)^{0,2} Y [(\beta-1)/\beta]^{-0,6} \quad (2.11)$$

onde  $\beta$  é a razão entre o raio do copo e o raio da esfera de moagem,  $\rho$  é a densidade,  $Y$  o módulo de Young e  $V$  a velocidade da esfera. No caso de colisões entre corpos de materiais distintos –caso do sistema Zr-Nb moído com esferas de WC em copo de aço inoxidável–, o módulo de Young  $Y$  é substituído por um  $Y_{efetivo}$  dado por:

$$Y_{efetivo} = \frac{2Y_1Y_2}{Y_1+Y_2} \quad (2.12).$$

Assumindo que a dinâmica de colisão não sofre interferência das partículas de pó [9], a energia elástica por colisão por unidade de volume é dada por  $P_{max}^2 / 2Y$ . Assim, a potência elástica para colisão entre duas esferas fica sendo:

$$Potência_{elastica} = \frac{\pi R^2 P_{max}^2 \delta_{max}}{3Y} f n \quad (2.13),$$

onde  $f$  é a frequência de colisões e  $n$  o número de esferas de moagem. A potência efetiva, definida como a diferença entre a potência de choque total e a potência elástica total é dada por:

$$Potência_{efetiva} = \frac{1}{2} m V^2 f n - Potência_{elastica} \quad (2.14),$$

onde  $m$  é a massa efetiva dos corpos em colisão.

Das equações acima (2.6 a 2.14), fica claro que para se calcular tais parâmetros e potências de colisão, necessita-se da velocidade de impacto, que é dada pela equação 2.4., e da frequência de impactos (equação 2.5).

### 2.2.5 - Metalurgia Física

Neste item, cobriremos essencialmente os aspectos de endurecimento e redução do tamanho de cristalito durante a mecanossíntese.

Um dos fenômenos mais importantes durante a mecanossíntese de um sistema metálico é o endurecimento das partículas no decorrer do tempo. Na mecanossíntese, o principal mecanismo de endurecimento é a constante formação de defeitos (discordâncias, de empilhamento, etc.) devido às altas taxas de deformação, especialmente para os materiais dúcteis, tanto por compressão, quanto por cisalhamento, às quais as partículas de pó são submetidas. Outro agente de endurecimento é a

solubilização sólida, advinda tanto da natureza físico-química intrínseca do sistema metálico sob processamento, quanto da inevitável contaminação a que as partículas de pó estão sujeitas.

A severa deformação plástica associada à moagem produz dois tipos de imperfeições que podem aumentar sensivelmente a difusão nas condições de temperatura dos procedimentos de moagem convencionais: alta densidade de discordâncias, cuja presença pode acelerar a difusão através de seus núcleos (*pipe diffusion*); e, alta concentração de lacunas, que pode chegar a ser algumas ordens de grandeza superior que o encontrado em condições de equilíbrio.

Coube a SCHAFFER e MCCORMICK [14] o primeiro trabalho sobre a influência de parâmetros de processo no estudo da cinética da mecanossíntese. Eles estudaram a influência da RCM e do tamanho das esferas na evolução do tamanho de cristalito e do tempo de ignição para a reação de deslocamento  $\text{CuO} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeO} + \text{Cu}$ . Concluíram que a RCM influencia sobremaneira na cinética de redução do tamanho de cristalito, mas não no tamanho final.

Segundo FECHT [21], os materiais nanoestruturados obtidos por mecanossíntese se diferenciam dos materiais nanocristalinos obtidos por outras técnicas quanto a estrutura dos contornos de grão, pois na mecanossíntese, tais estruturas são quase amorfas e apresentam alta densidade de discordâncias. Além disso, nas fases nanoestruturadas os contornos de grão ocupam uma fração volumétrica muito maior do que nos materiais nanocristalinos convencionais. Os materiais nanoestruturados de metais dúcteis obtidos por moagem de alta energia se formam segundo um mecanismo em três estágios [21]:

1. inicial, onde a deformação é localizada nas bandas de cisalhamento que se constituem em arranjos com alta densidade de discordâncias. Este processo é acompanhado pela deformação causada pelo deslizamento de discordâncias no interior dos cristais;
2. intermediário, onde, alcançado um nível de deformação, as discordâncias se anulam e se recombina formando contornos de baixo ângulo separando os cristais originais em sub-grãos nanométricos, os cristalitos;
3. final, onde se obtém um estado estacionário formado por cristalitos em orientação aleatória. O refinamento final desta estrutura estacionária é devido a uma absorção adicional de energia nos contornos dos cristalitos, de maneira que, a partir de um

determinado tempo de moagem, o sistema não mais evolui estruturalmente (não absorve energia).

Segundo KOCH [22], o tamanho final do cristalito é função da tensão do grão e não da energia de choque ou da frequência de colisões. Tal medida (tensão do grão) pode ser avaliada indiretamente no decorrer da moagem por meio de medidas de microdureza e de microdeformação (obtida a partir da análise por difração de raios-X). Como a microdureza também está relacionada com o tamanho de cristalito, serve, então, de parâmetro de avaliação do processo de mecanossíntese.

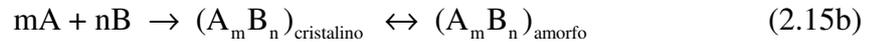
Já ECKERT *et al.* (23), sugeriram que o valor final de tamanho de cristalito é consequência do balanço entre a formação de discordâncias –devido a deformação plástica das partículas– e a recuperação termicamente ativada do cristalito por meio do rearranjo e extinção das discordâncias.

## 2.2.6 - Aspectos Termodinâmicos

O processo de mecanossíntese produz comumente compostos e/ou fases metaestáveis. Um dos processos que mais despertam interesse é a síntese de ligas metálicas amorfas. Como descrito anteriormente, GAFFET *et al.* [19] sustentam que a potência de choque é o parâmetro universal na descrição das condições experimentais de amorfização/nanoestruturação dos materiais.

O mecanismo de amorfização por mecanossíntese apresenta semelhanças com o processo de amorfização por reação em fase sólida (SSAR). No processo SSAR, filmes finos, da ordem de 100 nm, de metais distintos são superpostos. Sob a ação de temperatura constante, a espécie química do elemento de maior difusividade se difunde rapidamente dando origem a uma fase amorfa intermediária na interface entre os dois metais iniciais. As condições necessárias para que ocorra tal fenômeno são entalpia de mistura negativa alta (condição termodinâmica) e que a fase amorfa se forme mais rapidamente que a fase cristalina (condição cinética). Entretanto, segundo KOCH [24], os defeitos criados devido à severa deformação plástica durante a mecanossíntese influenciam na termodinâmica e na cinética dos estados de transição para fase amorfa, de modo que muitos sistemas passíveis de amorfização por mecanossíntese não o são por SSAR.

A fase amorfa final pode se formar diretamente a partir dos componentes cristalinos iniciais ou após a formação de uma fase cristalina intermediária segundo as “reações” globais:



Outra contribuição fundamental que a avaliação termodinâmica pode fornecer é a capacidade de predição do material final processado por moagem de alta energia. Isto tem sido realizado pela aplicação do Modelo de Miedema a sistemas metálicos binários elementares e compostos intermetálicos.

### 2.2.6.1 - Modelo de Miedema

O Modelo de Miedema (MM) foi inicialmente desenvolvido por A R. Miedema e colaboradores na década de 70 [25], sendo um modelo preditivo de caráter semi-empírico capaz de fornecer as entalpias de formação de compostos intermetálicos, óxidos, cloretos, sulfetos, fluoretos e hidretos, bem como a energia de formação de defeitos (intersticiais, lacunas, etc.) que encontram aplicação especialmente para materiais intermetálicos. Por conseguinte, é possível levantar diagramas de fases energéticos que relacionam a entalpia de formação de compostos em estados distintos (solução sólida, amorfo, etc.) em função da composição.

O MM se fundamenta no princípio básico de que cada átomo é uma célula macroscópica (bloco) constituinte da estrutura cristalina, e que as interações interfaciais entre as células são as responsáveis pela descrição e quantificação energética das interações físicas. Portanto, a energia é função da área superficial de contato entre células (átomos). Neste sentido, pode-se entender o MM como um modelo atômico macroscópico caracterizado por um conjunto de células (átomos) como as células de Wigner-Seitz. Segundo Miedema, dados dois átomos distintos em posições vizinhas em rede cristalina, a energia envolvida pode ser dividida em 3 componentes: energia química –calculada a partir das interações interfaciais–, energia estrutural ou topológica e energia elástica [26].

A energia interfacial é função de 3 parâmetros físicos: área superficial, função trabalho ( $\Phi$ ) e densidade eletrônica superficial ( $\eta$ ). A função trabalho é a barreira energética a ser vencida pelo fluxo eletrônico de um átomo para outro (para o caso de átomos com diferentes eletronegatividades). A contribuição energética advinda da função trabalho é sempre negativa (aumenta a entalpia química) pois o fluxo eletrônico é sempre no sentido B→A (para  $\Phi_A > \Phi_B$ ). A densidade eletrônica superficial é um parâmetro que estima a densidade eletrônica no contorno da célula. Para um cristal, as descontinuidades nos contornos provocadas pela presença de diferentes átomos devem ser amenizadas, de tal forma que o átomo mais eletronegativo cede densidade eletrônica para o menos eletronegativo. Por isso, essa contribuição é sempre positiva (diminui a entalpia química). Miedema propôs uma equação empírica baseada nestes parâmetros que melhor representasse a energia envolvida para a solubilização de um átomo A na rede cristalina de B para os mais variados sistemas metálicos binários:

$$\Delta H_{A\_em\_B}^{\text{interfacial}} = \frac{V_A^{2/3}}{2 \left( \frac{1}{\eta_A} + \frac{1}{\eta_B} \right)} \left[ -P (\Phi_A - \Phi_B)^2 + Q (\eta_A - \eta_B)^2 - R \right] \quad (2.16),$$

onde  $P$ ,  $Q$  e  $R$  são constantes que dependem do tipo de composto químico. Por exemplo, para uma liga metálica formada somente por metais de transição:  $P=4,5$ ,  $Q=1$  e  $R=0$ .

Corrigindo a concentração nominal de uma dada liga metálica para concentração superficial ( $C_{a,b}^s$ ) e acrescentando um termo que estime o grau de contato entre as espécies atômicas distintas formadoras do composto intermetálico ( $f_B^A$ ), a contribuição de natureza química, ou energia de formação (ver Tabela 2.4), passa a ser dada por:

$$\Delta H_{\text{intermetálico\_AB}}^{\text{químico}} = C_A^s f_B^A \Delta H_{A\_em\_B}^{\text{interfacial}} \quad (2.17).$$

A contribuição elástica tem por fundamento as tensões e conseqüentes deformações geradas nas interfaces de células distintas. Tendo em vista que diferentes átomos apresentam volumes distintos quando dispostos em rede cristalina, se considerarmos um átomo (célula) B diluído na rede cristalina de um átomo A sendo, por exemplo,  $V_B > V_A$ , a célula B gera uma tensão compressiva na rede cristalina de A com

conseqüente expansão da mesma. A esta expansão final total do sólido está relacionada uma energia. O modelo de Miedema propõe que a entalpia de natureza elástica é descrita por:

$$\Delta H_{A\_em\_B}^{\text{elástico}} = \frac{2 Y_A G_B (W_A - W_B)^2}{4 G_B W_A + 3 Y_A W_B} \quad (2.18),$$

sendo  $W$  o volume corrigido da espécie,  $Y$  o módulo de Young e  $G$  o módulo de cisalhamento. Esta formulação da entalpia de formação elástica retrata o caráter macroscópico do modelo ao utilizar os parâmetros macroscópicos  $Y$  e  $G$ , bem como ao tratar os átomos individualmente como fatias constitutivas de dimensões macroscópicas. Os valores de  $Y$  e  $G$  utilizados nesse trabalho foram retirados do sítio <http://www.kasap.usask.ca/server/kasap/Tables/Mechanical.html>, fazendo-se uso dos valores para os materiais em estado policristalino.

A entalpia de origem estrutural/topológica retrata justamente o efeito de desestruturação da rede cristalina promovida pela amorfização do composto em questão. Miedema propôs que a parcela topológica da entalpia de formação seja dada por:

$$\Delta H_{AxBy}^{\text{topológico}} = \frac{3,5 (xT_{fa} + yT_{fb})}{2} \quad (2.19),$$

sendo  $T_f$  as temperaturas de fusão dos constituintes elementares. Uma contribuição estrutural extra à entalpia estrutural é considerada para compostos de metais de transição, e retrata o caráter semi-empírico do modelo, por ser um termo extraordinário inserido de modo a quantificar a observação empírica de que os metais de transição tendem a preferir determinado tipo de estrutura cristalina de acordo com sua posição na tabela periódica.

O cômputo da entalpia de formação pelo modelo de Miedema pode ser resumido segundo a Tabela 2.4, utilizando as equações (2.17), (2.18) e (2.19), para diferentes compostos.

Tabela 2.4 - Cômputo da Entalpia de Formação.

	Solução Sólida	Composto Intermetálico	Liga Amorfa
Entalpia Química	SIM	SIM	SIM
Entalpia Elástica	SIM	NÃO	NÃO
Entalpia Estrutural <sup>#</sup>	SIM	NÃO	NÃO
Entalpia Topológica	NÃO	NÃO	SIM

# Somente para sistemas exclusivamente com metais de transição.

Uma outra vertente do método trata do cálculo das entalpias de formação de defeitos. Neste, a entalpia de formação de lacunas é proporcional à energia superficial (tensão superficial) e, naturalmente, à área ( $V^{2/3}$ ) e se aplica tanto para metais como ligas. Para efeito da quantificação das entalpias de tais defeitos, considera-se a abordagem macroscópica própria do MM acoplada ao modelo de Ising –que leva em consideração somente as interações entre átomos vizinhos, “em contato” [26]. Para estes compostos, a entalpia de formação de desordem de anti-sítio é composta pelas partes química (A em B mais B em A) e elástica (A em B mais B em A), esta última descrevendo o efeito de tensão e deformação pela troca de posições atômicas (anti-sítio) ou formação de lacunas. A entalpia de formação de defeitos de Schottky é simplesmente dado pelo somatório:  $\Delta H_A^{lacuna} + \Delta H_B^{lacuna}$  que quantifica, respectivamente, as entalpias de lacuna nos sítios  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente. Já a entalpia de formação de defeitos triplos, presente em alguns compostos B2, é dada pela  $\Delta H^{lacunas}$  acrescido da entalpia de defeito de anti-sítio –como descrita anteriormente. A Figura 2.4 resume a formação de defeitos triplos (1 anti-sítio + 2 lacunas).

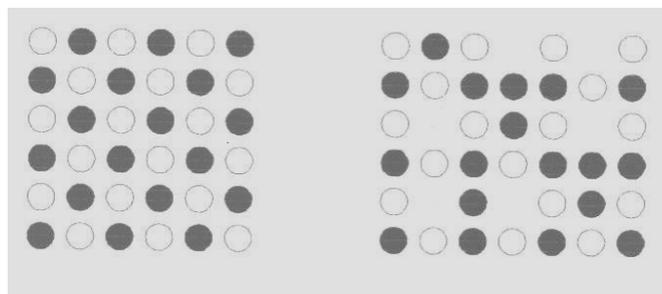


Figura 2.4 - Formação de defeitos triplos (duas lacunas em  $\alpha$  e um anti-sítio).

O cálculo das energias relacionadas aos defeitos de rede tem sido aplicado na previsão de rotas de produto final para compostos intermetálicos, pois correlaciona o tipo de defeito energeticamente favorável com a evolução estrutural (ganho de desordem) desses compostos quando submetidos a condições de alta temperatura (tratamento térmico), irradiação ou moagem de alta energia. Para a moagem de alta energia, dado um intermetálico binário AB qualquer, e estimadas as entalpias de formação para diferentes defeitos, se  $\Delta H^{lacuna}$  ou correlata (como defeitos triplos) é a menor, o composto não sofre transformação e o sistema tende a evoluir para um estado nanoestruturado (defeitos de lacuna e de Schottky). Se  $\Delta H^{anti-sítio}$  é a menor, a fase intermetálica tanto pode evoluir para uma solução sólida quanto para um estado amorfo, isto porque, sob a ótica da ordenação atômica, ambos os estados se caracterizam por um ganho de desordem. Em termos energéticos, pode-se resumir a moagem de alta energia de compostos intermetálicos conforme a Figura 2.5, onde  $E_a^c$  é a energia de ativação para cristalização,  $E_a^{nc}$  é a energia de ativação para nanocristalização e  $E_a^{A,SS}$  é a energia de ativação para amorfização ou solução sólida.

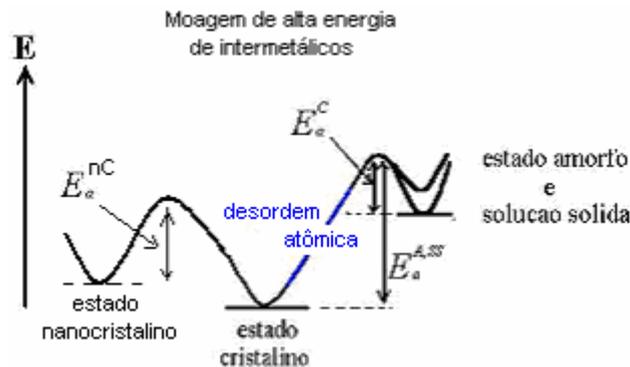


Figura 2.5 - Diagrama de energia para a mecanossíntese de intermetálicos.

Normalmente,  $E_a^{nc} \ll E_a^{A,SS}$ , de tal maneira que os processos de amorfização são normalmente estabelecidos sob condições energéticas intermediárias. Caso contrário, a  $E_a^c$  é facilmente superada dando origem a fases cristalinas.

No que tange a moagem, coube a WEEBER e BAKKER [27] o primeiro trabalho correlacionando as previsões termodinâmicas do MM, notadamente o intermetálico CoGa de estrutura B2, às propriedades físicas do produto obtido pela moagem. De acordo com o MM, o intermetálico CoGa não amorfiza e não forma

solução sólida pois a entalpia de formação de defeito triplo na subrede do Co ( $\alpha$ ) é a menor.

Já MODDER *et al.* [28] estenderam o cálculo de entalpia de defeitos de anti-sítio e tipo lacuna (defeitos quádruplos) para compostos  $AB_2$  com estrutura cúbica C15 ( $GdAl_2$ ,  $GdPt_2$ ,  $GdIr_2$ ,  $GdRh_2$  e  $GdMg_2$ ). A existência de defeitos quádruplos (1 anti-sítio + 3 lacunas) é considerada plausível tendo em vista que com este tipo de defeito os átomos do tipo A permanecem em sua própria subrede –só os átomos B que ocupam posição na subrede  $\alpha$ . Os autores correlacionaram a rota do produto final com os valores de entalpia previstos para estes defeitos pelo modelo de Miedema, encontrando boa concordância. A aplicação desse formalismo de energia de defeitos em compostos intermetálicos com estrutura C15 apresenta aplicação direta em um dos sistemas em estudo, pois o  $ZrV_2$  é um intermetálico com essa estrutura.

Por fim, cabe ressaltar que existem outros métodos de modelagem de energias de formação e conseqüentemente diagramas de fase. O mais famoso é o método CALPHAD. Este método, inicialmente desenvolvido na década de 70, é um método a primeiros princípios envolvendo otimizações e minimizações de conjuntos de equações descritivas das energias livres de Gibbs para diferentes espécies químicas. Entretanto, como pode ser constatado em SURYANARAYANA [6], a previsão de extensão de solução sólida pelo MM é na grande maioria das vezes equivalente àquela obtida pelo método CALPHAD. Soma-se a isso a maior simplicidade de aplicação do método, o que faz do modelo de Miedema uma ferramenta útil para estudos de mecanossíntese, sendo, então, aplicado neste trabalho.

### 2.2.7 - Modelagem Microestrutural

A modelagem microscópica da mecanossíntese trata essencialmente da evolução microestrutural das partículas através do tempo. Frente à ação mecânica da moagem, pode-se dividir a mecanossíntese em três tipos de sistemas: os de comportamento dúctil, os sistemas com componentes dúcteis e frágeis e, por fim, os sistemas de comportamento frágil. Historicamente, a mecanossíntese foi intensamente aplicada a sistemas com comportamento dúctil. Tais sistemas são, ainda hoje, os mais bem entendidos em termos da evolução microestrutural, pois esta pode ser explicada por mecanismos de deformação plástica, fusão a frio e fratura de partículas acoplados ao

contínuo processo de difusão. BENJAMIN e VOLIN [8] publicaram o primeiro trabalho sobre modelagem da mecanossíntese utilizando o sistema Fe-Cr (50:50 %vol.). Segundo os autores, o processo de mecanossíntese de sistemas dúcteis pode ser descrito em cinco etapas:

1. Inicial;
2. Predominância da Cinética de Soldagem a Frio;
3. Formação de partículas equiaxiais;
4. Início da Orientação aleatória por Fusão a Frio;
5. Estado estacionário.

Do estágio inicial –no caso, os primeiros 12 minutos–, consta a formação de uma fina camada de material aderida à superfície dos corpos moedores (1% em massa) e o aparecimento de granulometrias de pó mais finas e mais grosseiras que a inicial, muito embora a distribuição inicial de tamanho de partículas não seja fortemente afetada. Inicialmente, as partículas mais grosseiras se formam pelo achatamento das partículas de pó equiaxiais. Posteriormente, no final da etapa, já se observam partículas arranjadas em fatias lamelares dos constituintes elementares (partículas-compósito). Já a fração mais fina (no caso estudado passante em #325 ( $<45\mu\text{m}$ )) é formada por partículas equiaxiais oriundas de fragmentos das partículas do pó inicial, que tende a diminuir com o tempo pela conversão em partículas aciculares devido aos seguidos processos de colisão. A dureza das partículas pouco se altera nesta etapa.

A etapa seguinte se caracteriza por um aumento substancial da fração de partículas grosseiras, de granulometria superior a inicial, devido à cinética de fusão a frio. Tais partículas podem ser descritas como um composto de formação lamelar multicamada. O mesmo ocorre para a camada soldada nos corpos de moagem. Já as granulometrias mais finas permanecem constituídas por partículas de pó elementar, porém primordialmente aciculares, muito provavelmente formadas pela fragmentação das extremidades das agulhas que não se fundiram a frio. A microdureza das partículas sofre, na média, um aumento em torno de 50%.

A etapa de formação de partículas equiaxiais –no caso estudado, de 30 a 60 minutos–, é caracterizada por uma forte queda da fração de partículas grosseiras (de forma planar) com conseqüente geração de partículas equiaxiais. Processo semelhante se dá na camada de pó aderida aos corpos de moagem que cresce a 4% em massa. A fração mais fina passa a se constituir de partículas-compósito aciculares semelhante às frações mais grosseiras, deixando de existir nas formas elementares iniciais –no caso,

partículas de ferro e de cromo. A microdureza sobe a aproximadamente 130% do valor inicial.

A quarta etapa, a etapa de início da orientação randômica por fusão a frio, descreve a constante formação de partículas-compósito não mais orientadas paralelamente, mas sim aleatoriamente, devido à fusão a frio de partículas-compósito equiaxiais, sob as mais variadas orientações, por todas as frações de tamanho. Mecanicamente, este período caracteriza-se por um aumento substancial da microdureza (300% para partículas livres) e por uma substancial diferença, a maior em todo o processo de mecanossíntese, entre a microdureza destas (mais duras) e das aderidas (menos duras). Já a adesão aos corpos moedores chega a 6% em massa ao final da etapa.

Por fim, o estado estacionário está associado a distribuição de tamanhos de partículas constante, bem como a uma saturação da microdureza das partículas ao longo do tempo, muito embora o processo de refinamento estrutural dado pelo grau de homogeneização das mesmas continue, o que se traduz em maior homogeneidade em todas as faixas de tamanho. O estado estacionário também se caracteriza por uma equivalência entre a dureza das partículas livres e das aderidas aos corpos moedores, bem como por uma redução dessas últimas a aproximadamente 1% em massa.

Naturalmente, o estado estacionário é função das condições de moagem bem como das propriedades físico-químicas do sistema em questão, de tal sorte que, por exemplo, no caso estudo por BENJAMIN e VOLIN [8] (Fe-Cr)(50%vol), o sistema não evolui para a formação de nenhum tipo de composto intermediário ou mesmo de solubilização sólida de um elemento no outro. Propuseram, então, a espessura acicular ( $\varepsilon$ ) dos constituintes elementares da estrutura da partícula-compósito como sendo o parâmetro microestrutural e sua variação como medida do avanço do processo através do tempo. Assim, a redução de  $\varepsilon$  traduz-se em maior homogeneidade física e química do pó. Tal medida pode ser acompanhada por microscopia ótica, tendo o seu limite de resolução entendido como a condição de homogeneidade microestrutural ideal da mistura sólida das fases elementares.

Assumindo que a energia de moagem é constante através do tempo e que a energia requerida por unidade de deformação ( $\varepsilon = \ln \frac{L_0}{L}$ ) é uma função linear da dureza Vickers instantânea da partícula, obtiveram:

$$\varepsilon(t) = \frac{K}{4,57} \ln(1 + 0,365 t) \quad (2.20),$$

para um comportamento da dureza aproximado a uma descrição linear segundo a forma:

$$H(t) = 125 + 4,57 t \quad (2.21),$$

sendo  $K$  uma função da energia adicionada ao sistema e do trabalho de endurecimento do material processado e  $t$  o tempo.

Cabe ressaltar que, em casos como este estudado por BENJAMIN e VOLIN [8], a evolução microestrutural é descrita exclusivamente pelo parâmetro de refinamento estrutural  $\varepsilon$  e a microdureza. Todavia, para sistemas que possam evoluir para um composto intermetálico, solução sólida ou mesmo um estado amorfo, o parâmetro  $\varepsilon$  passa a não ter mais sentido físico a partir de um determinado instante no qual, por exemplo, o parâmetro de rede passa a variar com a solubilização sólida de um metal na rede cristalina do outro.

A descrição da mecanossíntese acima apresentada é aplicável a sistemas binários nos quais ambos componentes apresentam comportamento dúctil. Sistemas dúctil-frágil usualmente resultam em dispersões homogêneas da fase frágil na matriz dúctil. Neste caso, a fase frágil está presente junto às interfaces de fusão a frio das partículas de pó dúcteis, e vai, gradualmente, se dispersando na fase dúctil.

Já para sistemas frágeis, a microestrutura apresenta um perfil granular, formado por partículas equiaxiais, devido a incorporação de partículas de um constituinte no outro –de maior proporção atômica/volumétrica. Diferentemente dos sistemas dúcteis, onde os mecanismos dominantes são a deformação plástica, a fusão a frio e a fratura (parte mecânica) e a difusão atômica, a evolução microestrutural dos sistemas frágeis não é bem descrita pela ação mecânica desses mecanismos. Por isso, muitos autores têm lançado mão de mecanismos alternativos tais como fusão superficial das partículas de pó, microdeformação e microdifusão e deformação incrementadas por temperatura com o intuito de explicar a evolução microestrutural sofrida por esses sistemas.

DAVIS *et al.*[13] estudaram a mecanossíntese de sistemas binários do tipo frágil-frágil (Ge-Si e Ni-Zr), sendo os primeiros a proporem a importância de mecanismos complementares de ação mecânica, induzidos pelo aumento de

temperatura, na descrição da mecanossíntese. Os resultados das moagens do sistema Ge-Si, em condição ambiente e com resfriamento por N<sub>2</sub> líquido, sugeriram que a temperatura atingida pelas partículas de pó durante a moagem tem um papel chave no desenvolvimento microestrutural de materiais frágeis, isto porque a moagem com N<sub>2</sub> líquido não resultou em solubilização sólida do sistema, enquanto que a moagem sob condição ambiente evoluiu para solução sólida. Segundo os autores, o aumento de temperatura, quando da moagem em condição ambiente, sustenta a hipótese de que a mecanossíntese de materiais frágeis é um processo termicamente ativado, pois promove a cinética de evolução microestrutural por meio de mecanismos de transporte alternativos como os supracitados.

Todavia, evidências experimentais que não suportam a hipótese de significativo aumento de temperatura também foram observadas. Como exemplo cita-se a moagem do Bi metálico ( $T_{\text{fusão}} = 544 \text{ K}$ ), onde a análise microestrutural por MEV não revelou nenhum efeito de fusão superficial das partículas do metal na microestrutura das mesmas [13].

Por fim, DAVIS *et al.* [13] ainda propuseram processos de microdeformação em volumes livres de defeitos, deformação superficial, deformação plástica por tensões hidroestáticas ou por mecanismos de desgaste por fricção como potenciais mecanismos de evolução microestrutural durante a mecanossíntese de materiais frágeis.

Nos últimos anos alguns sistemas de ligas metálicas vêm sendo estudados por técnicas de absorção de raios-X (SAXS, EXAFS) em conjunto com técnicas mais tradicionais de microscopia (MEV e MET), difração (DRX) e calorimetria (ATD e ATG) objetivando caracterizar a evolução estrutural sofrida por esses materiais durante o processo de mecanossíntese, tanto em escala microestrutural quanto atômica. A complementaridade dessas técnicas tem sido capaz de fornecer um entendimento cada vez mais profundo dos processos ocorridos em fase sólida, permitindo, por exemplo, maior compreensão dos processos de amorfização de ligas (BABANOV *et al.* [29], LIN *et al.* [30]), formação de solução sólida (GERASIMOV *et al.* [31]) e formação de materiais nanoestruturados (GAFFET *et al.* [32]).

## **2.3 - Interações com o Hidrogênio**

### **2.3.1 - Aspectos Gerais e Breve Histórico**

As interações do hidrogênio com metais e ligas, sejam eles cristalinos, nanocristalinos, quasicristalinos ou amorfos, têm sido exaustivamente estudadas nos últimos anos [33,34,35]. Isto porque dois aspectos antagônicos abordados neste tema são de forte interesse tecnológico. São eles: a fragilização pelo hidrogênio [36] e a estocagem mássica de hidrogênio em ligas metálicas [37].

Ligas amorfas e vidros metálicos, além, naturalmente, das ligas cristalinas, têm sido extensivamente investigados quanto a suas interações com o hidrogênio, objetivando aplicação na tecnologia de pilhas a combustível como tanques armazenadores, separadores, purificadores e reformadores de hidrogênio [38].

No que tange a estocagem mássica do hidrogênio, uma liga armazenadora de hidrogênio ideal deve ter as seguintes propriedades: alta capacidade de armazenagem; alta taxa de descarga; ser de fácil ativação (baixa oxidação superficial); ter ciclo de vida longo; apresentar baixa taxa de autodescarga; e, por fim, apresentar rápida cinética de absorção e dessorção em condição ambiente ou nas condições de aplicabilidade tecnológica da mesma.

Alguns hidretos metálicos apresentam como principais propriedades uma alta e reversível capacidade molar e volumétrica de estocagem. Como exemplo, cita-se o  $MgH_2$  com 7% de capacidade de estocagem em massa de H, equivalente a  $14 \text{ MJ/dm}^3$ , contra  $10 \text{ MJ/dm}^3$  para o  $H_2$  líquido a 20 K. Todavia, a maioria dos compostos intermetálicos aplicados comercialmente apresenta valores de capacidade de estocagem de até 2% em massa, limitando assim a sua aplicabilidade a sistemas móveis de pequeno porte (baterias de telefones) e estáticos de grande porte.

Na maioria dos hidretos metálicos o H comumente ocupa os sítios tetraédricos e/ou octaédricos da rede cristalina do sistema metálico original. Excetuando o  $VH_2$ , os hidretos metálicos são demasiadamente estáveis para operação em sistemas móveis de estocagem, onde condições de operação mais moderadas (de 1 a 15 bar de pressão e de  $-10$  a  $120^\circ\text{C}$  de temperatura), se traduzem em maior segurança e por isso são requeridas. Alguns metais possuem elevada capacidade de estocagem de hidrogênio na forma de solução sólida ou mesmo como hidretos. Este é o caso de metais como, por exemplo, Ti, Zr, Nb, Mg e suas ligas policristalinas, nos quais é possível estocar de 1 a 7 % em massa

de hidrogênio. Algumas limitações, entretanto, são observadas, tais como a elevada temperatura de dessorção –relacionada a já citada alta estabilidade termodinâmica–, com concomitante baixa capacidade de descarga em condições de temperatura e pressão mais amenas, e a deterioração apresentada após poucos ciclos de carga/descarga de hidrogênio.

Soluções sólidas de estrutura cristalina ccc à base de vanádio são capazes de armazenar quantidades superiores a 3,6% em massa à temperatura ambiente. Porém, tais ligas têm baixa capacidade de dessorção, mesmo com tratamento térmico, além de serem de difícil ativação, por ausência de atividade eletro-catalítica quando em contato com eletrólito alcalino. OKADA *et al.* [39] observaram que adições de Zr ao sistema V-Ti-Ni dão origem à fase Laves nos contornos de grão da matriz ccc, aumentando sua capacidade de absorção de hidrogênio. Tendo em vista que o sistema Nb-V forma solução sólida em todo o intervalo de composição, uma potencial alternativa é a incorporação de uma fase de Laves a este sistema.

Neste sentido, a busca por um somatório de propriedades funcionais que permita a aplicação de um material como armazenador de hidrogênio passa pelo desenvolvimento de ligas metálicas multifásicas com microestrutura controlada. O primeiro passo seria encontrar, entre um vasto campo de possibilidades, o melhor composto intermetálico capaz de operar nas condições de temperatura e pressão desejadas. Desta forma, a caracterização termodinâmica dos sistemas Composto Intermetálico-Hidrogênio passa a ter fundamental relevância, atuando como fator de corte no processo de escolha desses materiais visando uma aplicação comercial.

AKIBA e IBA [40] conceituaram uma nova classe de liga armazenadora baseada em sistemas multicomponente do tipo  $AB_2$ . Estes compostos constituem-se de Zr ou Ti para o átomo A e metais de transição dos grupos V, VI e VII para o átomo B, dando origem a soluções sólidas do tipo ccc freqüentemente acompanhadas de fases cristalinas do tipo Laves. Estas fases podem ser do tipo C14 (hexagonal, protótipo  $MgZn_2$ ) ou C15 (cúbica, protótipo  $MgCu_2$ ) e apresentam grande capacidade de armazenamento de hidrogênio devido ao grande número de sítios octaédricos e tetraédricos presentes em sua estrutura cristalina, além de fácil ativação e capacidade de descarga superior (300-400 mA h  $g^{-1}$ ) a das ligas  $AB_5$  (250-300 mA h  $g^{-1}$ ) mais tradicionais. Por exemplo, o composto  $ZrV_2$  absorve até 5,5 átomos de H por fórmula unitária, sendo por isso um potencial candidato para aplicações em estocagem de hidrogênio.

Especial atenção tem sido dada aos sistemas do tipo AB<sub>2</sub> contendo Zr, que é, reconhecidamente, um elemento formador de fase Laves. O zircônio tem sido estudado em muitos sistemas metálicos como, por exemplo: Zr-Cr-Ni-Al, Mg-Ti-Zr-Ni, Zr-Mn, Zr-Mn-Ni, Zr-Ni, Zr-Ni-V, Zr-Ti-Mn-V-Ni-Fe, Zr-Mn-Fe-Co-V, Ti-Zr-Mn-Cr, Ti-Zr-V-Mn-Cr-Ni, etc. Tais sistemas apresentam, de um modo geral, limitações quanto a baixa taxa de descarga de hidrogênio e difícil ativação, impossibilitando, até o presente momento, o uso comercial desses materiais como eletrodo negativo em baterias de níquel.

O número de artigos científicos relatando estudos das propriedades de ligas amorfas absorvedoras de hidrogênio obtidas por moagem têm crescido nos últimos anos apesar de serem ainda incipientes. YANG *et al.* [41] estudaram a liga ZrCr<sub>0,4</sub>Mn<sub>0,2</sub>V<sub>0,1</sub>Ni<sub>1,3</sub> quando submetida a moagem em moinho de bolas. Observou-se uma redução da capacidade eletroquímica de descarga da liga original (fase Laves) de 324mA.h/g para até 25mAh/g, após amorfização. LIU *et al.* [42] estudaram a capacidade de absorção de ligas Mg<sub>x</sub>-Ni<sub>100-x</sub> (x=10-90) obtidas por mecanossíntese. Observou-se que somente as ligas amorfas (x=30-60) foram capazes de absorver e desorver hidrogênio eletroquimicamente a temperatura ambiente. Para x=45-50 geraram valores superiores a 350mA.h/g –para densidades de corrente de 100mA/g–, apesar do ciclo de vida de carga/descarga ter sido pequeno.

Já a nanoestruturação vem sendo bastante abordada, especialmente para o sistema Mg-Ni e correlatos. Estudos sobre a nanoestruturação do pó de ligas AB<sub>2</sub> a base de Zr apresentam-se promissores. CHEN *et al.* [43] verificaram que a liga Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>[(NiVMnCo)<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub>]<sub>2+α</sub> nanocristalina apresenta alta capacidade de descarga (379mA.h/g) e ciclo de vida superior.

TANAKA *et al.* [44] estudaram o sistema Zr-Ni-V (Zr<sub>35</sub>Ni<sub>65-x</sub>V<sub>x</sub> x=10-25 e Zr<sub>25</sub>Ni<sub>75-x</sub>V<sub>x</sub> x=10-50) e observaram que as propriedades de estocagem de hidrogênio das ligas nanocristalinas, obtidas por *melt-spinning*, foram, na sua maioria, superiores as da fase amorfa, porém inferiores ao material policristalino, especialmente com relação à descarga de hidrogênio.

Pelos resultados recentemente apresentados, alguns aqui explicitados, entende-se que pouco é entendido acerca dos efeitos da nanoestruturação e da amorfização sobre as ligas metálicas na capacidade de estocagem de hidrogênio desses materiais. Além disso, quase nada é explicitado acerca dos efeitos da geração de defeitos cristalinos sobre o

espectro de energia dos diferentes sítios intersticiais quando da moagem desses materiais.

A estocagem de hidrogênio é normalmente conduzida pela incorporação do hidrogênio atômico, a partir de sua forma gasosa ( $H_2$ ), no material (sistema sólido-gás) ou pela eletrólise da água/solução alcalina, gerando hidrogênio atômico que é então incorporado no material.

No primeiro caso, os sistemas contendo hidrogênio operam sob dois regimes: aberto, onde a recarga com  $H_2$  se traduz em contaminação por impurezas como o  $O_2$ ,  $H_2O$  e  $CO$ ; e fechado onde a carga de hidrogênio é reciclada constantemente [45]. Para regime aberto, uma propriedade necessária para os materiais armazenadores é a estabilidade quanto ao número de ciclos de absorção e dessorção. Nos sistemas intermetálicos do tipo  $AB_2$  o oxigênio atua promovendo uma redução permanente da capacidade de estocagem, enquanto que para intermetálicos  $AB_5$  o  $O_2$  atua como reagente e traduz-se em pequena redução da capacidade de estocagem. Já o  $CO$  é um sério contaminante para ambos sistemas, muito embora a recuperação da capacidade de armazenamento seja possível após reciclagem em  $H_2$  puro. Assim, o horizonte de aplicação tecnológica de cada composto depende do comportamento do sistema frente a impurezas e os ciclos de carga/descarga.

Já para a estocagem via ação eletrolítica, a capacidade de descarga está diretamente relacionada à ação eletro-catalítica do material [46]. Mais uma vez, um sistema multifásico que compreenda a existência de uma fase armazenadora de hidrogênio (fase matriz) somado a uma segunda fase que atue como um coletor de micro-corrente e, principalmente, como catalisador eletroquímico da reação do hidrogênio da fase matriz, possibilita uma descarga de  $H_2$  maior e mais rápida.

### 2.3.2 - Difusão do Hidrogênio em Metais

A difusão do H em metais é classicamente estabelecida como um processo de difusão por interstícios, sendo por isso, muito mais rápida que a auto-difusão do metal e que a difusão do carbono, tradicionalmente estudada em metalurgia, devido a um efeito de tamanho/massa atômica [47]. Os coeficientes de difusão química ( $D^*$ ) e intrínseca ( $D$ ) são parâmetros comumente obtidos das medidas experimentais de difusão do H em metais. O primeiro diz respeito ao fluxo de H devido ao gradiente de concentração. O

segundo descreve o caminho aleatório dos átomos de H individualmente (difusão por traçador) na ausência de gradiente de concentração, sendo por isso medido sob condições de equilíbrio termodinâmico.

A Tabela 2.5 a seguir apresenta um comparativo dos parâmetros de difusão do hidrogênio em alguns metais de interesse tecnológico.

Tabela 2.5 - Parâmetros de difusão do H em metais.

Espécie Atômica	$T$ (K)	$D_0$ ( $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
Fe	290-1040	4,2	0,040
Nb	108-250	$0,9 \pm 0,2$	$0,068 \pm 0,004$
	250-560	$5,0 \pm 1,0$	$0,106 \pm 0,006$
Pd	131-220	0,042	0,13
	230-760	2,9	0,23
V	143-667	$3,1 \pm 0,8$	$0,045 \pm 0,004$

Os métodos experimentais para investigação da difusão do H em metais são classificados de acordo com a condição de equilíbrio da distribuição do H no material. FUKAI [35] resume em uma tabela, aqui reproduzida em parte, os principais métodos de medição de difusividade (Tabela 2.6).

MAJER *et al.* [48] estudaram a difusão do  $\text{ZrV}_2\text{H}_x$  ( $0,5 \leq x \leq 4,1$ ) por RMN na faixa de 240-480K. Para  $x \leq 2$  observou-se que os átomos de H ocupam exclusivamente os sítios tetraédricos do tipo  $\text{Zr}_2\text{V}_2$  (sítios *g*). Para  $x > 2$ , o H passa também a ocupar sítios tetraédricos *e* ( $\text{ZrV}_3$ ), refletindo em um aumento da energia de ativação para a difusão, a qual diminui para  $x > 2$ .

Tabela 2.6 - Métodos experimentais para medidas de difusão do H em metais.

Método experimental	Propriedade Medida
Permeação (sorção-dessorção) <sup>a</sup>	Difusividade Solubilidade
Método eletroquímico <sup>a</sup>	Difusividade Solubilidade
Relaxação da Resistividade <sup>a</sup>	Difusividade
Ressonância Magnética Nuclear <sup>b</sup> (RMN)	Frequência de saltos (Tempo de Relaxação) Difusividade (Gradiente de Campo Pulsante)
Efeito Mössbauer <sup>b</sup>	Frequência de saltos
Espalhamento quase-elástico de neutrons <sup>b</sup>	Frequência de saltos Caminho Difusividade

a: medidas fora do equilíbrio

b: medidas no equilíbrio

### 2.3.3 - Estocagem do Hidrogênio em Metais

#### 2.3.3.1 - Sistemas AB<sub>5</sub>, AB<sub>2</sub> e AB

As diferentes famílias de compostos intermetálicos armazenadores de hidrogênio são classificadas com base em sua estrutura cristalina. Os compostos AB<sub>5</sub> possuem estrutura hexagonal. Porém, tais sistemas apresentam grande expansão volumétrica ao absorver hidrogênio, com consequente encurtamento do ciclo de estabilidade. A elevada expansão volumétrica também é a principal causa da degradação das propriedades de absorção de H. Este é o caso do LaNi<sub>5</sub> com expansão volumétrica de 20 a 25%, a qual é fortemente correlacionada à formação de defeitos de rede, e consequente fragilização do material. Esta limitação foi resolvida pela substituição parcial do Ni pelo Co, e abriu uma ampla rota de desenvolvimento para os sistemas MNi<sub>5</sub>H, utilizados como bateria, bem como para sistemas multicomponente pela substituição de átomos A e/ou B (La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>Ni<sub>5</sub>, MNi<sub>5-y</sub>B<sub>y</sub> e La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>Ni<sub>5-y</sub>B<sub>y</sub>). Todavia, o baixo percentual mássico de estocagem de H restringe sua aplicabilidade comercial.

Os sistemas  $AB_2$  são derivados de estruturas cristalinas do tipo Laves. Para aplicações em armazenamento de hidrogênio, os compostos intermetálicos mais interessantes dessa família são constituídos por Ti ou Zr, como átomo A. Átomos de terra-rara normalmente conduzem a compostos com tendência a desproporcionamento dos hidretos e amorfização, tornando-os menos atrativos para aplicações comerciais [45]. Já o átomo B é representado por diferentes combinações de metais de transição do terceiro período (3d) como V, Cr, Mn e Fe. Assim, uma grande variedade de sistemas pode ser concebida por meio da substituição parcial dos átomos A e B. Um exemplo prático é o sistema  $(Ti_{0,98}Zr_{0,02})(V_{0,49}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5})$  atualmente utilizado como tanque de estocagem de hidrogênio para uma unidade de pilha a combustível de um submarino alemão [45]. Cabe ressaltar que a utilização de sistemas multicomponente da família  $AB_2$  como bateria não é bem sucedida, haja vista problemas ainda não resolvidos de decrepitação e corrosão associada à presença de impurezas no  $H_2$ .

A baixa capacidade de ativação das ligas tipo  $AB_2$  a base de Zr está intimamente ligada a oxidação superficial sofrida por elas. Normalmente os eletrodos dessas ligas necessitam de mais de 50 ciclos de ativação para estarem totalmente carregados. Para tentar minimizar este problema de ativação, alguns estudos têm sugerido a moagem da liga inicial com outra liga, de maior capacidade de ativação, capaz de modificar a superfície das partículas de pó da fase desejada sem alterar substancialmente sua capacidade de carga. LEE *et al.* [49] validaram o tratamento superficial do pó da liga  $Zr_{0,9}Ti_{0,1}(V_{0,5}Mn_{0,7}Ni_{1,2})_{0,92}$  com  $Ti_{0,2}Zr_{0,8}V_{0,5}Mn_{0,5}Ni$  por meio da moagem em moinho de bolas (RCM 15:1). Os resultados demonstraram serem necessários somente 4 ciclos de ativação para que a liga  $Zr_{0,9}Ti_{0,1}(V_{0,5}Mn_{0,7}Ni_{1,2})_{0,92}$  seja totalmente carregada após moagem por 3 horas com 5% em massa de  $Ti_{0,2}Zr_{0,8}V_{0,5}Mn_{0,5}Ni$ .

A capacidade de armazenagem via reação eletroquímica dessas ligas é bastante limitada se comparada àquela obtida por reação sólido-gás, pois reações interfaciais com a solução de eletrólito se desenvolvem durante o carregamento. Neste sentido, JOUBERT *et al* [50] buscaram melhorar a performance eletroquímica dos sistemas  $ZrCr_{0,8}Ni_{1,2}$  e  $ZrNi_{1,2}Mn_{0,6}V_{0,2}Cr_{0,1}$  (fase Laves, tipo  $AB_2$ ) pela adição da fase  $Zr_7Ni_{10}$  e de terra-rara (LaNi e CeNi), separadamente. Segundo os autores, o aumento da capacidade de absorção observado se deve a modificações nas propriedades superficiais dos grãos da liga promovidas pelas fases adicionadas, que passam a atuar como sítios ativos na camada superficial de óxidos, formada nas interfaces com a fase Laves. Além disso, as fases  $Zr_7Ni_{10}$  e  $MNi$  formam hidretos estáveis que facilitam a difusão do

hidrogênio, bem como aumentam a decrepitação, criando novas superfícies para hidretação a cada ciclo de carga/descarga.

Recentemente JURCZYK *et al.* [51] utilizaram materiais do tipo  $ZrV_2$  obtidos por mecanossíntese visando aplicação como eletrodos metálicos absorvedores de hidrogênio. As mecanossínteses dos sistemas Zr-V, Zr-V-Ni e Zr-Ti-V-Cr-Ni (razão atômica 1:2) fornecem materiais amorfos após 30 horas de moagem em moinho SPEX<sup>®</sup>. Após um tratamento térmico a 1070 K por 1 hora, obteve-se um material nanocristalino final com composições  $ZrV_2$ ,  $ZrV_2Ni(10\%massa)$  (estrutura cristalina C15) e  $Zr_{0,35}Ti_{0,65}V_{0,85}Cr_{0,26}Ni_{1,30}$  (C14) pelas substituições parciais do V por Ni e do Zr e V por Ti, e Cr e Ni, respectivamente. Os materiais foram caracterizados eletroquimicamente quanto a capacidade de descarga nos estados amorfo (A) e nanocristalino (NC) (Tabela 2.7).

Tabela 2.7 - Capacidade de Descarga para ligas do tipo  $ZrV_2$ .

Composição	Capacidade de Descarga (mA.h.g <sup>-1</sup> )
$ZrV_2$ (A)	0
$ZrV_2$ (NC)	0
$ZrV_2Ni(10\%massa)$ (A)	38
$ZrV_2Ni(10\%massa)$ (NC)	92
$Zr_{0,35}Ti_{0,65}V_{0,85}Cr_{0,26}Ni_{1,30}$ (A)	90
$Zr_{0,35}Ti_{0,65}V_{0,85}Cr_{0,26}Ni_{1,30}$ (NC)	135

Observou-se que os materiais nanoestruturados apresentaram maior capacidade de descarga, especialmente aqueles com modificação parcial dos átomos de Zr e V, demonstrando o potencial do processo de mecanossíntese no desenvolvimento e melhoramento das propriedades de interesse de sistemas armazenadores de hidrogênio.

Por fim, os compostos da família AB representaram a primeira descoberta de ligas/compostos intermetálicos armazenadores de hidrogênio. Todavia a grande sensibilidade a impurezas gasosas, notadamente  $O_2$ ,  $H_2O$  e  $CO$  contribuíram para o seu abandono.

### 2.3.3.2 - Cristalografia: Fase Laves (AB<sub>2</sub>) e Hidretos Metálicos

Três fatores principais controlam a formação e a estrutura de compostos intermetálicos: tamanho atômico relativo, valência relativa e eletronegatividade relativa (fator eletroquímico) dos átomos constituintes [47]. No caso de estruturas compactas (*close-packed*), o tamanho atômico (raio) é tido como o mais importante, pois retrata a eficiência com que o espaço é preenchido. Este é também o caso de compostos AB<sub>2</sub> formadores de fases Laves. Em alguns casos de estrutura compacta, o efeito da valência relativa (diferença do número de elétrons de valência dos átomos constituintes) predomina sobre o do tamanho atômico.

As fases Laves denominam um amplo grupo de compostos intermetálicos do tipo AB<sub>2</sub> que se combinam em 3 tipos de estrutura: (a) MgCu<sub>2</sub>, (b) MgZn<sub>2</sub> e (c) MgNi<sub>2</sub>, sendo (a) e (c) cúbicas e (b) hexagonal. Como se tratam de estruturas compactas, estes compostos devem ser entendidos em termos da criação de densas estruturas de empacotamento de átomos de tamanhos distintos. Por isso, são observados dentro de um limitado intervalo de razão de raio atômico (fator de tamanho) de aproximadamente 1,225 (A/B), e em proporções específicas dos seus constituintes.

Exemplos de compostos tipo MgCu<sub>2</sub> são o ZrV<sub>2</sub>, ZrV<sub>0,5</sub>Ni<sub>1,5</sub> e ZrMnNi. Segundo a nomenclatura de *Strukturbericht*, estes compostos apresentam estrutura cristalina C15 conforme a Figura 2.6A. Nela, a célula unitária é ocupada por oito “moléculas” AB<sub>2</sub> e pode ser descrita pela integração de duas redes cristalinas distintas, sendo uma cúbica do tipo adamantano –estrutura do carbono na forma alotrópica do diamante e do Si metálico (Figura 2.6B)– ocupada pelo maior átomo A, e outra tetraédrica ocupada pelo menor átomo B. Os átomos B ficam nos vértices dos tetraedros, os quais compartilham entre si esses átomos. Os átomos A ficam acomodados nos espaços formados pela estrutura tetraédrica, empilhados segundo a ordem genérica ABCABC. Assim, o número de coordenação resultante para os átomos A é 16, onde cada átomo A tem, a sua volta, 4 outros átomos da mesma espécie a uma distância  $\frac{a\sqrt{3}}{4}$  e 12 átomos B a uma distância de  $\frac{a\sqrt{11}}{8}$  (Figura 2.6C). Já cada átomo B fica envolvido por 6 átomos da mesma espécie, a uma distância  $\frac{a\sqrt{2}}{4}$  e 6 átomos do tipo A, a uma distância  $\frac{a\sqrt{11}}{8}$ . Já a célula unitária hexagonal, C14, é apresentada na Figura 2.6D.

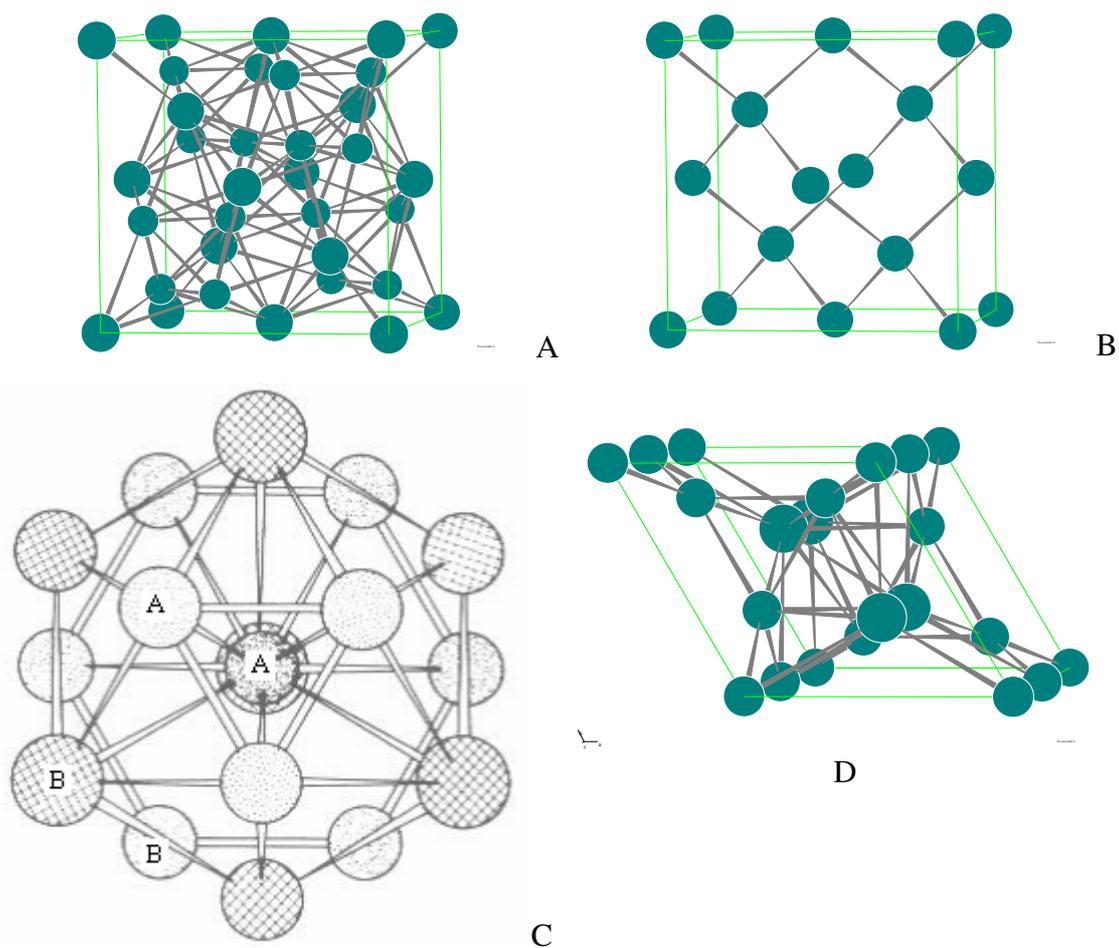


Figura 2.6 - Células unitárias da fase Laves  $ZrV_2$ : (A) cúbica, C15; (B) rede tipo adamantano para o Zr; (C) coordenação 16 para cada átomo A [47]; (D) hexagonal, C14.

No caso de hidretos, os átomos de H ocupam os sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos das redes cristalinas dos metais. Este é o caso para os hidretos metálicos de rede cfc, hexagonal compacto (hc) e ccc (Figura 2.7).

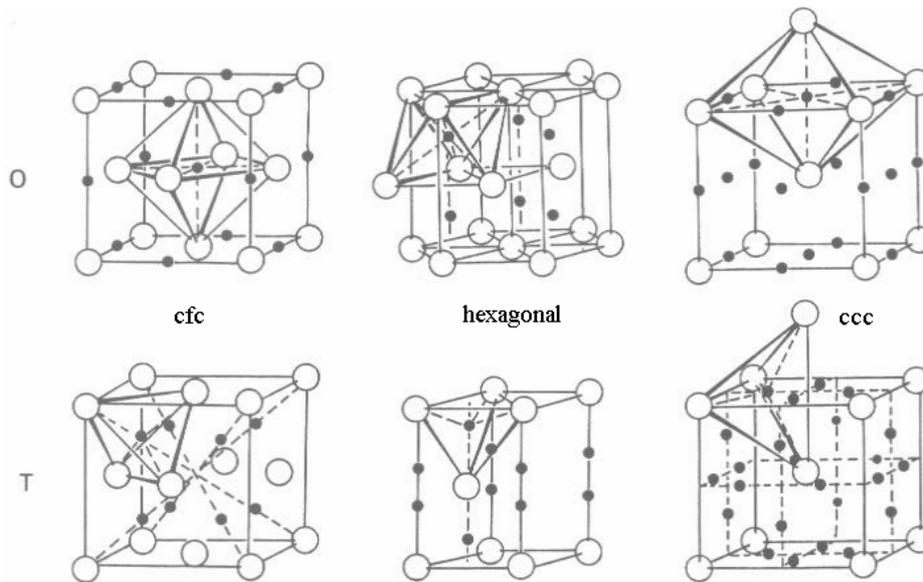


Figura 2.7 - Sítios intersticiais tetraédricos (T) e octaédricos (O) nas redes cfc, hc e ccc.

O número de sítios intersticiais por átomo metálico M é dado pela Tabela 2.8, onde consta também o raio máximo para uma esfera contida nos respectivos sítios. Já a Tabela 2.9 resume as estruturas dos hidretos de Zr, V e Nb. Cabe ressaltar que os hidretos com estrutura ccc são ordenados e normalmente com  $[H]/[M] \leq 1$ . Já os dihidretos possuem estrutura do tipo  $\text{CaF}_2$ , comum a este tipo de composto. Para o  $\text{ZrH}_2$ , observa-se uma distorção tetragonal da estrutura  $\text{CaF}_2$  para  $[H] \geq 1,66$ , correspondente ao encurtamento de um dos eixos cristalográficos ( $c/a=0,984$  para  $[H]/[M]=2$ ).

Tabela 2.8 - Número de sítios por átomo M nas células cfc, hc e ccc.

Sítio	cfc e hc		ccc	
	O	T	O	T
Número	1	2	3	6
Tamanho	0,414	0,225	0,155	0,291

Tabela 2.9 - Estrutura cristalina dos Hidretos de Nb, V e Zr.

Espécie atômica	hexagonal	cfcc	ccc
Nb	-	NbH <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Nb <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>a</sup> NbH <sup>a</sup> Nb(H)ss <sup>a</sup>
V	-	VH <sub>2</sub> <sup>a</sup>	V <sub>2</sub> H <sup>b</sup> V <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>b</sup> VH <sup>b</sup> V(H)ss <sup>b</sup>
Zr	Zr(H)ss <sup>a</sup>	ZrH <sub>2</sub> <sup>a</sup>	-

a: H nos sítios tetraédricos

b: H nos sítios octaédricos

No caso da fase de Laves AB<sub>2</sub>, os sítios tetraédricos A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> (pontilhado) e AB<sub>3</sub> (linha sólida) são mostrados na Figura 2.8. É possível notar a superposição de vértices, arestas e faces tetraédricas que caracterizam o efeito de bloqueamento de sítios tetraédricos por seus pares quando da absorção de hidrogênio.

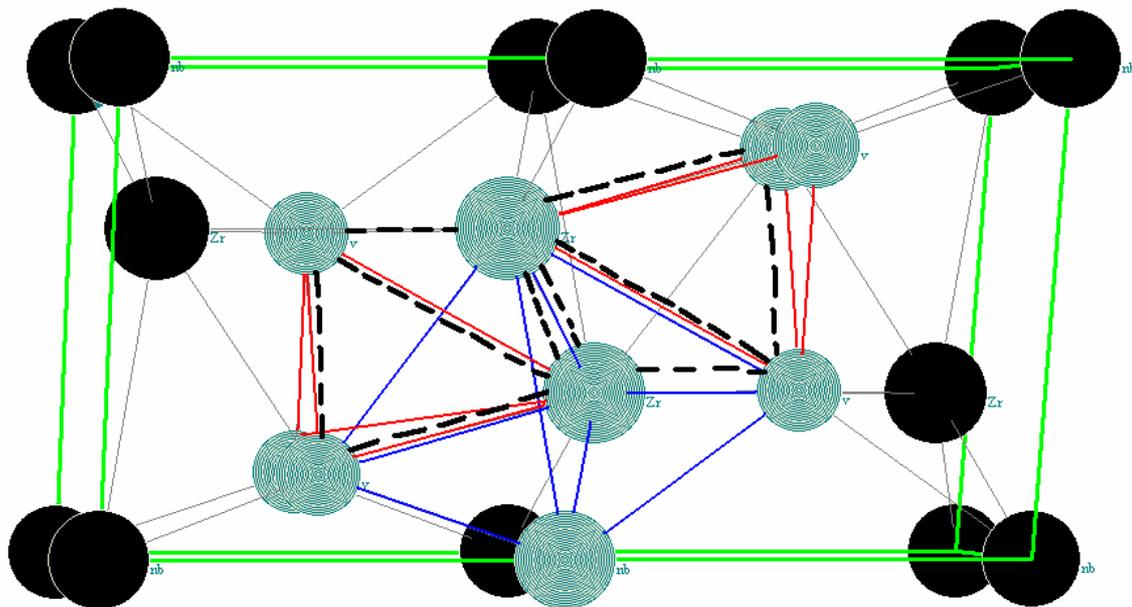


Figura 2.8 - Célula unitária do ZrV<sub>2</sub> C15; em destaque os sítios tetraédricos.

### 2.3.3.3 - Formação de Hidretos

Utiliza-se o termo hidreto metálico para descrever todas as fases pertinentes ao sistema metal-H, desde a concepção formal de composto químico, quando a rede cristalina do metal sofre mudança pela incorporação de H ou estes estão dispostos

regularmente em sítios tetraédricos ou octaédricos, até na descrição das soluções sólidas intersticiais, que são a maioria dos casos.

A formação de hidretos pela equação geral:



é sempre exotérmica. As entalpias de formação de hidretos para os metais de interesse são apresentadas abaixo (Tabela 2.10).

Tabela 2.10 - Entalpias de formação para hidretos.

	Nb	V	Zr
$\Delta H^f$ (eV/átomo H)	-0,21 (Nb→NbH <sub>0,65</sub> )	-0,37 (V→V <sub>2</sub> H)	-0,98
	-0,48 (Nb→NbH <sub>2</sub> )	-0,21 (V→VH <sub>2</sub> )	(Zr(hc)→ZrH <sub>2</sub> )

#### 2.3.3.4 - Diagramas de Fase dos Sistemas Nb-H, V-H, Zr-H e Nb-V-H

A seguir são apresentados os diagramas de fase para os sistemas Nb-H, V-H e Zr-H. Cabe ressaltar que, diferentemente dos diagramas de fase de sistemas sólido-sólido, nos sistemas metal-H (sólido-gás) não é possível mudar a temperatura do hidreto sem uma concomitante mudança de composição do mesmo, de tal modo que a concentração de equilíbrio  $[H]_{\text{sólido}}$  é função exclusivamente da temperatura e pressão de H<sub>2</sub> ambiente. Uma breve discussão dos diagramas será feita somente para a região de interesse, a saber: temperatura de -10 a 120 °C. A Tabela 2.9 serve de suporte na análise dos diagramas seguintes.

Para o sistema Nb-H (Figura 2.9), observa-se uma solubilização sólida do H no Nb(ccc) de  $\cong 3\%$  atômico para o limite mínimo de -10°C, chegando a  $\cong 11\%$  para 120°C, onde o H ocupa os sítios tetraédricos. A partir de então, o sistema Nb-H passa a precipitar a fase  $\beta$ -NbH (até 88°C) ou a fase  $\alpha'$  (de 88 a 120°C). Com o aumento da pressão de H<sub>2</sub>, a fase NbH<sub>2</sub> mais rica em H precipita até temperatura máxima de aproximadamente 90°C.

De acordo com o diagrama de fases do sistema Zr-H (Figura 2.10), o  $\alpha$ -Zr apresenta solubilização sólida praticamente nula na faixa de temperatura de interesse

(H/Zr=0,01 a 100°C). Isto se deve ao baixo coeficiente de difusão do H no Zr. Com o aumento da concentração de H, o sistema passa a formar a fase hidreto  $\delta$ -ZrH<sub>2</sub> do tipo cfc (CaF<sub>2</sub>). A transformação Zr(H)<sub>ss</sub> → ZrH<sub>2</sub> não altera a localização dos átomos de H, que permanecem nos sítios tetraédricos.

Para o sistema V-H (Figura 2.11), observa-se a formação de solução sólida ( $\alpha$ -V) até  $\cong 12\%$  (atômico) de H para temperaturas em torno de 120°C. A solubilidade terminal do H no V a baixas temperaturas é extremamente reduzida. Para maiores concentrações de H, o sistema passa a formar a fase V<sub>2</sub>H, seguido de V<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (somente para temperatura negativas). A seguir, o sistema fica restrito às fases V<sub>3</sub>H<sub>2</sub> e VH. Por fim o sistema passa a sofrer a transformação VH→VH<sub>2</sub>, em temperaturas em torno de 25°C, quando os átomos de hidrogênio deixam os sítios octaédricos e passam a ocupar os tetraédricos, conferindo grande capacidade de absorção de H pelo V (Figura 2.7). Todavia, a fase  $\gamma$ -VH<sub>2</sub> não é estável em temperaturas e pressões moderadas e se desproporciona. Já a fase  $\beta$  é muito estável e sua dessorção de H não ocorre em condições moderadas. Assim, somente metade da capacidade de estocagem do H pode ser usada nos ciclos de absorção/dessorção.

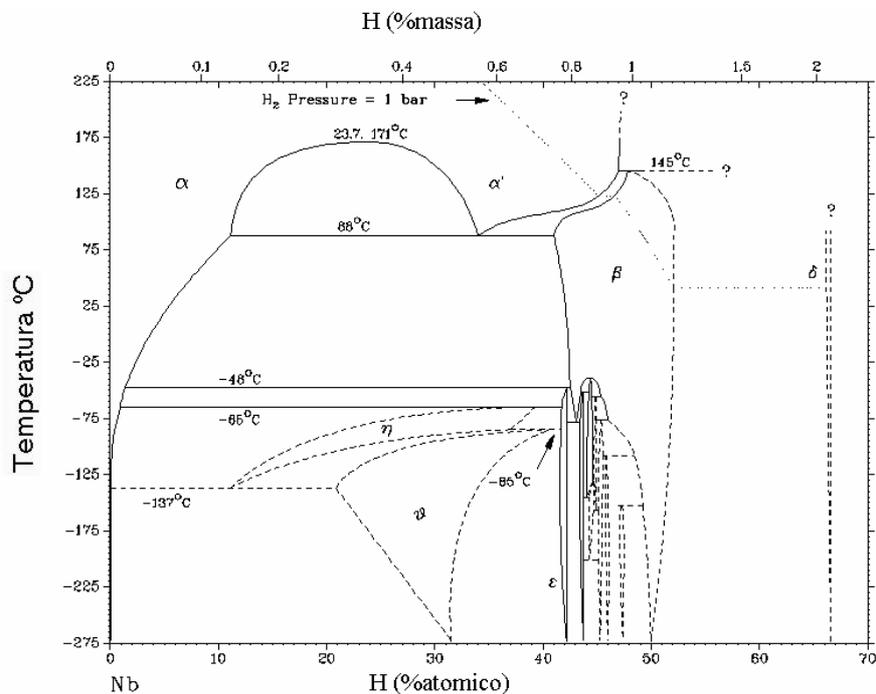


Figura 2.9 - Diagrama de fases Nb-H.

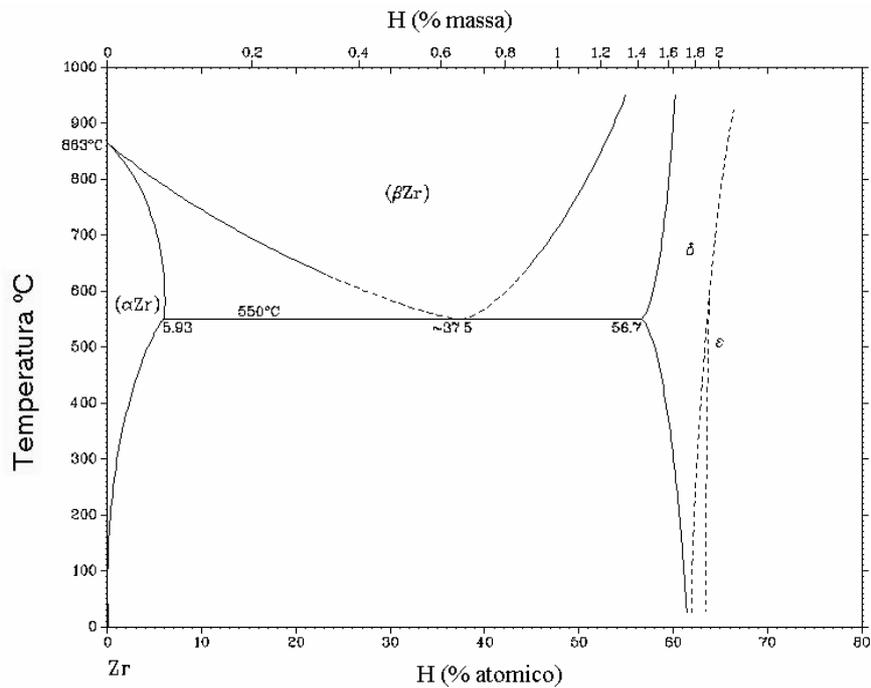


Figura 2.10 - Diagrama de fases Zr-H.

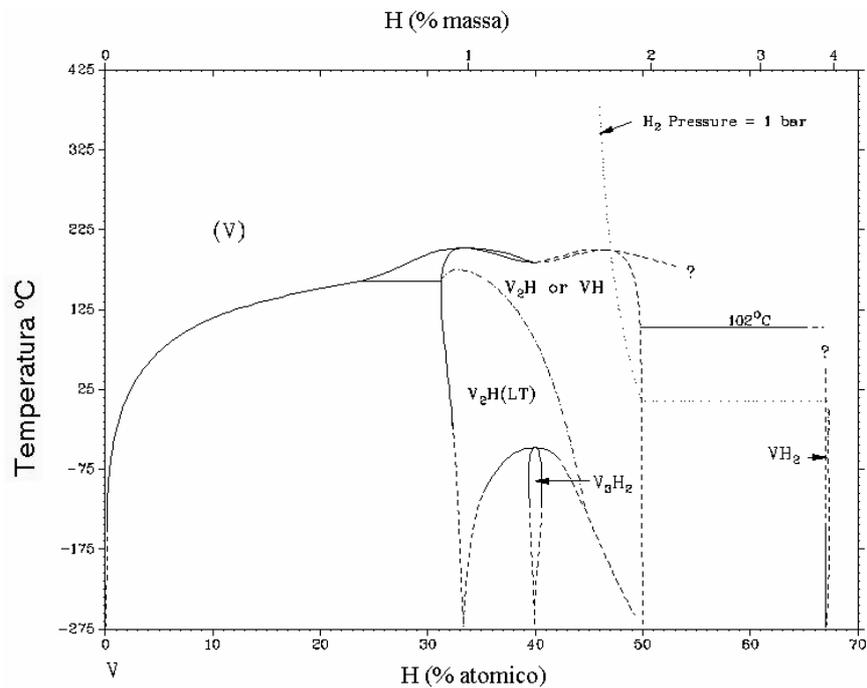


Figura 2.11 - Diagrama de fases V-H.

YUKAWA *et al.* [52] fizeram um estudo sistemático do efeito da adição de metais de transição (3d, 4d e 5d) na estabilidade dos hidretos de vanádio em composições V-M(1 e 3% molar). Os ensaios de curva PCT a 313K mostraram um comportamento de crescimento parabólico do platô de pressão percorrendo-se a tabela

periódica da esquerda para a direita, bem como uma variação linear (exceção para o Zr), para mais ou para menos, do platô de pressão em função do percentual do metal de transição, demonstrando o efeito da formação de liga na estabilidade da fase  $\gamma$ -VH<sub>2</sub>.

A dessorção de H da fase  $\beta$  (VH, V<sub>2</sub>H) foi estudada por DSC após a dessorção da fase  $\gamma$  nos ensaios de PCT. Do sistema V-H, observaram-se dois picos endotérmicos a aproximadamente 530 K (P1) e 650 K (P2). Resultados de DRX mostraram que P1 (menor pico) é devido a transformação de fase  $\beta \rightarrow \alpha$ -V(ccc), enquanto que P2 é devido a dessorção do H dos sítios octaédricos do V ccc. Para os sistemas V-M(3%mol)-H as curvas de DSC mostraram perfil semelhante. Em alguns casos não se observou o pico P1 e, de um modo geral, o pico P2 mostrou-se levemente deslocado para maiores temperaturas (até  $\cong$  673K), sugerindo que a adição de metal de transição afeta o processo de dessorção do H da fase  $\beta$ , bem como a estabilidade da mesma. Todavia, nada foi proposto para explicar a hipotética alteração do processo de dessorção de hidrogênio da fase  $\beta$  e sua estabilidade [52].

Em comparação aos sistemas binários metal-H, os sistemas liga metálica-H são naturalmente mais complexos. Isto porque a estrutura cristalina desses materiais é mais complexa, pois contém muitos tipos de sítios intersticiais com diferentes composições químicas e configurações geométricas. Neste sentido, as ligas amorfas possibilitam uma contínua variação das configurações locais dos interstícios. Assim, espera-se que os átomos de H se distribuam em um número ainda maior de estados energéticos, não se traduzindo, obrigatoriamente, em maior absorção de hidrogênio pela liga amorfa.

### 2.3.3.5 - Estabilidade dos Sistemas Metal-H

Um bom composto intermetálico armazenador de hidrogênio é aquele formado pela combinação de um metal com alta afinidade pelo hidrogênio –estabilizador, *A*-, com um segundo elemento de baixa interação com o hidrogênio –desestabilizador, formador de hidretos pouco estáveis, *B*. MORINAGA e YUKAWA [53] estudaram a natureza da ligação química de compostos do tipo AB<sub>5</sub>, AB<sub>2</sub>, AB e A<sub>2</sub>B, correlacionando-a com a estabilidade desses sistemas de hidretos intermetálicos. Os resultados de simulação apontaram como bons armazenadores de hidrogênio justamente os compostos intermetálicos formados pela combinação de átomos estabilizadores e desestabilizadores de hidretos.

## 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 - *Matéria-Prima*

Zircônio: adquirido junto a Alfa-Aesar com pureza 99,95% (base metálica). Para os ensaios de moagem do sistema Zr-Nb e preparação de ligas dos sistemas Zr-Nb e Zr-Nb-V utilizou-se a granulometria original. Para os ensaios de moagem com esferas de WC, empregou-se a faixa granulométrica de 420 a 760  $\mu\text{m}$ .

Nióbio: para as moagens do sistema Zr-Nb5%at utilizou-se nióbio *Specpure*, de pureza 99,95% (base metálica), como recebido (granulometria  $<45 \mu\text{m}$ ). Para as ligas Zr-V-Nb uma chapa de nióbio de elevada pureza ( $>99,99\%$  base metálica) foi empregada.

Vanádio: para as ligas Zr-V-Nb empregou-se vanádio também de elevada pureza ( $>99,95\%$ , base metálica). Placas de vanádio foram tratadas superficialmente com solução diluída de HCl para remoção do óxido superficial (camada esverdeada). Em seguida sendo lavada em álcool repetidas vezes e posteriormente seca.

Ferro: ferro reduzido P.A. da Vetec Química Fina Ltda., com pureza nominal mínima de 99%. Empregou-se a faixa estreita (monotamanho) de 45 a 74 $\mu\text{m}$  para os ensaios de moagem do sistema Fe-Zn, exceto para os ensaios preliminares quando a granulometria original (como recebido) foi utilizada.

Zinco: utilizou-se zinco P.A. da Vetec Química Fina Ltda., com pureza nominal mínima de 99,5% e granulometria na faixa de 6 $\mu\text{m}$  (tamanho médio).

### 3.2 - *Moagem*

Sistema Fe-Zn: as moagens foram realizadas em moinho planetário PM 400 da Retsch<sup>®</sup> em duas frequências de rotação (250 e 300 RPM), empregando-se 20 esferas de aço endurecido de 20 mm de diâmetro, em copo de aço 304 de 10 cm de diâmetro interno e volume total de 500ml e com RCM de 10:1. As moagens foram conduzidas sem controle de atmosfera. Este moinho apresenta razão fixa entre as velocidades do eixo principal e dos eixos individuais dos copos de 1:-1. O braço do eixo principal é de

30 cm de diâmetro, tendo os eixos dos copos braço equivalente ao diâmetro interno dos próprios copos.

Sistema Zr-Nb: as moagens foram realizadas em moinho planetário Pulverisette 4 da Fritsch® com velocidades de rotação de 250, 300 e 350 RPM, empregando-se, quando não especificado, 15 esferas de 20mm de diâmetro em um copo de 250ml de volume total com 6 cm de diâmetro interno, ambos de aço endurecido. Todas as moagens foram realizadas em atmosfera de argônio, sendo os materiais de partida manipulados em *glove-box* com sistema de purificação para O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (ambos <1ppm), bem como a manipulação das amostras pós moagem. O moinho Pulverisette 4 tem relação de velocidades de 1:-1,18 (eixo principal : eixo copo), com eixo principal de 10cm de diâmetro.

As moagens do sistema Zr-Nb aplicadas ao estudo da evolução da DTP (capítulo 7) foram realizadas no moinho planetário PM 400, empregando-se 6 esferas de WC de 20 mm de diâmetro e copo de aço endurecido (SAE4340) de fabricação própria de 10 cm de diâmetro em atmosfera de argônio e com RCM de 15:1. Neste copo foi adaptado um sistema para controle da atmosfera durante a moagem. Exclusivamente para estas quatro moagens o sentido de rotação foi alternado (relógio e contra-relógio) de modo a reduzir a agregação das partículas de pó na parede do copo.

Sistema Zr-Nb-V: as amostras foram preparadas da seguinte maneira: 1) fusão em forno por indução magnética: 3 ou 4 ciclos de fusão/resfriamento para melhor homogeneização da mistura; 2) tratamento térmico a 770°C por 90 horas sob atmosfera de argônio; 3) obtenção do pó das ligas por quebra das pastilhas em matriz de aço apropriada; 4) obtido o pó, as moagens, no Pulverisette 5, seguiram a mesma rotina de processamento estabelecida para as moagens do Zr-Nb. Todas as moagens foram realizadas com 7 esferas de aço endurecido, a 200 RPM e com RCM de 40:1.

### **3.3 - Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP)**

#### **3.3.1 - Peneiramento**

As amostras do sistema Fe-Zn e do sistema Zr-Nb moídas no moinho planetário PM 400 foram analisadas quanto a distribuição de tamanhos de partículas empregando-

se uma sequência de peneiras com intervalo de tamanhos  $\sqrt{2}$ . Os peneiramentos foram realizados a seco.

### 3.3.2 - Difração a Laser

Peneirado o material, a DTP da fração passante em peneira #325 ( $<45\mu\text{m}$ ) foi medida por meio da técnica de difração a laser usando o equipamento Malvern® Mastersizer instalado no Laboratório de Sistemas Particulados do PEQ/COPPE. De modo a ajustar as curvas obtidas ao restante ( $>45\mu\text{m}$ ) da curva de acumulado passante, o algoritmo proposto por AUSTIN e SHAH [54] foi empregado. Este método consiste na conversão da DTP obtida pelo método de difração a laser em uma DTP equivalente obtida por abertura de peneira. Para tanto, para cada composição processada sob uma determinada condição, medidas de difração a laser do respectivo monotamanho (88-125  $\mu\text{m}$ ) são realizadas. A partir da DTP medida de um monotamanho qualquer, no caso 88 a 125  $\mu\text{m}$ , um fator de forma ( $r = \mu / m_g$ ) e um módulo de distribuição  $\lambda$ , dado pela equação de acumulado passante ( $P(x)$ , eq. logística 3.1), são obtidos.

$$P(x) = \frac{1}{1 + (x/\mu)^{-\lambda}} \quad (3.1),$$

onde  $\mu$  é o tamanho médio e  $m_g$  é a média geométrica das aberturas de peneira.

Considerando que a DTP pode ser representada por uma curva de distribuição de tamanhos de partícula de Rosin-Rammler, a DTP convertida para abertura de peneira é obtida. Por fim, a DTP final é obtida pela conversão dos valores de acumulado passante dos tamanhos menores que 45  $\mu\text{m}$  para a base da fração passante em 45  $\mu\text{m}$  original, seguida de uma justaposição dos dados.

## 3.4 - DRX

Para o sistema Fe-Zn empregou-se pó com granulometria inferior a 38  $\mu\text{m}$ . Para os sistemas Zr-Nb e Zr-Nb-V utilizou-se pó com granulometria inferior a 100  $\mu\text{m}$ . No caso do Fe-Zn, a avaliação da largura instrumental do equipamento foi realizada

empregando-se um padrão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do NIST. No caso do Zr-Nb, empregou-se um padrão de  $\text{SiO}_2$ . Os tempos de análise variaram de acordo com o grau de cristalinidade das amostras, faixa de varredura ( $2\theta$ ) e equipamento utilizado.

### **3.5 - Microdureza Knoop**

As amostras foram embutidas em resina comercial Epoxtec 351, mantendo-se constante a razão das massas de pó e de resina (0,1:8,3 gramas). O polimento seguiu a ordem convencional de preparação metalográfica, iniciando-se com lixa 600 e finalizando com suspensão de alumina 0,3  $\mu\text{m}$ . As indentações foram realizadas empregando-se carga de 10 gramas aplicada por 15 segundos nas regiões centrais de partículas de pó com superfície bem polida para evitar efeitos de borda e riscamentos na dimensão da impressão. Para cada amostra foram realizadas ao menos 10 medidas. O equipamento empregado foi o Microtec da Buehler do Laboratório de Ensaios Mecânicos do IME.

Para o sistema Fe-Zn, utilizou-se a faixa granulométrica de 88-125  $\mu\text{m}$ . Para o Zr-Nb, a granulometria empregada foi aquela obtida após a mecanossíntese.

### **3.6 - Calorimetria Diferencial de Varredura**

As amostras foram dispostas em cadinho de alumínio metálico hermeticamente fechado. A taxa de aquecimento adotada foi de 10°C/min. A granulometria do pó foi inferior a 100  $\mu\text{m}$ .

### **3.7 - Microscopia Ótica**

Amostras de partículas de pó do sistema Fe-Zn na faixa granulométrica de 88-125  $\mu\text{m}$  foram dispersas em uma placa de vidro para inspeção em microscópio ótico. As imagens foram capturadas de modo a acumular um número mínimo de 100 partículas para análise de forma. O programa Global Lab<sup>®</sup> foi utilizado na análise de imagem e caracterização da razão de aspecto.

### **3.8 - Microscopia Eletrônica de Transmissão**

O material de partida foi o pó da liga Fe-Zn passado em peneira 38  $\mu\text{m}$  (#400). O pó foi disperso em solvente orgânico e depositado em fita de carbono.

### **3.9 - Microscopia Eletrônica de Varredura**

O pó do Fe-Zn foi disperso em fita de carbono e analisado por feixe de elétrons secundários para análise morfológica. Já para o sistema Zr-Nb-V, as amostras foram embutidas em resina metalográfica e polidas até pasta de diamante  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ , seguida de depósito de carbono por *sputtering*. A análise foi realizada por feixe de elétrons retroespalhados para análise por contraste atômico.

### **3.10 - Hidrogenação em auto-clave**

Para as ligas do sistema Zr-Nb-V, após tratamento térmico, empregou-se a seguinte metodologia para hidrogenação das amostras:

1. Peneiramento do pó e uso da fração com granulometria inferior a 100  $\mu\text{m}$ ;
2. Ativação em auto-clave sob pressão de  $\text{H}_2$  de 1 atm, com taxa de aquecimento livre até o primeiro sinal de absorção de hidrogênio pela liga;
3. A partir desse momento, três ou quatro ciclos de aquecimento e resfriamento sob pressão de  $\text{H}_2$  de 20 atm a 150° C foram realizados.

Para as amostras processadas por mecanossíntese (sistemas Zr-Nb e Zr-Nb-V), empregou-se a seguinte metodologia:

1. O pó foi utilizado como obtido após a mecanossíntese;
2. Ativação em auto-clave sob pressão de  $\text{H}_2$  de 20 atm, com taxa de aquecimento livre até 350°C. Para ambos os sistemas as amostras não deram sinal nítido de absorção de hidrogênio;
3. Ciclos de aquecimento e resfriamento sob pressão de  $\text{H}_2$  de 20 atm a 150° C foram realizados de dois a três dias consecutivos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4 - SISTEMA Fe-Zn

#### **4.1 - Introdução**

A mecanossíntese tem sido amplamente estudada nos últimos 10 anos. Por se tratar de uma técnica com o potencial de desenvolvimento de materiais metaestáveis, com cristalografia e microestrutura especiais, a grande maioria, senão a quase totalidade dos estudos desenvolvidos, tem tratado dos seus aspectos microestruturais, de metalurgia física, etc. Todavia, visando a sua aplicação em maior escala, algumas propriedades macroscópicas do pó processado devem ser consideradas, tendo em vista sua aplicação em procedimentos de metalurgia do pó e sua relação com o consumo de energia. Entre elas citam-se a distribuição de tamanhos de partículas e sua morfologia. Neste sentido, as correlações entre os parâmetros de processo e o tipo de material obtido, embora importantes, são muito pouco estudadas.

As relações entre a composição química e a evolução da DTP e da morfologia com o estágio microestrutural das partículas de pó não foram ainda estudadas de maneira sistemática, ao menos para os sistemas capazes de formar solução sólida. Descrições da evolução da extensão de soluções sólidas por meio da mecanossíntese e suas correlações energéticas ainda não foram bem estabelecidas. De fato, caso existam, pouco é sabido a respeito das correlações entre os processos macroscópicos (aglomeração, fratura, empacotamento, etc.) e microscópicos (redução do tamanho de cristalito, extensão de solução sólida, amorfização, etc.) que ocorrem durante a mecanossíntese. Um conhecimento detalhado da fenomenologia dessas relações certamente contribuirá para um modelamento robusto do processo.

A mecanossíntese do sistema Fe-Zn não tem sido extensivamente estudada. LIMA *et al.* [55] estudou o sistema Fe<sub>25</sub>Zn<sub>75</sub>. Em outro trabalho, ZHOU *et al.* [56] estudaram a mecanossíntese de sistema com até 65% atômico em zinco (68.5% em massa), e observaram a formação de solução sólida do Zn no Fe para todo o intervalo de composição.

O presente capítulo tratará desses aspectos da mecanossíntese aplicada ao sistema Fe-Zn. As ligas do sistema Fe-Zn são usadas na indústria automotiva como recobrimento para prevenção de corrosão no aço. A qualidade do recobrimento está diretamente relacionada à distribuição dos átomos de zinco, de maneira que quanto melhor a sua distribuição, melhor a capacidade protetora do mesmo [55]. Porém, dada a significativa diferença entre os pontos de fusão de seus constituintes elementares (1535°C para o Fe e 420°C para o Zn), a síntese dessas ligas por técnicas convencionais como a fusão não é simples. Neste sentido, a mecanossíntese apresenta-se como uma técnica em potencial, viável para produção de um pó com microestrutura desejada.

Diferentemente do sistema Fe-Cr estudado por BENJAMIN e VOLIN [8], o sistema Fe-Zn não é inerte, pois forma solução sólida. Assim, sua aplicação como um sistema modelo representa uma oportunidade muito interessante para o estabelecimento das relações entre os processos microscópicos e macroscópicos ocorridos durante a mecanossíntese de um sistema mecanicamente dúctil.

## **4.2 - Estudos Preliminares**

Estudos preliminares da mecanossíntese do sistema Fe-Zn foram conduzidos, utilizando-se o ferro original (como recebido) como material de partida, de modo a permitir uma avaliação qualitativa do sistema quanto a evolução morfológica das partículas, quantidade de material retido no copo e nos corpos moedores, efeito da razão de carga-massa, etc. As curvas de DTP foram obtidas por medidas de difração a laser. A Figura 4.1 apresenta os resultados para a composição contendo 10% em massa de zinco (Fe-10Zn). Observa-se que, nos primeiros minutos de moagem, o sistema tende a uma aglomeração das partículas, passando posteriormente a uma redução de todos os parâmetros de medida da distribuição de tamanhos de partícula, como o D30, o D50, o D80 e o D90, que representam o tamanho de partícula associado a fração mássica correspondente (30, 50, 80 e 90%).

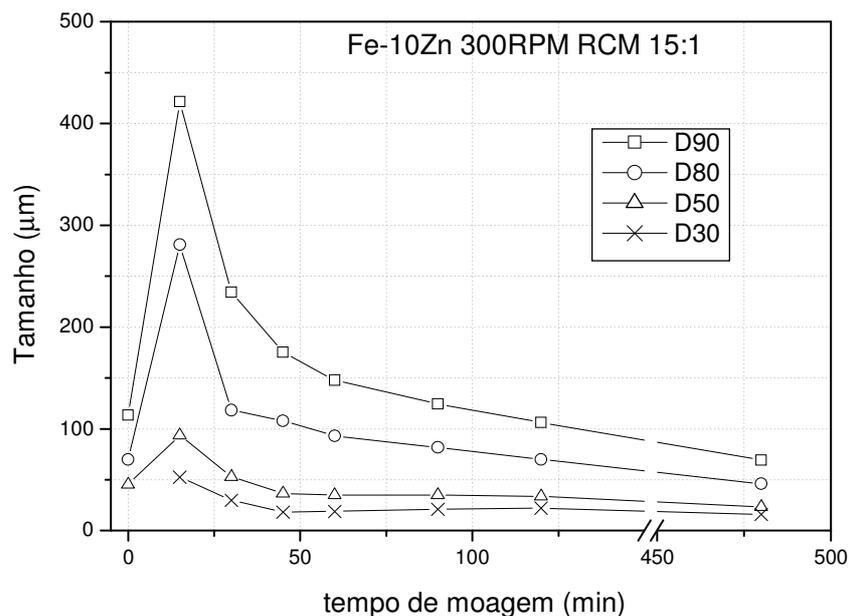


Figura 4.1 – Evolução dos parâmetros de distribuição de tamanhos de partículas D30, D50, D80 e D90 para mecanossíntese do sistema Fe-10Zn.

Este resultado motivou a realização de um estudo sistemático da mecanossíntese do sistema Fe-Zn variando-se alguns parâmetros de processo como frequência de rotação (RPM), composição da liga e tempo, de modo a permitir uma avaliação da influência de cada parâmetro no tipo de material obtido, no que diz respeito a DTP. Para tanto, não mais se empregou o ferro com sua granulometria original, mas sim a partir do monotamanho 45-74µm. Desta forma, os efeitos dos processos de aglomeração e fratura sobre a DTP podem ser melhor identificados e quantificados –tópico do capítulo 7.

### 4.3 - Mecanossíntese das Ligas

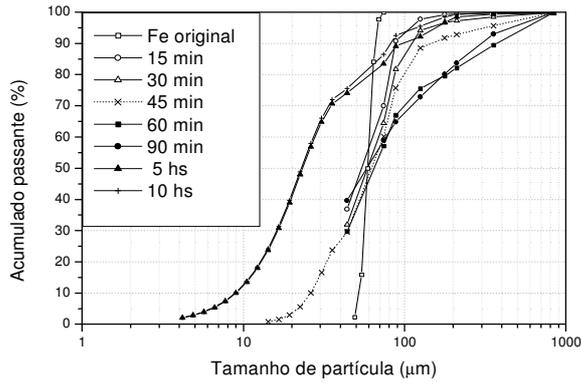
#### 4.3.1- Distribuição de Tamanhos de Partículas

A Figura 4.2 mostra a evolução da DTP, em acumulado passante, para diferentes tempos de moagem para os sistemas Fe, Fe-10Zn e Fe-20Zn, moídos a 250 e 300 RPM. Pode-se observar a formação de partículas de grande dimensão (grosseiras), especialmente para os tempos iniciais, relacionada a processos de aglomeração. A

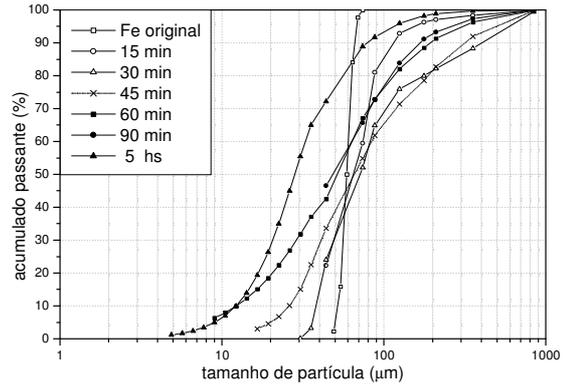
crescente adição de zinco, até 20% em massa, resulta em uma crescente aglomeração em intervalos de tempo cada vez menores. Por exemplo, a adição de 20% de zinco conduz a uma máxima aglomeração em apenas 15 minutos (Figura 4.2F), comparado aos 30 minutos requeridos para o ferro puro (Figura 4.2B).

A despeito do aumento do D50 nos 30 primeiros minutos de processo, um crescimento da fração fina, abaixo de 45  $\mu\text{m}$ , pode ser observado já nos primeiros 15 minutos (Figura 4.2B). Isto indica a coexistência de processos de fratura e aglomeração nos tempos iniciais quando a aglomeração é o processo dominante.

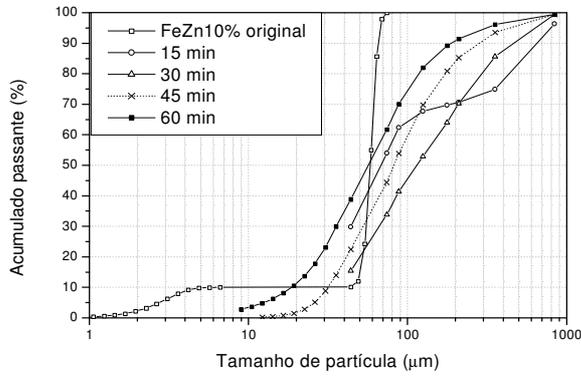
A Figura 4.2 (C e D) descreve a DTP para o sistema contendo 10% em massa de zinco. Para a moagem a 250 RPM (Figura 4.2C), a condição de máxima aglomeração é atingida em aproximadamente 15 minutos, quando a fração mássica das partículas grosseiras ( $\geq 210\mu\text{m}$ ) é superior às demais. Destaca-se a DTP para 15 minutos de moagem que apresenta um perfil distinto em relação as demais. Nela, aproximadamente 30% da massa total das partículas têm tamanho superior a 210  $\mu\text{m}$ , sendo que pouco mais de 5% na faixa de 88 a 210  $\mu\text{m}$ , caracterizando, desta forma, um perfil bimodal em massa que se traduz em poucas partículas de elevada granulometria e muitas com tamanhos inferiores a 88 $\mu\text{m}$  (~65% do total mássico). Tendo em vista que o ferro e zinco iniciais possuem granulometria distinta, Fe (de 44 a 74  $\mu\text{m}$ ) e Zn (D50 ~6  $\mu\text{m}$ ), entende-se que tal efeito é característico de um processo de aglomeração que ainda caminha em direção à formação de aglomerados maiores e/ou formação de mais partículas aglomeradas de granulometria elevada, de maneira que a “lacuna” compreendida pelo intervalo de 88 a 210  $\mu\text{m}$  é ao menos em parte consequência da diferença entre as granulometrias iniciais do Fe e do Zn. Corrobora com esta análise o fato da curva de 30 minutos cruzar com a de 15 minutos de moagem em aproximadamente 210  $\mu\text{m}$ , indicando que, para tempo mais longo, a fração de partículas com tamanho intermediário (88 a 210  $\mu\text{m}$ ) é maior, embora apresente menor fração de partículas grosseiras.



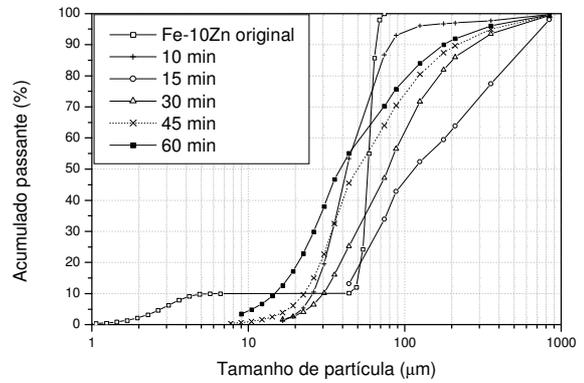
A



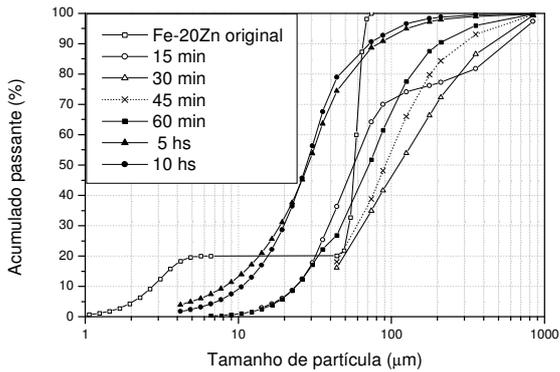
B



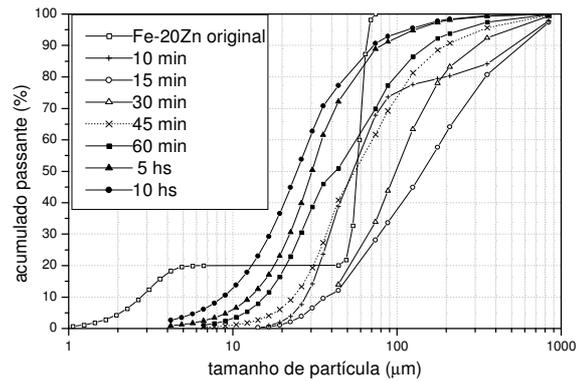
C



D



E



F

Figura 4.2 - Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP) em acumulado passante: Fe puro, 250RPM (A) e 300RPM (B); Fe-10Zn, 250RPM (C) e 300RPM (D); Fe-20Zn, 250RPM (E) e 300RPM (F).

De modo a verificar a reprodutibilidade e validar o procedimento experimental (preparação das amostras, moagens e peneiramento), três moagens de um mesmo sistema foram conduzidas. Adotou-se o sistema Fe-10Zn (15 minutos a 250RPM), tendo em vista o seu perfil diferenciado de DTP bem como o curto intervalo de tempo do mesmo (Figura 4.3). O resultado mostra que o procedimento adotado é satisfatoriamente reprodutível. Os valores de D50 (tamanho médio de partícula) para as três moagens foram de 69,5, 67,2 e 69,1, com média de  $68,6 \pm 1,3$ .

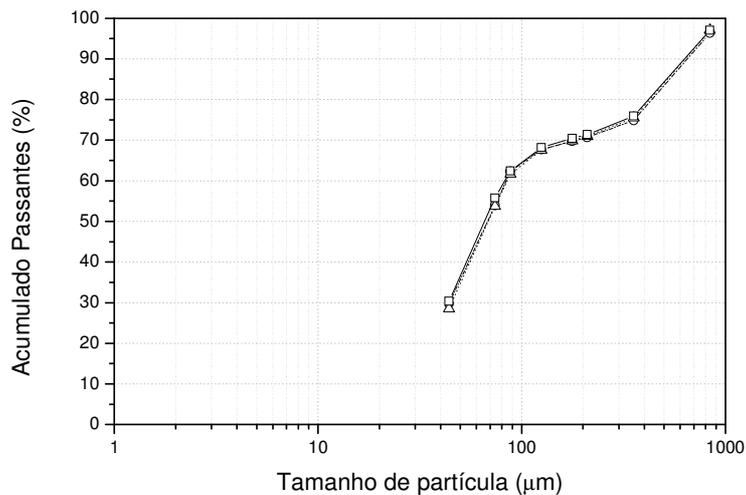


Figura 4.3 - Verificação da reprodutibilidade do procedimento de moagem: DTP para amostra Fe-10Zn a 250RPM por 15 minutos.

A Figura 4.4 apresenta um sumário dos experimentos de moagem realizados, onde o passante em 50% é analisado em função do tempo de moagem. Para todas as DTP, os valores de D50 foram gerados considerando um comportamento linear do segmento da curva que contempla o ponto de 50% do acumulado passante. Para todas as composições e frequências empregadas, o tamanho médio de partícula aumenta nos tempos iniciais, seguido de uma redução e estabilização para longos tempos. É possível distinguir dois regimes mecânicos macroscópicos para o material particulado: o primeiro, predominantemente de aglomeração, quando as partículas-compósito (aglomerados) são formadas; e o segundo, que corresponde a um regime predominante de fratura. A partir da Figura 4.4 pode-se ainda inferir que a composição (adição de zinco) e a frequência de rotação regulam, ao menos na faixa estudada, a cinética de aglomeração.

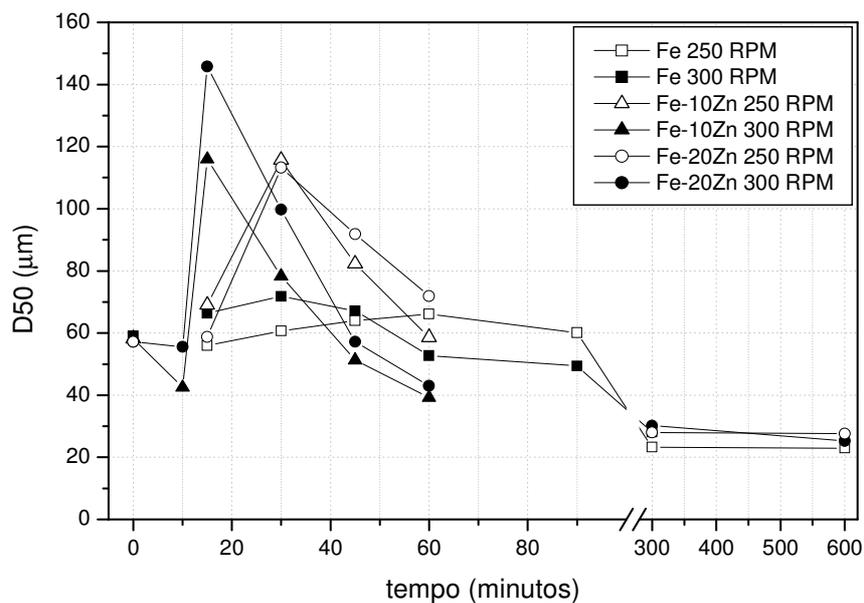


Figura 4.4 – Variação do D50 para todas as condições de processamento e composições estudadas.

As Tabelas 4.1 a 4.3 resumem os valores de D50 para todos os intervalos de tempo e condições de moagem estudados e também se aplicam para uma inferência dos efeitos da composição e da frequência de rotação sobre a cinética de aglomeração.

Tabela 4.1 – Variação de D50 com o tempo para as moagens com Fe puro.

Tempo (min)	D50 ( $\mu\text{m}$ )	
	250 RPM	300 RPM
0	59,0*	59,0*
15	55,9	66,4
30	60,7	<b>71,8</b>
45	64,0	67,2
60	<b>66,2</b>	52,7
90	60,1	49,4
300	23,3	28,1
600	23	-

\* considerando distribuição gaussiana do monotamanho aplicado (45-74 $\mu\text{m}$ )

Tabela 4.2 - Variação de D50 com o tempo para as moagens com Fe-10Zn.

Tempo (min)	D50 ( $\mu\text{m}$ )	
	250 RPM	300 RPM
0	58,2*	58,2*
10	-	42,5
15	69,1	<b>115,9</b>
30	<b>115,7</b>	78,2
45	82,3	51,3
60	58,6	39,3

\* considerando distribuição gaussiana do monotamanho aplicado (45-74 $\mu\text{m}$ )

Tabela 4.3 - Variação de D50 com o tempo para as moagens com Fe-20Zn.

Tempo (min)	D50 ( $\mu\text{m}$ )	
	250 RPM	300 RPM
0	57,2*	57,2*
10	-	55,6
15	58,8	<b>145,8</b>
30	<b>113,2</b>	99,7
45	91,9	57,2
60	71,9	43,0
300	28,0	30,2
600	27,6	25,3

\* considerando distribuição gaussiana do monotamanho aplicado (45-74 $\mu\text{m}$ )

Observa-se uma nítida redução do tempo de mudança de regime com a adição de zinco (Figura 4.4). A adição de zinco reduz o tempo de máxima aglomeração pela metade para ambas as condições de frequência de rotação. Todavia, uma melhor compreensão do efeito da composição requer a discussão dos efeitos trazidos pelas DTP iniciais e pelo grau (extensão) da aglomeração dos sistemas, haja vista que os tempos de máxima aglomeração são aproximadamente semelhantes para os sistemas a 10 e 20% de Zn, apesar das DTP para 10 minutos de moagem sugerirem uma cinética de aglomeração mais forte para o sistema com 20% de Zn.

As diferenças nas DTP dos sistemas iniciais devido a diferenças nas DTP dos elementos iniciais (D50  $\sim 6\mu\text{m}$  para o Zn e  $\sim 59\mu\text{m}$  para o Fe), implicam em menor D50 para a condição de partida do sistema Fe-20Zn em relação aos demais sistemas. Somase a isso, os valores experimentais de D50 nos tempos de máxima aglomeração indicam que a aglomeração para o sistema a 20% de zinco é mais intensa, pois forma partículas maiores e/ou em maior quantidade (fração mássica). Nota-se, por exemplo, o D50 dos sistemas contendo zinco ( $\sim 116\mu\text{m}$  para Fe-10Zn e  $\sim 146\mu\text{m}$  para Fe-20Zn) para as moagens a 300RPM. Então, para um intervalo de tempo de 15 minutos, o sistema contendo mais Zn (20%) parte de tamanhos de partículas menores (na sua média) e atinge frações mássicas mais elevadas para as partículas mais grosseiras se comparado ao sistema a 10%, varrendo, então, um intervalo de tamanhos maior que o outro sistema. Logo, a cinética de aglomeração das partículas para o Fe-20Zn é maior que para os outros sistemas.

Esta mesma análise, estendida para a composição com ferro puro, conduz a uma mesma constatação, sugerindo, fortemente, que a adição de zinco introduz no sistema um aumento da capacidade intrínseca de aglomeração das partículas. Supõe-se que a maior ductilidade do zinco metálico, devido a maior proximidade a sua temperatura de amolecimento seja o fator preponderante para este comportamento.

#### 4.3.2- Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Ótica

A evolução da forma e tamanho das partículas-compósito durante a mecanossíntese pode ser observada na Figura 4.5. Partindo de partículas de ferro com morfologia acicular, as partículas-compósito começam a apresentar uma forte mudança na sua morfologia após poucos minutos de processo (Figura 4.5C), acompanhada de uma significativa redução de razão de aspecto, devido ao empacotamento na direção longitudinal dessas partículas aciculares em combinação com uma agregação de partículas de zinco, de dimensão mais reduzida (Figura 4.5B). Tal empacotamento é entendido como um processo de forjamento/soldagem a frio, tendo em vista a resultante alteração da forma das partículas (Figura 4.5C) ocorrer em temperaturas muito abaixo daquelas empregadas em processos convencionais de forjamento (a quente). Após uma hora de moagem, grandes aglomerados são ainda observados (Figura 4.5D), resultado da forte aglomeração advinda dos processos de soldagem a frio das partículas. Após oito

horas de processo, evidencia-se uma homogeneidade razoável da forma e dos tamanhos de partícula, onde os aglomerados de granulometria grosseira não mais existem (Figura 4.5E).

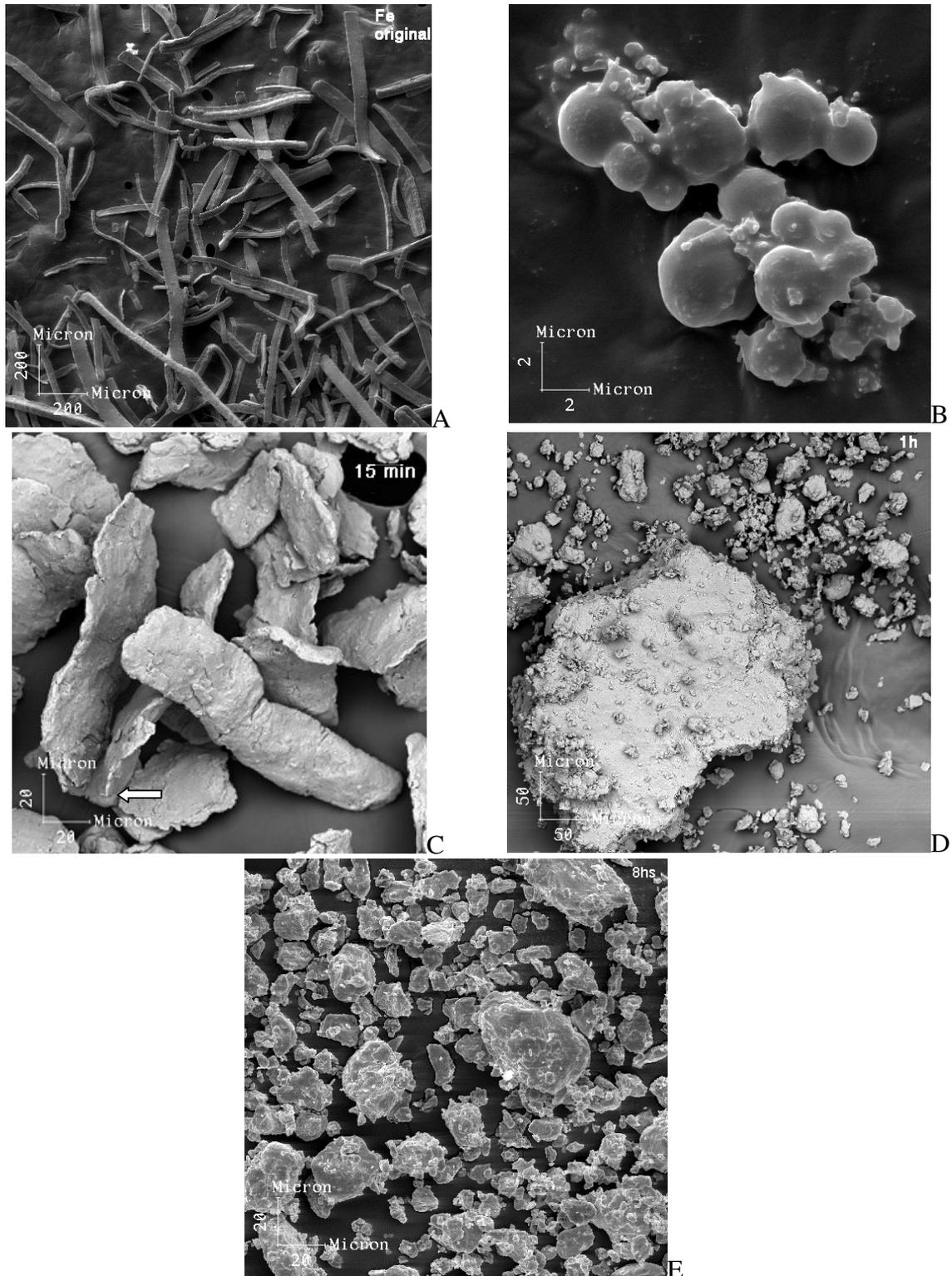


Figura 4.5 – Micrografias de MEV mostrando a evolução da forma e dos tamanhos de partículas para a amostra Fe-10Zn processada a 300 RPM: Fe inicial (A); Zn inicial (B); 15min (C); 1 hora (D); 8 horas (E).

A Figura 4.6 caracteriza em maiores detalhes a morfologia desses aglomerados, mostrando a significativa porosidade presente nos mesmos, a despeito da severa deformação plástica a que são submetidas as partículas durante a mecanossíntese.

A Figura 4.7 mostra a evolução da razão de aspecto de alguns experimentos durante a primeira hora de moagem. Os dados são apresentados em função do número de revoluções, pois esta medida reflete mais precisamente a cinética de um moinho planetário, onde cada rotação do eixo principal corresponde a um ciclo completo de movimento de cascata dos corpos de moagem, para o caso de frequências de rotação e translação iguais. Desta forma, uma mudança na frequência de rotação no moinho planetário representa tanto um aumento no número de eventos de impacto quanto na magnitude média desses impactos. Logo, expressando a variável de resposta, no caso a razão de aspecto, em função do número de revoluções, qualquer diferença que se torne evidente pode ser atribuída a um efeito das energias de impacto envolvidas na mecanossíntese.

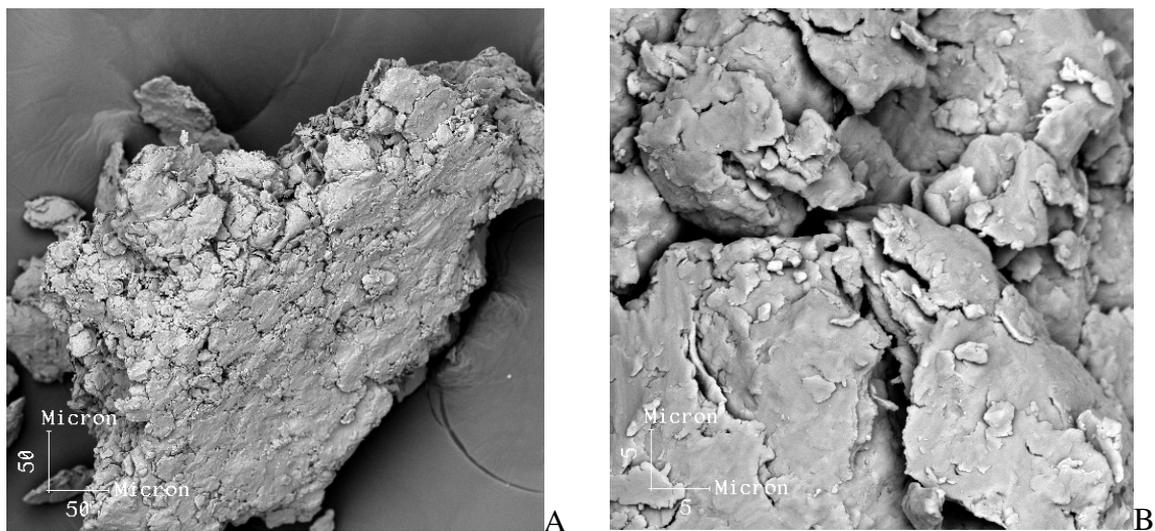


Figura 4.6 – Micrografia de MEV mostrando a formação de partículas-compósito com significativa porosidade para amostra Fe-10Zn processada a 300 RPM por 30 minutos (A); detalhe ampliado de uma região porosa (B).

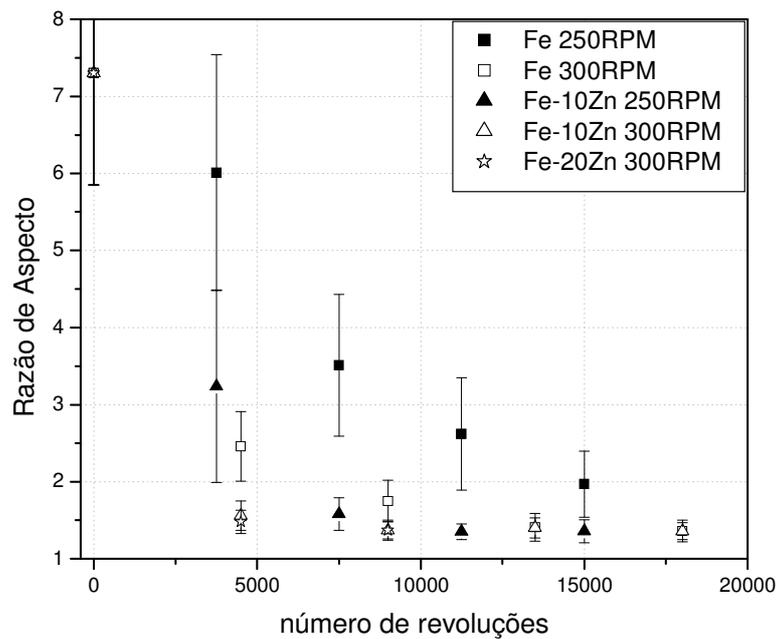
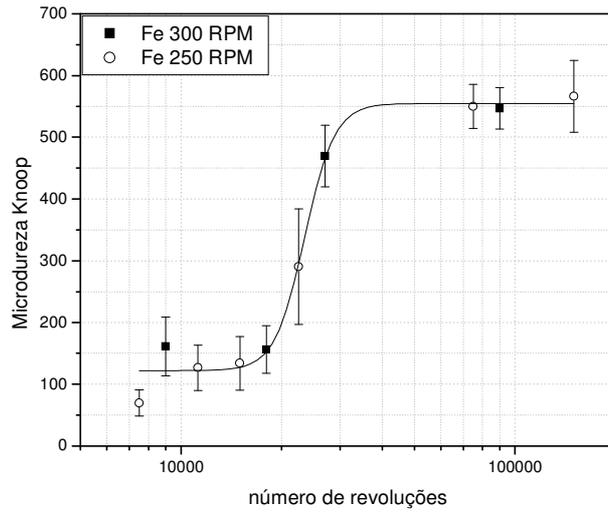


Figura 4.7 – Evolução da razão de aspecto para a primeira hora de moagem dos sistemas Fe, Fe-10Zn e Fe-20Zn.

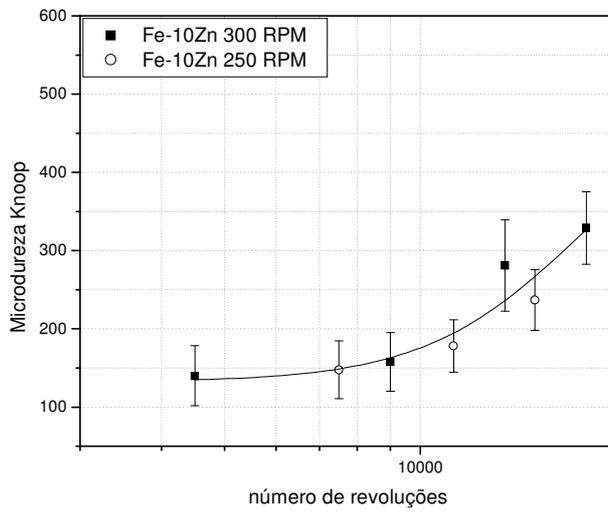
#### 4.3.3- Microdureza Knoop

A Figura 4.8 sumariza os resultados de microdureza Knoop (MK). De modo a facilitar a leitura nos gráficos, o valor de microdureza média do pó de ferro inicial (como recebido) foi omitido e teve como resultado 66,2 HK.

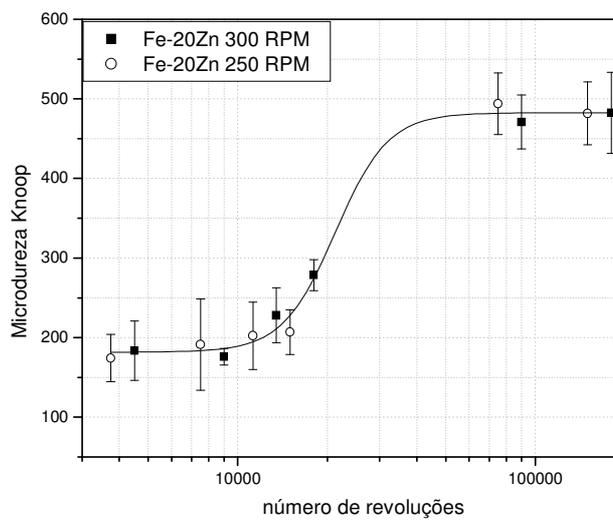
Em geral, a evolução da microdureza pode ser descrita por um repentino crescimento nos instantes iniciais da mecanossíntese, seguida de um período relativamente constante, onde se define um primeiro platô, que vai até aproximadamente 9.000 revoluções para os sistemas Fe-10Zn e Fe-20Zn e 20.000 revoluções para o Fe puro. O primeiro platô é então seguido de um crescimento significativo da microdureza, alcançando um valor limite final, segundo platô, em aproximadamente 70.000 revoluções.



A



B



C

Figura 4.8 – Evolução da Microdureza Knoop: Fe (A); Fe-10Zn (B); Fe-20Zn (C).

Para os experimentos com adição de zinco, o primeiro platô já é alcançado em aproximadamente 4.500 revoluções (15 minutos de moagem), permanecendo a microdureza constante até 9.000 revoluções, 30 minutos (Figura 4.8B e C). Já para o ferro puro, o primeiro platô só é atingido após 9.000 revoluções, permanecendo constante até aproximadamente 18.000 revoluções, 60 minutos (Figura 4.8A). Os resultados mostram que há uma clara influência da composição na cinética de endurecimento do material particulado, onde os sistemas contendo zinco chegam e partem do primeiro platô mais rapidamente que o sistema Fe puro.

Para intervalos de tempos intermediários, entre os dois platôs, a cinética de endurecimento para o Fe puro é maior do que para o Fe-10Zn que, por sua vez, é maior do que para o Fe-20Zn. Tal conclusão pode ser obtida a partir do ajuste de uma função logística aos dados de microdureza Knoop –maiores detalhes no item 4.4.

A Figura 4.8 também mostra o efeito da composição na microdureza final do material cominuído –valor assintótico em aproximadamente 70.000 revoluções. A adição de 20% de Zn reduziu a microdureza final de 550 HK (Fe puro) para 480 HK. A princípio, esperar-se-ia que a incorporação de Zn na rede cristalina do Fe promoveria um aumento da microdureza por solubilização sólida. Todavia, não foi este o comportamento observado.

#### 4.3.4- Difração de Raios-X

De modo a confirmar a formação e extensão da solução sólida do Zn no Fe, difratogramas de raios-X para a composição Fe-20Zn, moídas a 300 RPM em diferentes tempos, foram obtidos (Figura 4.9). Nota-se o efeito do tempo de moagem no alargamento dos picos de Bragg do Fe cúbico, o que demonstra a redução da dimensão dos domínios cristalinos. Ainda, um deslocamento dos picos para ângulos  $2\theta$  menores também é observado, assim como o desaparecimento dos picos de difração da fase hc do zinco para os tempos de 5 e 10 horas, indicativo da formação de solução sólida do zinco no ferro ccc.

A Tabela 4.4 apresenta os valores de tamanho médio de cristalito obtidos a partir dos difratogramas da Figura 4.9. Esses valores foram calculados pelo método de Warren-Averbach, empregando-se um software de domínio público [57], após devido tratamento dos difratogramas empregando-se o software PowderX [58], também de

domínio público, tratamento este que constou de subtração de ruído de fundo (*background*), eliminação da radiação  $K\alpha_2$  (*stripping*) e suavização (*smoothing*).

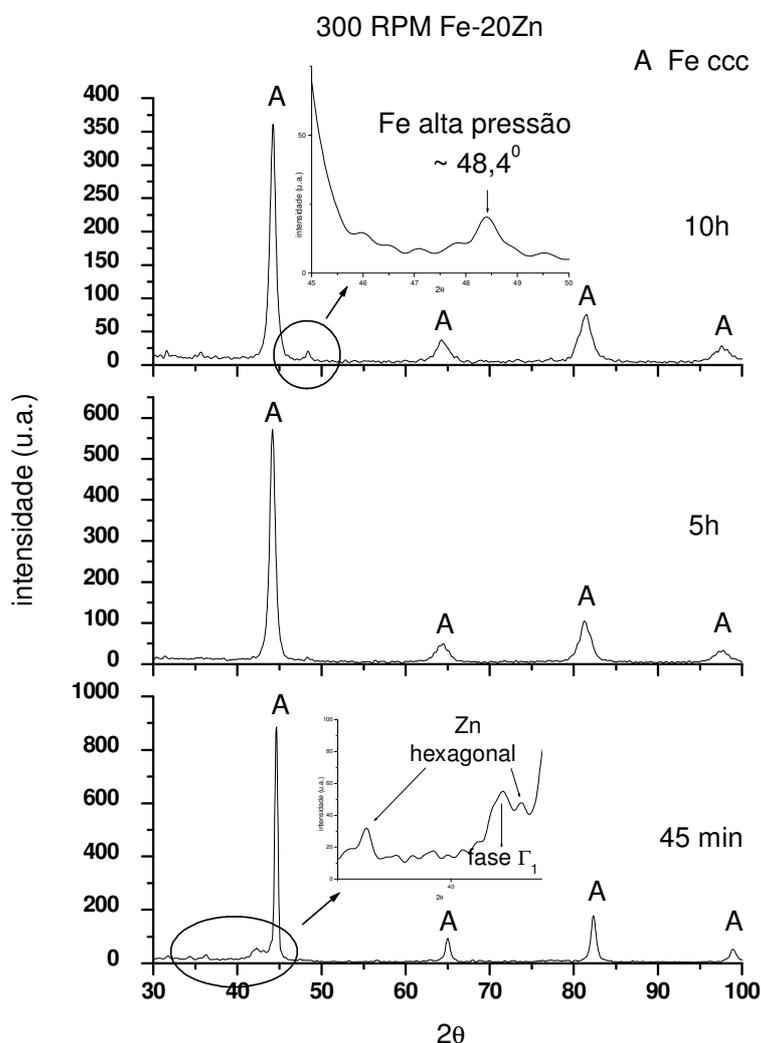


Figura 4.9 - Difratoogramas de raios-X da amostra Fe-20Zn processada a 300 RPM.

Refinamento dos parâmetros de rede da fase Fe ccc para os 3 tempos de mecanossíntese foi conduzido no software de domínio público CELREF V3 [59]. A Tabela 4.4 mostra um claro aumento do parâmetro de rede no decorrer do tempo, evidenciando a solubilização sólida dos átomos de Zn na rede cristalina ccc do Fe. O valor do parâmetro de rede medido para 10 horas de moagem é comparável ao obtido por ZHOU *et al.* [56]. Por outro lado, para 45 minutos de processo, o parâmetro de rede mostra um pequeno crescimento, sugerindo que a microestrutura das partículas-composto de Fe-Zn se encontra ainda em um estágio inicial de evolução.

Tabela 4.4 – Evolução do tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede para a fase  $\alpha$ -Fe durante a moagem do sistema Fe-20Zn

Tempo de Moagem	Nº de revoluções	Tamanho médio de cristalito ( $\eta\text{m}$ )	Parâmetro de rede (nm)
0	0	-	2,867 <sup>a</sup>
45 min	13.500	82,3	2,868 $\pm$ 0,001
5 h	90.000	8,9	2,894 $\pm$ 0,006
10 h	180.000	6,3	2,898 $\pm$ 0,002

<sup>a</sup> Referência [60]

Assim como obtido por ZHOU *et al* [56], a substituição de átomos de Fe por Zn na estrutura cúbica do ferro, na faixa composicional estudada, respeita a regra de Vegard (Figura 4.10). Esta regra estabelece um comportamento linear entre a variação da quantidade do átomo substituinte (*soluto*, Zn) na rede cristalina do *solvente* (Fe), com a distância de um átomo ao seu vizinho mais próximo, que no caso de uma rede cúbica de corpo centrado pode ser reduzida ao parâmetro de rede.

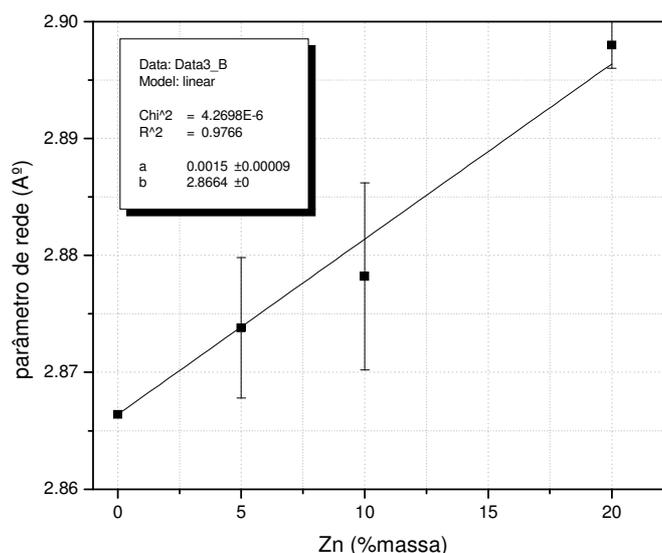


Figura 4.10 - Variação do parâmetro de rede da fase Fe cúbica com a concentração de Zn, correspondência com a regra de Vegard.

Para a amostra submetida a 10 horas de moagem, observa-se a formação de um pico em  $48,4^\circ$  (Figura 4.9). Uma busca no catálogo de óxidos, nitretos e ligas de ferro no PEARSON'S HANDBOOK [60] sugere que o mesmo corresponde ao pico de difração do plano 110 do  $\epsilon$ -Fe, de estrutura hc. Normalmente, esta fase só é obtida em

condições de alta pressão (11 a 25 GPa) [60, 61, 62]. A redução do tamanho de cristalito para unidades de nanômetros, a contaminação por aço tipo austenítico advinda do copo e dos corpos de moagem e/ou o desenvolvimento de altas pressões durante os impactos dos corpos moedores são potenciais causas para o aparecimento desta fase hexagonal. Uma discussão mais aprofundada dessas possibilidades é conduzida mais a frente.

#### 4.3.5- Calorimetria Diferencial de Varredura

A Figura 4.11 mostra os resultados das análises por DSC de amostras do sistema Fe-20Zn processado a 300 RPM. Na Figura 4.11A, observa-se o pico endotérmico representativo da fusão do Zn metálico. Fica claro que o material de partida é apenas uma mistura macroscópica de partículas de pó de Fe e Zn metálicos. Logo, a fração Zn do sistema Fe-20Zn se comporta como o Zn metálico original. Já o pico exotérmico a seguir ( $\sim 429,5^{\circ}\text{C}$ ) está relacionado à formação do composto intermetálico  $\text{Fe}_4\text{Zn}_9$ , como descrito por ZHOU *et al.* [56].

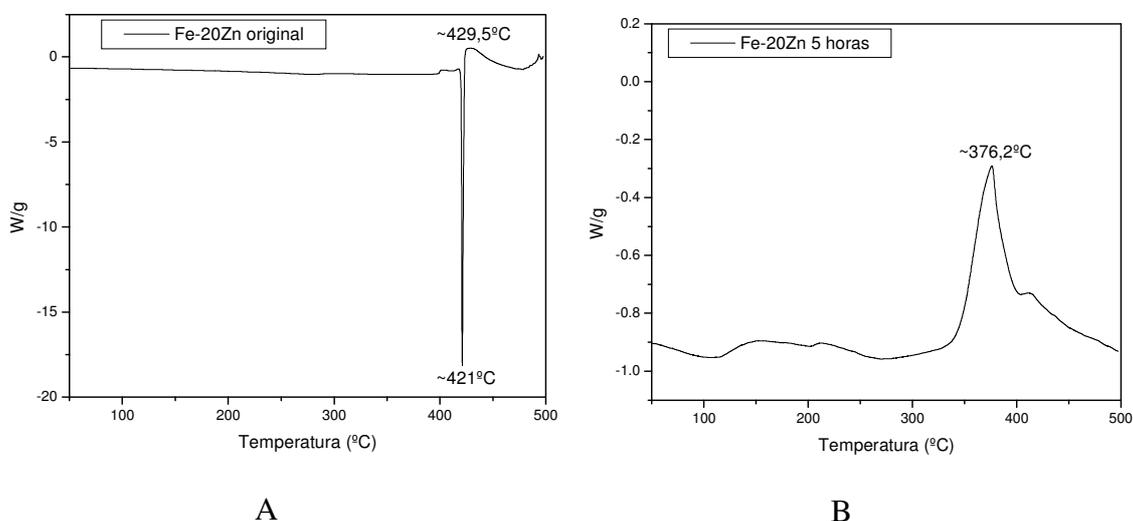


Figura 4.11 - Calorimetria de varredura diferencial para o sistema Fe-20Zn: (A) original, antes da mecanossíntese; (B) processado por 5 horas a 300 RPM.

Para 5 horas de mecanossíntese (Figura 4.11B) o sistema Fe-20Zn já não mais se comporta como uma mistura macroscópica de partículas de Fe e Zn. Assim como apresentado por ZHOU *et al.* [56], um pico exotérmico com máximo em  $\sim 376^{\circ}\text{C}$  é observado. Este processo exotérmico também está relacionado à formação do

intermetálico  $\text{Fe}_4\text{Zn}_9$ , indicando que a fase metaestável caracterizada pela extensão de solução sólida do Zn no Fe cúbico tem seu limite de estabilidade térmica na faixa de  $\sim 350^\circ\text{C}$  – início do pico exotérmico.

#### 4.3.6- Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 4.12 apresenta as micrografias de MET para a composição Fe-20Zn processada a 300 RPM por 10 horas. Difração de elétrons de área selecionada (DEAS) mostra a formação de anéis devido à redução da ordem cristalina (domínio cristalino), resultante da contínua nanoestruturação das partículas de pó pelo processo de mecanossíntese (Figura 4.12A). Já a Figura 4.12B apresenta um típico padrão de célula unitária hexagonal de DEAS retirado da área circular mostrada na micrografia, sugestivo de formação da fase  $\epsilon$ -Fe. De modo a confirmar a relação entre o padrão de pontos obtido com a fase hexagonal sugerida, avaliou-se a possibilidade do mesmo pertencer à estrutura cfc do ferro austenítico devido a contaminação pelo copo e corpos de moagem. Os ângulos entre os pontos de difração são todos próximos de  $60^\circ$  e a distância interplanar (d) obtida para o plano (100) foi de  $2,095\text{\AA}$  (média de três medidas), contra o valor padrão de  $2,124\text{\AA}$  [60], demonstrando uma boa correlação entre ambas medidas.

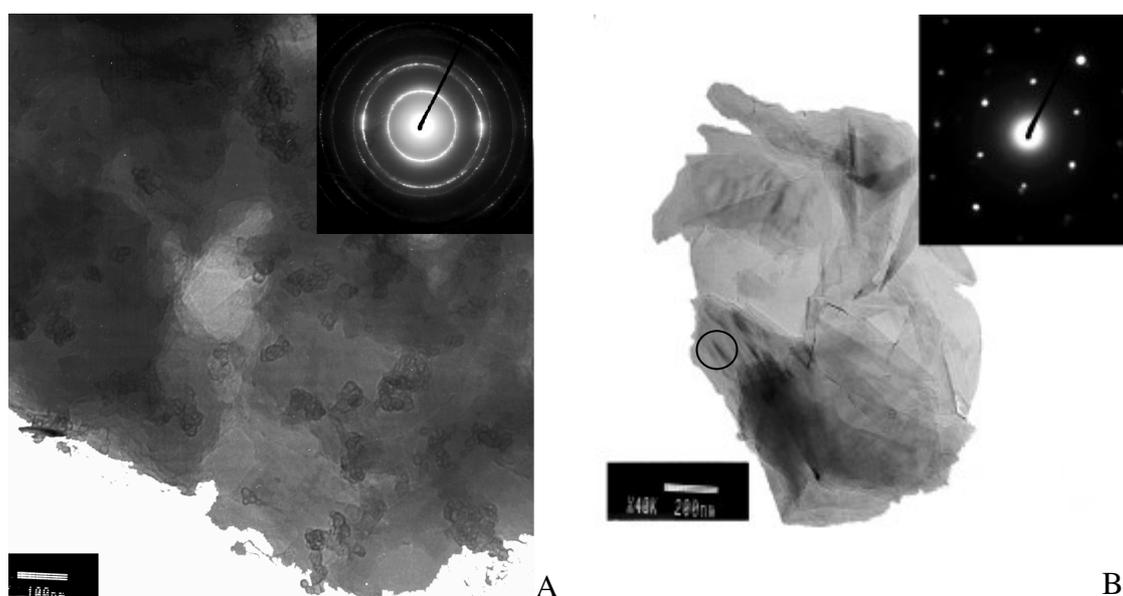


Figura 4.12 – Micrografias de MET para a amostra Fe-20Zn moída a 300 RPM por 10 horas. Formação de anéis (DEAS) devido a contínua redução da ordem cristalográfica (A); formação de padrão de difração de elétrons correspondente à estrutura hc do  $\epsilon$ -Fe (DEAS, área circular).

#### **4.4- Correlações entre as Escalas Macroscópica e Microscópica**

Quando comparado a outros sistemas a base de ferro quimicamente inerte (Fe-Cr) [8] ou formador de fase amorfa (Fe-Ta) [63], o sistema Fe-Zn apresenta como diferença fundamental a sua reatividade química, demonstrada pela sua capacidade de formação de solução sólida. Desta forma, torna-se possível seguir a sua evolução cristalográfica (solubilização sólida e parâmetro de rede), comparando-as com outros aspectos, tanto microestruturais (tamanho de cristalito, microdureza e transformação de fase) quanto macroscópicos (razão de aspecto e DTP). Uma discussão da fenomenologia dessas correlações é apresentada a seguir.

Mostrou-se, no ítem 4.3.1, que a composição e a frequência de rotação regulam a cinética de soldagem a frio, especialmente para os tempos iniciais da mecanossíntese – tipicamente menores que 60 minutos. A composição ainda atua regulando a amplitude dos processos de aglomeração, tendo em vista que os valores máximos de D50 aumentam com o teor de Zn nas composições, sendo, aproximadamente, 146  $\mu\text{m}$  para Fe-20Zn, 116  $\mu\text{m}$  para Fe-10Zn e 72  $\mu\text{m}$  para o Fe puro. Para os dois experimentos nos quais a moagem foi interrompida após 10 minutos de processo (Fe-10Zn e Fe-20Zn a 300 RPM), observa-se uma pequena redução no valor do D50 (Figura 4.4). Esta redução está relacionada a uma forte modificação morfológica das partículas-compósito, confirmada pelas análises de MEV e MO (Figuras 4.5 e 4.7), e que é fortemente influenciada pela adição de zinco e frequência de rotação, esta última relacionada à energia de impacto. As amostras com teores mais elevados de zinco alcançaram mais rapidamente valores de razão de aspecto menores e mais uniformes. Uma análise combinada das medidas de razão de aspecto e D50 demonstra uma significativa correlação entre estes dois parâmetros: o aumento do teor de Zn e a frequência de rotação são responsáveis tanto pelo aumento da cinética de aglomeração quanto pela redução da razão de aspecto.

Já a comparação entre as medidas de D50 e microdureza Knoop mostra que o primeiro platô de microdureza ocorre antes do tempo de máxima aglomeração, independentemente da frequência de rotação aplicada, estendendo-se até 30 minutos após o mesmo. Desta forma, o endurecimento inicial ocorre em paralelo ao processo de aglomeração de partículas. Ainda, o sistema com maior cinética de aglomeração (Fe-20Zn) é também aquele que alcança mais rapidamente o primeiro platô e com um valor

mais alto ( $MK_o \sim 180$  HK para Fe-20Zn e  $\sim 120$  HK para Fe), como é evidente na Figura 4.8 (A e C). Uma função logística do tipo:

$$MK = MK_f + \frac{MK_o - MK_f}{1 + (n/n_i)^p} \quad (4.1)$$

foi usada para ajuste das curvas de microdureza Knoop, na qual o índice  $n_i$  é o número de revoluções para o ponto de inflexão e  $p$  é um parâmetro relacionado à curvatura da função (cinética de endurecimento). A função logística mostrou-se capaz de ajustar adequadamente os resultados experimentais, dado que os sistemas estudados parecem ser limitados a um valor de microdureza máximo. Para cada composição estudada, os dados das moagens a 250 e 300 RPM foram agrupados para um mesmo ajuste, pois, a princípio, a cinética de endurecimento não se mostrou influenciada por este parâmetro de processo. A Tabela 4.5 resume os valores dos parâmetros para o melhor ajuste da função logística (equação 4.1). Coeficientes de correlação superiores a 0,98 foram obtidos.

Tabela 4.5 – Valores dos parâmetros da equação 4.1 ajustada aos dados de microdureza Knoop das amostras Fe e Fe-20Zn.

Composição	$MK_f$	$MK_o$	$n_i$	$p$	Coefficiente de Correlação
Fe	$555 \pm 16$	$122 \pm 14$	$23480 \pm 608$	$9,72 \pm 2,28$	0,9877
Fe-20Zn	$483 \pm 6$	$182 \pm 7$	$21280 \pm 1620$	$4,88 \pm 1,54$	0,9939

Uma comparação da evolução do parâmetro de rede do sistema Fe-20Zn moído por até 10 horas (Tabela 4.4) e a sua DTP (Figura 4.2F) demonstra que o fenômeno macroscópico de aglomeração, bem como as mudanças na razão de aspecto, precedem a formação da solução sólida. Por outro lado, a microdureza relaciona-se diretamente com o parâmetro de rede, precedendo este último por um pequeno intervalo de tempo: ambos apresentam uma pequena evolução nos tempos iniciais de moagem e crescem significativamente em tempos intermediários, até atingir valores constantes após cinco horas de processamento.

Combinando os valores de parâmetro de rede para as composições Fe-20Zn (Tabela 4.4) e Fe-10Zn, em parte resgatada dos ensaios preliminares, observa-se o efeito da composição na cinética de crescimento do parâmetro de rede, o qual apresenta um

comportamento linear dado pela regra de Vegard (Figura 4.10). Aplicando a mesma função logística (equação 4.1) para a descrição da evolução da cinética de solubilização sólida do sistema Fe-10Zn, observa-se uma ótima correlação entre os dados experimentais e a equação proposta (Figura 4.13). Este resultado indica que as cinéticas de solubilização sólida e endurecimento estão temporalmente correlacionadas e podem ser adequadamente descritas por uma equação logística.

A Tabela 4.6 resume os valores encontrados para os parâmetros da função logística aplicada. Comparando os valores de  $n_i$  das cinéticas de endurecimento das composições Fe (~23.500 rotações) e Fe-20Zn (~21.300 rotações) com o da cinética de solubilização sólida do Fe-10Zn (~31800 rotações), observa-se uma defasagem temporal, dada pelo número de revoluções do ponto de inflexão. Como descrito anteriormente, a cinética de endurecimento precede um pouco a cinética de solubilização sólida. Logo, esta defasagem pode, a princípio, ser quantificada pelo ajuste de uma função logística.

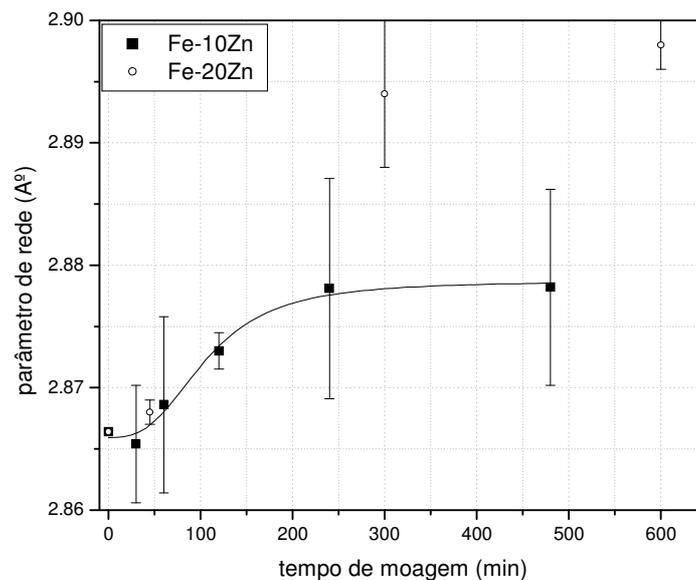


Figura 4.13 – Evolução do parâmetro de rede com o tempo de mecanossíntese para as composições Fe-10Zn e Fe-20Zn.

Tabela 4.6 - Valores dos parâmetros da equação logística ajustada aos dados de parâmetro de rede das amostras Fe-10Zn.

$PR_f$	$PR_o$	$n_i$	$p$	Coefficiente de Correlação
$2,8787 \pm 0,0010$	$2,8659 \pm 0,0008$	$106,4 \pm 13,8$	$2,85 \pm 0,97$	0,9884

O fato dos parâmetros macroscópicos precederem os eventos em escala microscópica/atômica tem importantes implicações. Como estabelecido por BADMOS E BHADESHIA [64], a formação de uma liga durante a mecanossíntese somente ocorrerá se um ganho em coerência nas interfaces das partículas também ocorrer, reduzindo a energia interfacial entre as espécies atômicas distintas. Para tanto, o desenvolvimento de contato entre as partículas das duas espécies químicas em questão (Fe e Zn) e seu constante refinamento de modo a aumentar a área dos contornos interparticulares das partículas-compósito torna-se necessário. Assim, entende-se que a forte aglomeração inicial seguida de um gradual aumento da cinética de fratura são a via macroscópica para que o ganho de coerência no nível atômico possa ocorrer e a DTP e, notadamente, a razão de aspecto atuam como uma resposta, em nível macroscópico, aos microprocessos que dominam em diferentes estágios via uma homogeneização da mistura sólida.

Dada a evolução microestrutural do material particulado como proposta por BENJAMIN E VOLIN [8], no que tange o regime de endurecimento das partículas, os resultados do presente estudo mostram um perfil similar ao sistema inerte (Fe-Cr) originalmente estudado (equação 2.9). Porém, cabe ressaltar, que a equação logística proposta (equação 3.1) fornece um ajuste mais preciso aos dados experimentais.

As diferenças estão mais diretamente relacionadas ao estabelecimento de um primeiro platô para a primeira hora de mecanossíntese, o qual pode ser entendido como um período de cinética de endurecimento mais lenta, mas não ausente, no qual as partículas sofrem uma grande transformação morfológica. Segundo a nomenclatura empregada por BENJAMIN E VOLIN [8], trata-se do período inicial que compreende, na sequência, os estágios de achatamento (*flattening*) das partículas e predominância de soldagem a frio – para todas as condições experimentais investigadas, a razão de aspecto tende a um valor assintótico de aproximadamente 1,35 após tão somente 60 minutos de processo. Ao final da primeira hora de mecanossíntese, a morfologia das partículas se torna aproximadamente constante, ao menos quanto a razão de aspecto, sugerindo que, para este tempo, o processo se encontra no estágio seguinte de formação de partículas equiaxiais. O aumento da microdureza neste período confirma a análise.

Entre uma e cinco horas de mecanossíntese, a microdureza Knoop exhibe um aumento substancial, atingindo, no final do período, valores assintóticos para os dois sistemas estudados (Figura 4.8A e C). A DTP, por outro lado, exhibe um desaparecimento gradual das frações grosseiras de tamanhos de partículas, sugerindo, na

sequência, um estágio de orientação randômica dos processos de forjamento a frio, atingindo o estado-estacionário após 5 horas de processo. Este estágio está associado a uma DTP aproximadamente constante, bem como a uma saturação da microdureza das partículas de pó ao longo do tempo.

Para as cinco horas finais, quando todos os parâmetros macroscópicos, e grande parte dos parâmetros microscópicos como microdureza e tamanho de cristalito, estão aproximadamente constantes, a mecanossíntese foi capaz de induzir uma transformação alotrópica (ccc→hc) do ferro. Para melhor entender a termodinâmica do sistema Fe-Zn, aplicou-se o modelo de Miedema [25, 26] (Figura 4.14). Pode-se observar que a formação de solução sólida é energeticamente favorecida, em relação a amorfização, por todo o intervalo de composição. A entalpia de formação de solução sólida é negativa para composições com até 66,6% em massa de zinco, sugerindo que o sistema Fe-Zn evolui para uma extensão de solução sólida por todo o intervalo de composição estudado, favorecido pelas restrições termodinâmicas. ZHOU *et al.* [56] promoveram a extensão de solubilização sólida do Zn no Fe, por meio da mecanossíntese, para composições contendo até 65% em massa de Zn. Isto demonstra uma ótima correlação entre a previsão do modelo de Miedema e os dados experimentais do sistema Fe-Zn processado por mecanossíntese, haja vista que, para a região rica em ferro, o diagrama de fases binário Fe-Zn mostra um equilíbrio entre a fase ccc do Fe e a fase  $\Gamma$  do  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  (Figura 4.15). O modelo de Miedema não é capaz de realizar previsões acerca de transformações alotrópicas de fase.

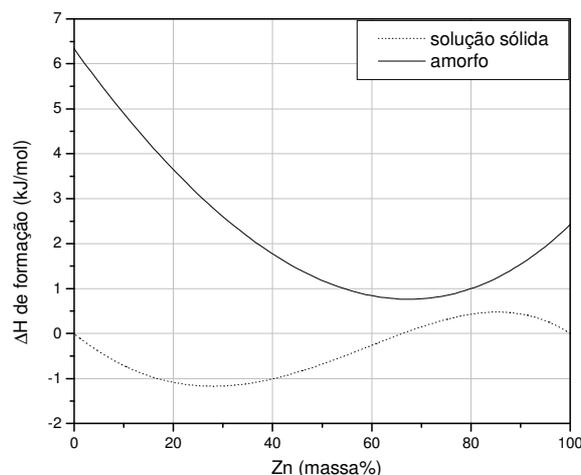


Figura 4.14 – Previsão da entalpia de formação para o sistema Fe-Zn a partir do Modelo de Miedema.

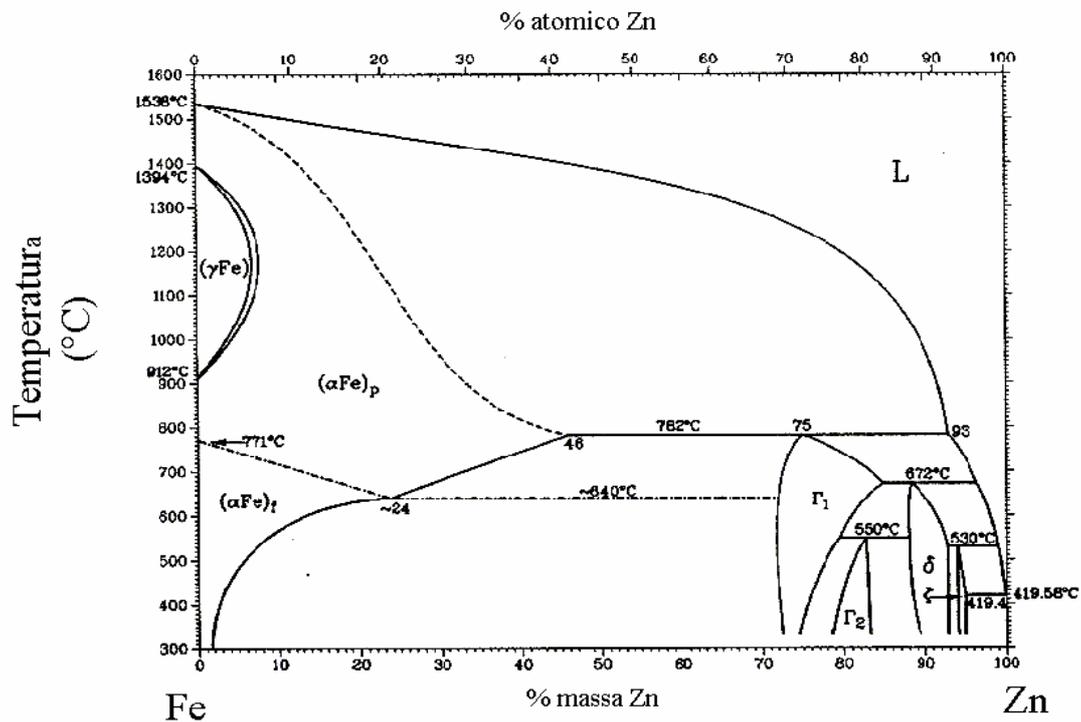


Figura 4.15 - Diagrama de fases do sistema binário Fe-Zn.

Com relação à formação de partículas-compósito porosas (Figura 4.6), os resultados mostram que ela é acompanhada de um aumento do D50 durante o período de predomínio do forjamento a frio. FOGAGNOLO *et al.* [65] estudaram a mecanossíntese de ligas a base de alumínio (PM6061) com adições de AlN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em até 15% em massa, e observaram uma redução da densidade aparente do pó nas primeiras horas de processo acompanhado de um aumento do D50. Entende-se que esta redução da densidade aparente do material particulado está associada ao desenvolvimento de porosidade interna. Logo, os resultados aqui apresentados são comparáveis àqueles observados na literatura [65]. Assim, o processo de forjamento a frio – particularmente importante para sistemas dúctil-dúctil, como o caso em estudo –, provavelmente não está sendo capaz de promover uma soldagem completa das partículas de pó, tornando possível o aparecimento de porosidade interna não conectada. Desta forma, notadamente para aglomerados grosseiros, espera-se a formação de porosidade. Assim, as partículas-compósito podem ser entendidas como aglomerados porosos de partículas de ferro e zinco.

No caso de porosidade interna não conectada, produzida pela mecanossíntese, possíveis efeitos deletérios em etapas posteriores da metalurgia do pó podem ser

encontrados. Como exemplo, cita-se a porosidade interna remanescente em corpos prensados a verde que pode conduzir à formação de corpos sinterizados com uma porosidade interna residual, na maioria das vezes indesejada. Assim, especialmente para sistemas compósitos, longos tempos de moagem podem gerar materiais particulados com maior homogeneidade, que, por sua vez, pode se traduzir em melhor transformação de fase *in situ* e conseqüentemente melhores propriedades mecânicas do sinterizado final [66].

Torna-se altamente desejável que o processo de mecanossíntese alcance seu estado-estacionário, o qual é acompanhado de uma redução da porosidade interna e estabilização da morfologia das partículas e DTP (Figuras 4.4 e 4.7). É visto que o estágio de estado estacionário pode ser identificado pelo monitoramento, através do tempo, de certos parâmetros físicos, como a DTP e a microdureza.

#### 4.4.1- Formação da fase $\epsilon$ -Fe

A fase de alta pressão ( $\epsilon$ -Fe) é a principal constituinte do núcleo da Terra. Logo, a termodinâmica e as propriedades elásticas dessa fase são de grande interesse na geofísica. Valores experimentais da pressão de transição de fase  $ccc \leftrightarrow hc$  no Fe variam na faixa de 11 a 25 GPa [60, 61, 62]. Como mostrado anteriormente, as análises de DRX (Figura 4.9) e MET (Figura 4.12) sugerem uma transformação de fase alotrópica  $ccc \leftrightarrow hc$  para o Fe durante a mecanossíntese do sistema Fe-20Zn. A princípio, três possíveis causas podem ser consideradas.

Primeiro, a hipótese de contaminação devido ao desgaste dos corpos moedores. Esta contaminação pode ser mensurada indiretamente pela variação de massa dos corpos de moagem antes e após a mecanossíntese. Mesmo para a condição mais energética de moagem (300RPM por 10 horas) a contaminação foi inferior a 1% da massa do material cominuído. Entende-se que este nível de contaminação não é capaz de promover este tipo de transformação alotrópica. Outra possibilidade é a conversão total ou parcial desta fase na fase  $hc$  em questão. CALKA *et al.* [67] investigaram a mecanossíntese de pó de aço inoxidável com estrutura  $cfc$ , em atmosfera de argônio, e verificaram uma conversão parcial  $cfc \rightarrow ccc$  nas primeiras duas horas, retornando para a fase original  $cfc$  após 20 horas de processo. Logo, este tipo de contaminação não parece ser responsável pela formação da fase  $\epsilon$ -Fe.

De modo a verificar se as pressões desenvolvidas durante as colisões dos corpos de moagem são capazes de induzir tal transformação durante a mecanossíntese, estimou-se, a partir da teoria de contato de Hertz [68], a ordem de magnitude das velocidades iniciais de impacto para colisões frontais. Para se atingir níveis de pressão compressiva de 11GPa – limite inferior requerido para a formação da fase  $\epsilon$ -Fe –, é necessário uma velocidade de impacto inicial de 9,4 m/s. Mesmo para as condições mais energéticas empregadas (300 RPM), a percentagem de colisões com tão alta velocidade é desprezível, ou mesmo inexistente, para o tipo de moinho planetário utilizado. Desta forma, a pressão desenvolvida em um simples evento de colisão não é capaz de explicar por si só o tipo de fenômeno observado. Deve-se notar, porém, que estudos de modelagem [61] demonstram a importância das tensões de cisalhamento no processo de transição de fase  $ccc \leftrightarrow hc$ . Como as colisões dos corpos de moagem em um moinho planetário possuem uma componente tanto compressiva quanto de cisalhamento, o tipo de transição de fase observada neste trabalho pode ainda ser explicado pela ação das colisões entre corpos moedores.

É sabido que a mecanossíntese submete o material particulado a um contínuo processo de redução de tamanho de cristalito, caminhando a uma nanoestruturação, como resultado da severa deformação plástica durante os processos de colisão, conduzindo alguns sistemas a transformações alotrópicas. Por exemplo, alguns metais exibem uma transformação do tipo  $ccc \rightarrow cfc$  durante a mecanossíntese quando o tamanho de cristalito é reduzido a valores inferiores a 20 nm [69].

ZHOU *et al.* [56] conduziram moagens do mesmo sistema aqui estudado, por períodos de até sete horas, empregando um moinho vibratório SPEX<sup>®</sup>, e não detectaram tal fenômeno. Encontraram tamanhos de cristalito da ordem de 7nm – para um sistema contendo 66,5% em massa de Zn. Para composições contendo 28,1 e 17,1% em massa de Zn, o tamanho médio de cristalito ficou na faixa de 17 nm –calculado pela equação de Debye-Scherrer. Todavia, é sabido que, ao menos para materiais dúcteis processados sob condições extremas de deformação plástica, o nível de concentração de defeitos cristalinos e a microdureza podem se traduzir em uma subestimação do valor do tamanho de cristalito calculado, como aplicado por ZHOU *et al.* [56]. Adicionalmente, nenhum resultado de MET foi apresentado pelos mesmos, de tal maneira que uma comparação direta não pode ser estabelecida.

Da discussão anterior, entende-se que a transformação parcial do Fe cúbico em hexagonal pode ser explicada por um efeito de sinergia da redução do tamanho de cristalito em conjunto com as tensões compressivas desenvolvidas entre os corpos de moagem nos repetidos eventos de colisão que caracterizam a mecanossíntese. Uma possível contribuição das adições de Zn responsáveis pelo aumento do parâmetro de rede da célula unitária cúbica, aumento este que precede a transição alotrópica, não pode ser descartada.

#### **4.5- Considerações Finais**

A evolução da DTP e da forma das partículas durante a mecanossíntese pode ser descrita como o resultado da combinação dos regimes de aglomeração e de fratura, sendo o primeiro predominante nos tempos iniciais de moagem e o segundo em todo o tempo restante do processo. Nos tempos iniciais da mecanossíntese, quando o regime de aglomeração é predominante, as partículas sofrem forte alteração morfológica, evidenciada pelo mecanismo de forjamento a frio (Figura 4.5 C). O fenômeno macroscópico de aglomeração, que dá origem às partículas-compósito, as quais precedem a formação da solução sólida, é fortemente influenciado pela proporção de zinco presente no sistema (efeito da composição) e pela frequência de rotação do moinho.

A mecanossíntese foi capaz de estender o limite de solubilização sólida do zinco na estrutura cúbica (ccc) do ferro, dentro da faixa de composição estudada, tornando possível sua aplicação na produção de um pó com microestrutura homogênea. Estes resultados estão de acordo com a previsão termodinâmica do modelo de Miedema. A solubilização sólida do zinco no ferro promoveu um aumento do parâmetro de rede.

As cinéticas de endurecimento e formação de solução sólida são temporalmente correlacionadas a despeito de um aumento da microdureza nos instantes iniciais. Após cinco horas de moagem, tanto a microdureza quanto o parâmetro de rede tornam-se estáveis, indicando que o processo atingiu seu estado estacionário. Ambas as cinéticas podem ser temporalmente descritas por uma função do tipo logística com crescimento limitado. A solubilização sólida do zinco no ferro ccc reduziu os valores finais de microdureza do material particulado.

A evolução da microdureza do sistema metálico Fe-Zn em estudo apresenta perfil semelhante àquela observada por Benjamin e Volin [8] para o sistema inerte Fe-Cr, demonstrando que tal evolução é mais diretamente controlada pelas características mecânicas do pó inicial – ambos sistemas dúcteis –, do que pelo tipo de evolução metalúrgica (solução sólida ou nanoestruturação) experimentada pelo mesmo.

O desenvolvimento de porosidade interna nos tempos inicial e intermediário da mecanossíntese demonstra a necessidade de se atingir condições de estado estacionário de processo, tendo em vista que o uso de partículas porosas pode conduzir a efeitos deletérios em estágios subsequentes de procedimentos de metalurgia do pó como, por exemplo, compactação e sinterização, desenvolvendo sólidos finais com porosidade residual indesejada.

Os resultados de DRX e MET indicam a formação da fase hc  $\epsilon$ -Fe. Isto sugere que sua formação se deve ao efeito de sinergia da redução do tamanho de cristalito (efeito em microescala) e da ação das tensões compressivas e cisalhantes desenvolvidas durante os eventos de colisão (efeito em macroescala), com uma possível contribuição de adições de Zn responsáveis pelo aumento do parâmetro de rede que precede a transformação alotrópica.

## 5- SISTEMA Zr-Nb

### **5.1- Introdução**

Ligas de Zr-Nb são comumente empregadas como revestimento do combustível em reatores nucleares, pois o zircônio apresenta ótimas características como uma baixa absorção de neutrons. Como o interesse tecnológico recai no estudo de ligas de zircônio com pequenos teores de nióbio (*zircalloy*<sup>®</sup>), com teores de Nb de até 3% atômico, não faz muito sentido o estudo de composições com teores superiores a 5% atômico de Nb.

Dando prosseguimento aos estudos das correlações entre os aspectos micro e macroscópicos da mecanossínte, no presente capítulo é estudado o sistema Zr-Nb(5%at). Este sistema se caracteriza por apresentar um comportamento mecânico distinto do sistema Fe-Zn anterior. De fato, o Zr metálico é menos dúctil do que o Fe e o Zn. Soma-se a isso, em termos termodinâmicos, o sistema Zr-Nb é mais inerte, o que permite, a princípio, analisar mais detalhadamente os efeitos da mecanossíntese sobre propriedades como microdureza e tamanho de cristalito.

### **5.2- Mecanossíntese da Liga**

#### 5.2.1- Difração de Raios-X

A (Figura 5.1) a seguir apresenta os difratogramas de raios-X (DRX) do Zr hc e do Nb ccc iniciais, evidenciando a cristalinidade do material de partida. Em destaque os ângulos, e seus respectivos planos de difração, dos principais picos do padrão hexagonal (P63/MMC, 194) do zircônio.

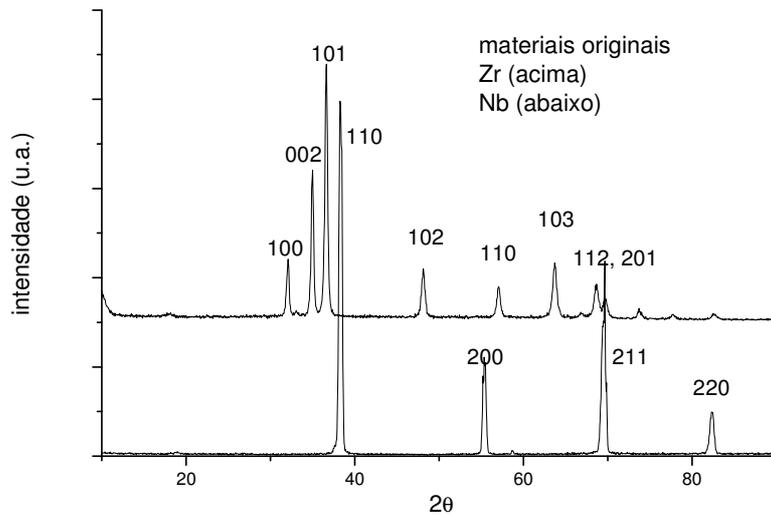


Figura 5.1 – DRX dos elementos puros Zr e Nb.

As Figuras 5.2 a 5.9 apresentam os difratogramas dos sistemas Zr e Zr-Nb5%at. moídos por diferentes tempos e em diferentes condições de parâmetros de processo. As duas primeiras moagens foram conduzidas ininterruptamente (Figura 5.2).

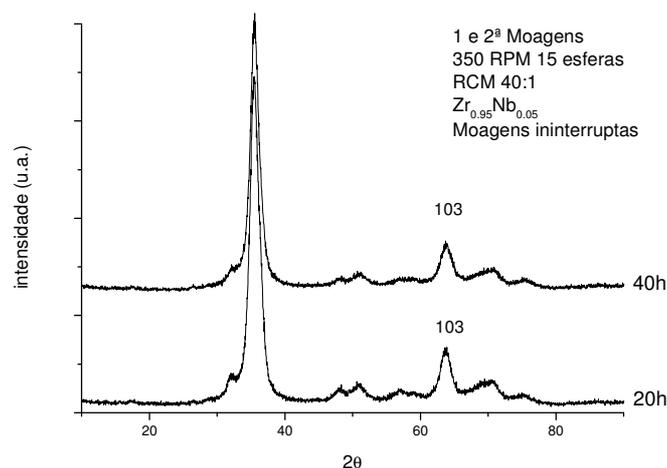


Figura 5.2 -DRX do sistema  $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$  (1ª e 2ª moagens).

Pode-se observar um alargamento e sobreposição dos picos na faixa entre 30 e 40°, bem como um forte alargamento dos demais picos, excetuando-se aquele a ~63°.

plano {103}. Esses resultados mostram que a mecanossíntese do sistema Zr-Nb pouco evolui de 20 a 40 horas de moagem, sugerindo seu estudo em tempos mais curtos.

A partir da terceira moagem, os ensaios de mecanossíntese foram interrompidos em tempos determinados, para retirada de um pouco de material para a realização das análises por DRX. Esta metodologia permite um melhor acompanhamento do processo, todavia sem concomitante oxidação superficial das amostras devido a manipulação dos copos de moagem em câmara seca. As Figuras 5.3 a 5.9 apresentam os difratogramas relativos as diferentes moagens do sistema Zr-Nb5%at sob condições distintas.

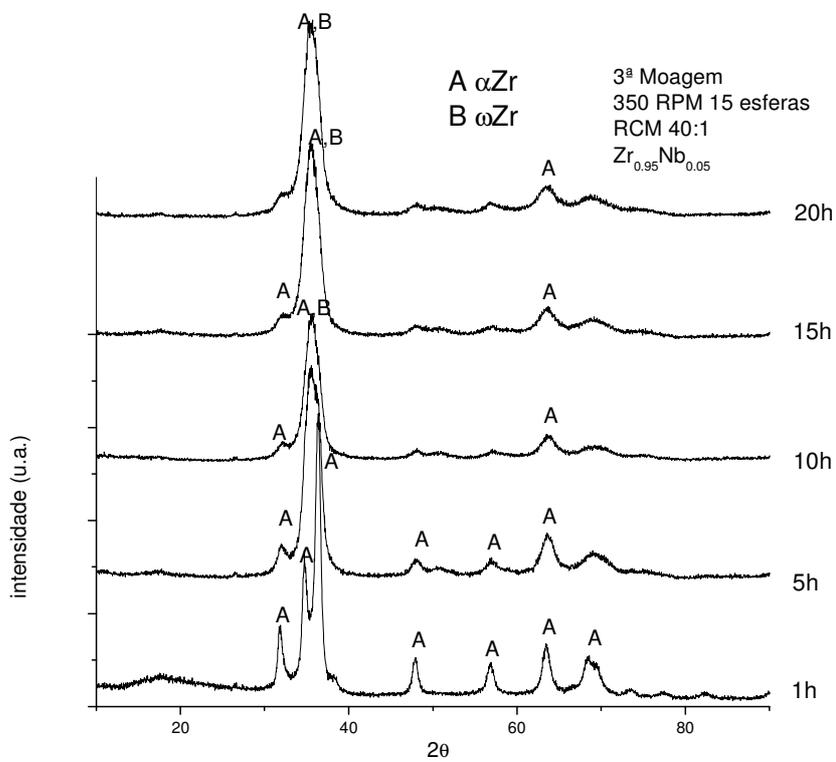


Figura 5.3 - DRX do sistema Zr<sub>0.95</sub>Nb<sub>0.05</sub> (3ª moagem).

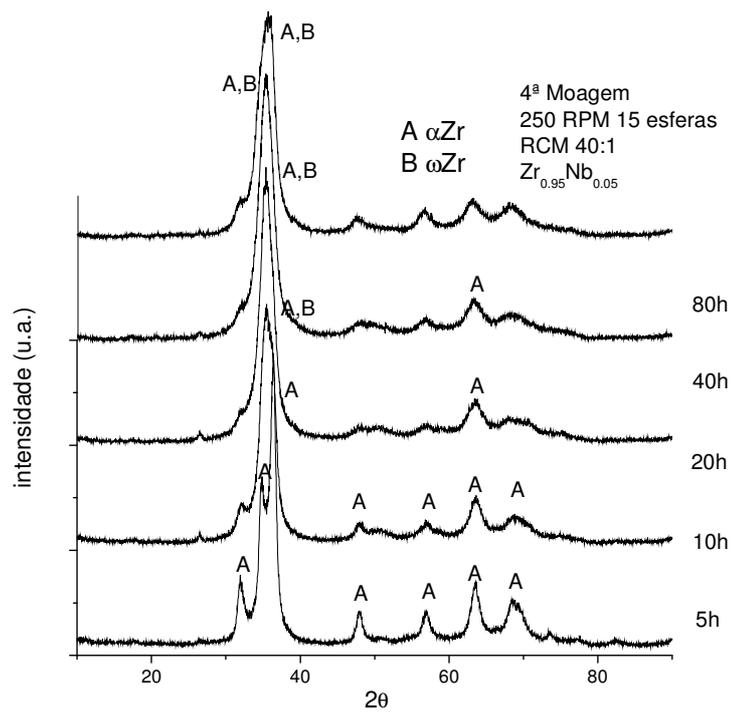


Figura 5.4 - DRX do sistema  $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$  (4ª moagem).

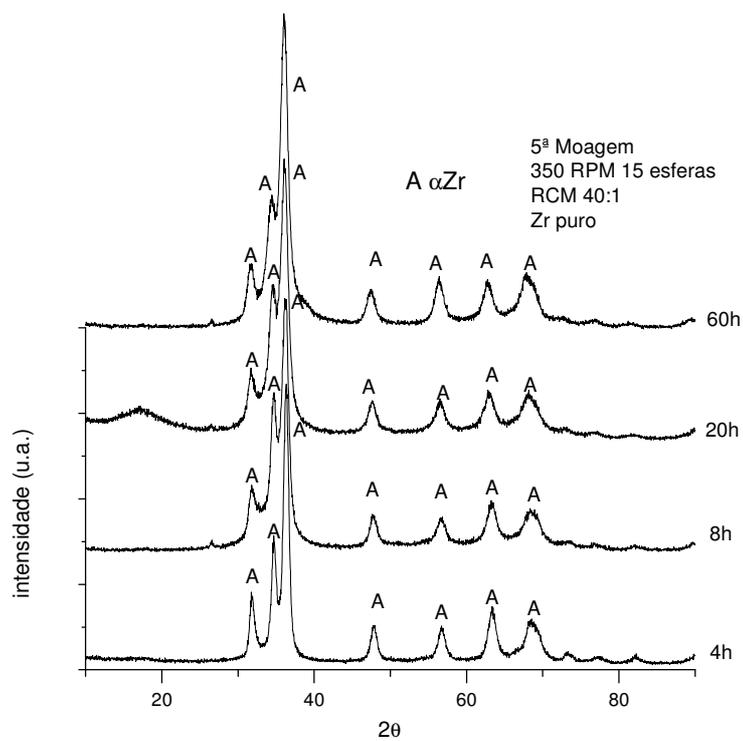


Figura 5.5 - DRX do sistema Zr puro (5ª moagem).

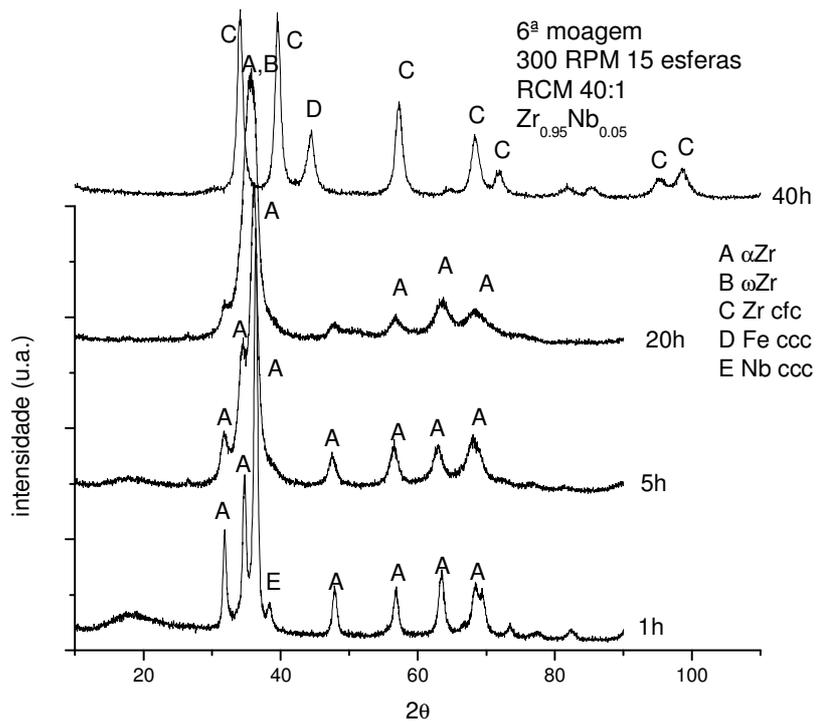


Figura 5.6 - DRX do sistema  $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$  (6ª moagem).

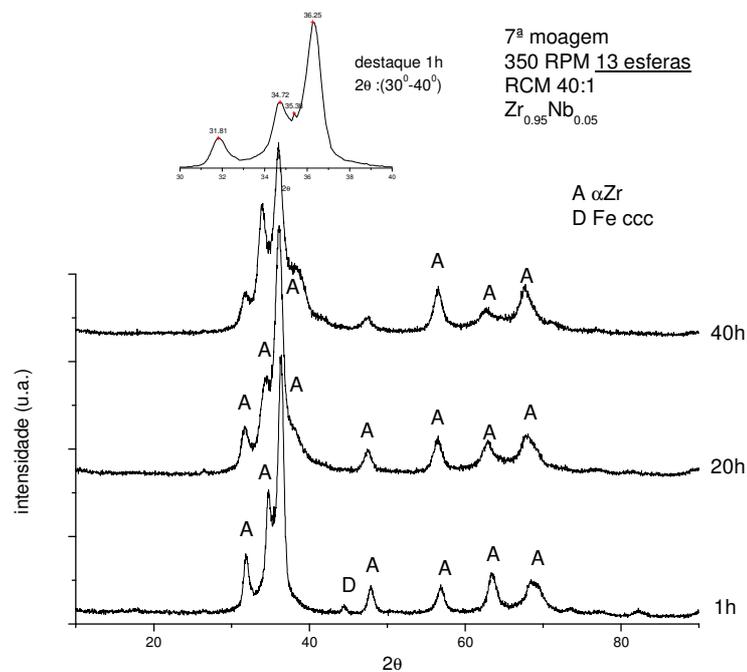


Figura 5.7 - DRX do sistema  $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$  (7ª moagem).

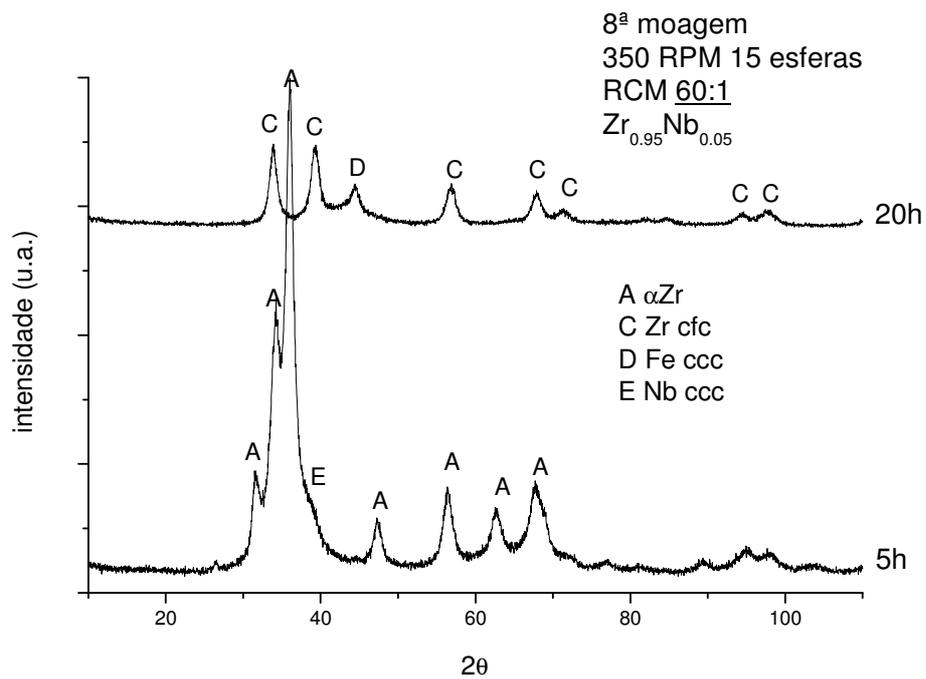


Figura 5.8 - DRX do sistema  $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$  (8ª moagem).

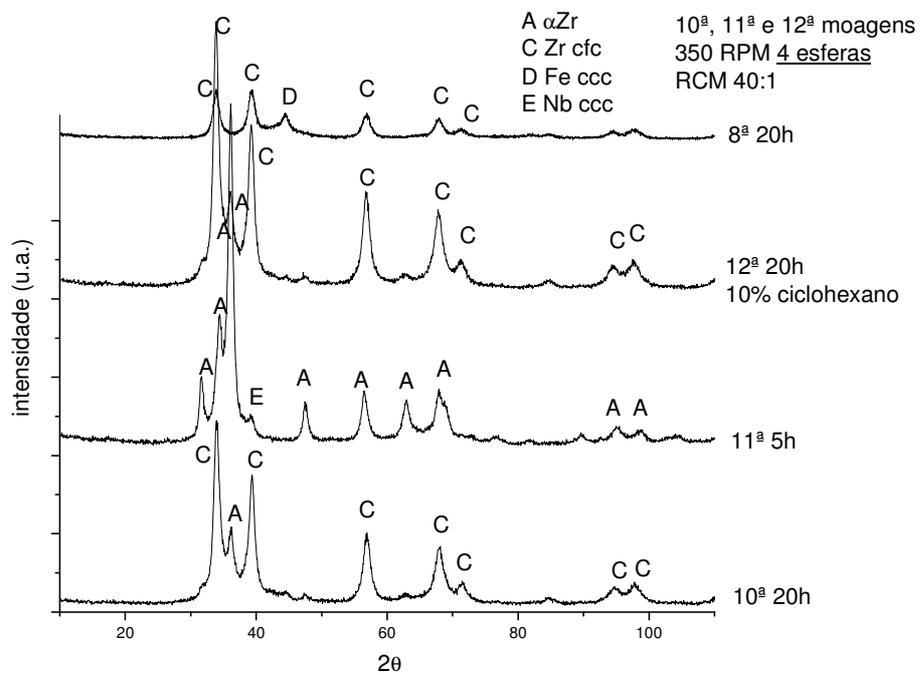


Figura 5.9 - DRX do sistema  $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$  (10ª, 11ª e 12ª moagens).

Nota-se, em primeiro lugar, um alargamento dos picos de difração, evidenciando redução dos domínios cristalinos (tamanho de cristalito) e/ou microdeformação devido ao aumento da concentração de defeitos cristalinos. As moagens conduzidas em rotações mais baixas (250 e 300 RPM, 4ª e 6ª moagens, respectivamente) apresentam um regime de alargamento de pico mais lento, em relação ao processo a 350 RPM (3ª moagem), evidenciando o efeito deste parâmetro de processo na evolução microestrutural do sistema.

Ensaio em condições distintas foram realizados com o intuito de melhor entender e quantificar os efeitos da composição química e dos parâmetros de processo, como a razão de carga de esferas por massa de pó, no tipo de material final. Mecanossíntese com Zr puro (5ª moagem), com RCM mais elevada (60:1, 8ª moagem) e também variando-se o número de corpos de moagem (13 e 4 esferas, respectivamente para a 7ª e 10ª e 11ª moagens) foram realizados. Objetivando-se, ainda, reduzir o efeito de contaminação por Fe advindo das esferas e parede do copo, um ensaio contendo ciclohexano como agente controlador de processo foi realizado (12ª moagem).

Dentre os sistemas que mantiveram o padrão de picos do Zr hc, o único que não apresentou superposição de picos entre 30 e 40° foi o sistema contendo Zr puro (Figura 5.5). Este resultado sugere que a adição de nióbio (5% atômico) promove uma transformação alotrópica parcial do zircônio durante sua mecanossíntese. O Zr puro ainda apresentou um regime de alargamento de pico mais lento, bem como uma conservação da razão de altura original entre os picos dos planos de difração {102}, {110}, {103} e {112} e {201}, estes últimos sempre superpostos.

A superposição dos picos 002 e 101 parece estar relacionada à formação de uma outra fase cristalina, que apresenta pico em ~35° (Figuras 5.2 a 5.4). O zircônio elementar apresenta basicamente 3 formas alotrópicas:  $\alpha$ -Zr (hexagonal compacto, P63/mmc, 194),  $\beta$ -Zr (ccc, Im3m, 229) e  $\omega$ -Zr (hexagonal, P6/mmm, 191). A fase hc é a encontrada na CNTP. Já a fase cúbica se forma a partir de ~1136K, existe em condições de alta pressão (6-16GPa) e temperatura, e tem alta capacidade de transformação vítrea. Esta fase apresenta pico de difração em ~35,5°. Por fim, a fase  $\omega$  se forma em condições de alta pressão e baixa temperatura e também apresenta pico em ~35°. Segundo ZHAO *et al.* [70], a transformação de fase  $\alpha \rightarrow \omega$  traduz-se em pequena redução de volume (~1,4%) tendo em vista o empacotamento atômico similar entre as duas fases hexagonais. ZHANG *et al.* [71] estudaram o diagrama de fases pressão-temperatura do

zircônio metálico elementar, por meio das técnicas de difração de raios-X e espalhamento de nêutrons (tempo de vôo), e verificaram que a transformação de fase  $\alpha \rightarrow \omega$  ocorre a 3,4 GPa (extrapolação para temperatura ambiente).

Como mostrado anteriormente para o sistema Fe-Zn, as pressões compressivas advindas dos processos de colisão durante a mecanossíntese atingem essa ordem de magnitude –da ordem de 3,4 GPa. Logo, a formação e estabilização da fase  $\omega$ -Zr é passível de ocorrência. Soma-se a isso, o fato das baixas temperaturas desenvolvidas durante as colisões entre esferas serem incapazes de desenvolver transições de fase do tipo  $\omega \rightarrow \beta$ . Todavia, a comprovação experimental de não se observar uma sobreposição de picos em  $\sim 35^\circ$  para a mecanossíntese do Zr puro, destaca o efeito da adição de nióbio na obtenção desse tipo de transformação alotrópica.

Na Figura 5.7, pode-se observar um pico de Fe em  $\sim 44,5^\circ$  para 1 hora de moagem. Apesar de tal contaminação, não há indicação de formação de Zr hexagonal do tipo  $\omega$ , como observado para o Nb. Isto sugere que a formação da fase  $\omega$  é função da espécie atômica.

Por outro lado, para 20 horas de processo, a incorporação de ferro ao pó original, confirmada pela presença do pico de Fe a aproximadamente  $44,4^\circ$ , parece conduzir o sistema à formação de uma nova fase (Figura 5.8).

Na Figura 5.10 destaca-se a região entre  $30$  a  $50^\circ$  dos difratogramas da 8<sup>a</sup>, 10<sup>a</sup>, 11<sup>a</sup> e 12<sup>a</sup> moagens. Pode-se observar o padrão distinto da 11<sup>a</sup> moagem (semelhante às moagens anteriores, até a 7<sup>a</sup>) em relação às demais. Todavia, para a 10<sup>a</sup> e 12<sup>a</sup> mecanossínteses, a presença de um pico a  $\sim 36,1^\circ$  {101} indica a existência da fase hexagonal do Zr. Por outro lado, o difratograma da 8<sup>a</sup> moagem, para 20 horas de processo, não apresenta o pico de maior intensidade do Zr hexagonal, indicando a completa transformação desta fase em uma outra fase ou fases.

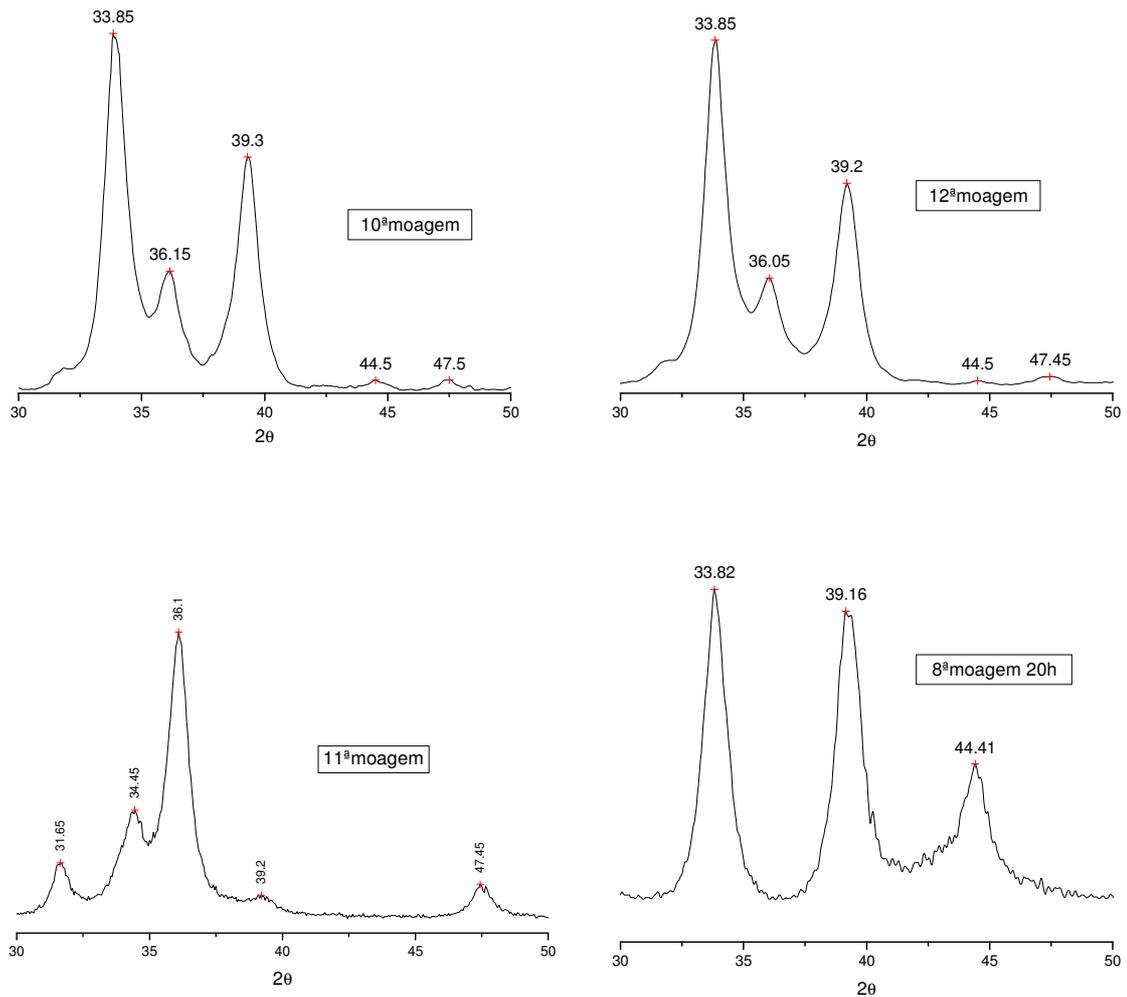


Figura 5.10 - DRX da 8ª, 10ª, 11ª e 12ª moagens. Ampliação da Figura 5.9 para a região entre 30 e 50° ( $2\theta$ ).

Um levantamento da possível fase formada foi realizado por meio de consulta à base de dados do PEARSON'S HANDBOOK [60] e com auxílio do software Match!<sup>1</sup>, tendo como base de dados cristalográficos uma versão do ICSD. Duas possibilidades foram levantadas: a primeira, onde seriam formados o Nb e o Zr cúbicos, com solubilização sólida do Fe nos mesmos, de modo a melhor ajustar o parâmetro de rede aos valores dos picos de difração encontrados. Como pode ser observado (5.11A e B), um possível ajuste do parâmetro de rede da fase Zr cúbica não atenderia à distribuição de picos encontrada, fato que descarta tal hipótese. A segunda hipótese recai na formação de uma única fase. Tendo em vista a fonte de carbono advinda do cicloexano ( $C_6H_{12}$ , 12ª moagem), o mesmo foi incluído na lista de busca como componente

opcional. Observou-se que as fases ZrC e NbC apresentam posições e intensidades muito próximas àsquelas dos picos encontrados no difratograma. Ambos carbonetos possuem estrutura cfc (Fm3m) (Figura 5.11C e D).

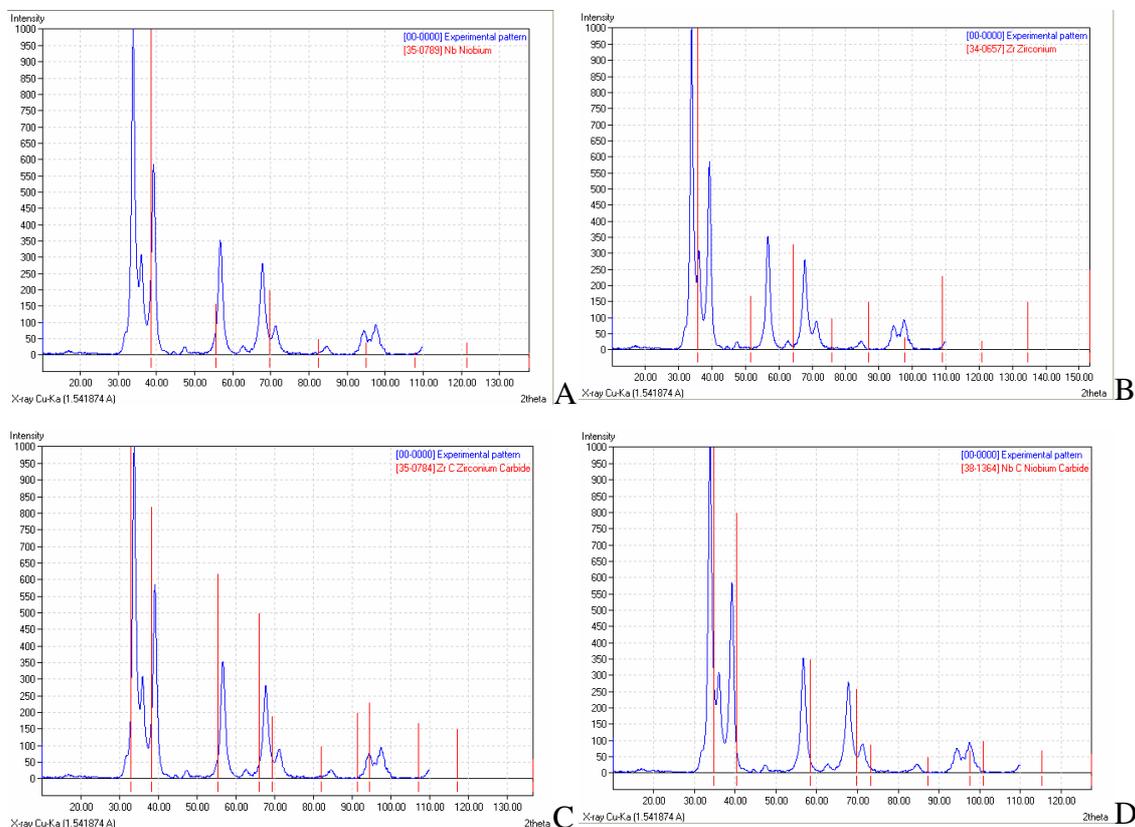


Figura 5.11 – Saída gráfica do software Match! para identificação da fase desconhecida a partir do difratograma da 12ª moagem: (A) Nb ccc; (B) Zr cfc ( $\beta$ -Zr); (C) ZrC (Fm3m, 225)  $a=4.693\text{\AA}$ ; (D) NbC (Fm3m, 225)  $a=4.470\text{\AA}$ .

O grupo espacial Fm3m sempre fornece o par de picos representativos dos planos de difração {111} e {311}, sendo o ângulo  $2\theta$  do último o dobro do primeiro. Este é o caso dos difratogramas da 6ª(40h), 8ª(20h), 10ª e 12ª mecanossínteses. Empregando-se o programa CELREF V3 [59] para o refinamento de parâmetro de rede, observou-se que a família de grupos espaciais de estrutura cúbica Fm3m(225), F-43m(216), F432(209), Fm3(202) e F23(196) é capaz de ajustar perfeitamente todos os picos dos difratogramas supracitados, excetuando aqueles relativos a estrutura do Fe cúbico ( $a=2,866\text{\AA}$ ) (5.12). Os valores do parâmetro de rede encontrados são listados na Tabela 5.1. Entende-se que a pequena variação pode ser explicada pelos teores de ferro

<sup>1</sup> Match!, Phase Identification from Powder Diffraction, Crystal Impact – versão de demonstração.

presentes na fase, os quais não estão necessariamente relacionados com o nível de contaminação total – a ser tratado no próximo tópico.

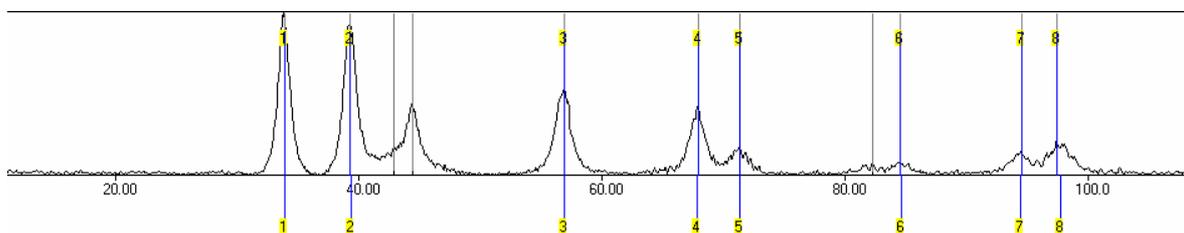


Figura 5.12 – Indexação dos picos da suposta fase cúbica Fm3m a partir do difratograma da 12ª moagem.

Tabela 5.1 – Parâmetros de rede ( $a$ ) refinados para a fase cúbica Fm3m.

Mecanossíntese número	Parâmetro de rede $a$ (Å)
6	4,554±0,006
8	4,581±0,006
10	4,574±0,004
12	4,580±0,005

Estes resultados mostram que a formação de uma nova fase cfc de grupo espacial Fm3m é bastante plausível. Porém, naturalmente, tal fase não passa, necessariamente, pela incorporação de átomos de carbono a sua estrutura, pois o cicloexano foi aplicado somente na 12ª moagem. De qualquer forma, a introdução de carbono na busca na base do ICSD serviu como caminho para a observação de que muito possivelmente está se tratando de uma fase de simetria espacial Fm3m.

### 5.2.2- Efeito da Contaminação por Fe

A Figura 5.13 resume o nível de contaminação por ferro (*a priori*, aço) obtido para as moagens do sistema Zr-Nb, advindo das esferas de moagem. A perda de massa relacionada é justamente a diferença de massa das esferas de moagem antes e após cada processo de mecanossíntese. Naturalmente, esta não é uma medida direta do teor de

contaminação por ferro nas ligas estudadas; servem, contudo, como uma boa base de correlação dos fenômenos observados pelas análises por difração de raios-X.

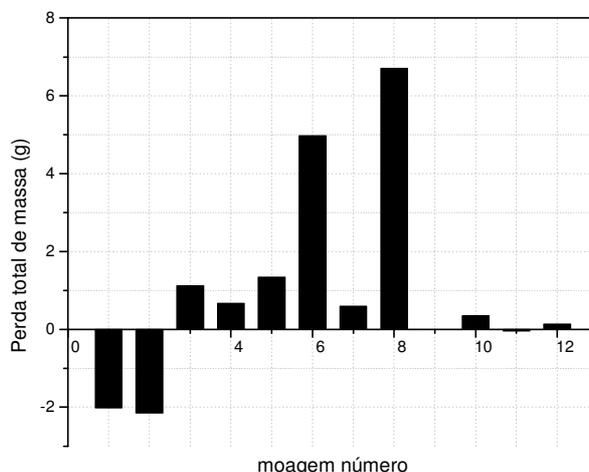


Figura 5.13 - Contaminação por Fe para as moagens do sistema  $Zr_{0,95}-Nb_{0,05}$ .

Pode-se observar uma forte correlação entre a suposta formação da fase cúbica (Fm3m) e o nível de contaminação por ferro (6ª e 8ª moagens) (Figura 5.13). Todavia, tal correlação não se aplica a 12ª moagem, a despeito de se ter obtido um padrão de difração semelhante ao da 6ª e 8ª mecanossínteses. Na 12ª mecanossíntese, o grau de contaminação foi equivalente ao dos demais processos – onde a fase Zr hexagonal permanece como a fase majoritária. Logo, para a 12ª moagem, a adição de 10% em massa de ciclohexano parece ser o fator determinante para tal transformação de fase. MANNA *et al.* [72] obteve a mesma transformação alotrópica do Zr por mecanossíntese com adições de tolueno.

### 5.2.3- Tamanho de Cristalito e Microdureza Knoop

Os métodos para obtenção de informação acerca de tamanho de cristalito e microdeformação, a partir de difratogramas de raios-X, se dividem em 3 grandes grupos: métodos de Fourier, de largura integral (*integral breadth*) e de Rietveld. O primeiro tem como principal representante o tradicional método de Warren-Averbach – aplicado ao sistema Fe-Zn (capítulo 4). Já o método de largura integral tem como principais representantes os métodos de Williamson-Hall (WH) e o Duplo Voigt (*Doble*

*Voigt*). Os métodos de Fourier apresentam certas vantagens e desvantagens em relação aos métodos de largura integral. As vantagens são basicamente as seguintes:

1. Métodos de Fourier fornecem uma distribuição de tamanhos de cristalitos ao invés de um valor médio;
2. A correção da largura instrumental é mais rigorosa quando os picos não são puramente Gaussianos ou Lorentzianos (de Cauchy).

Já a desvantagem em relação aos métodos de largura integral é a seguinte:

1. Conduzem a erros se as caudas dos picos não são precisamente modeladas. Logo, casos onde ocorram sobreposições de picos devem ser tratados com cautela;

Uma distinção muito importante entre esses dois métodos diz respeito ao tipo de valor de domínio cristalino obtido das análises. Para os métodos de largura integral, o tamanho de cristalito é uma média volumétrica ponderada, enquanto que o método de Fourier retorna um valor médio de domínio cristalino ponderado em área. Tais valores podem ser relacionados assumindo-se, por exemplo, domínios cristalinos esféricos.

O método de Rietveld é o único que se baseia no ajuste de uma determinada função, normalmente a função pseudo-voigt de Thompson-Cox-Hastings [73, 74], a todo o difratograma da amostra. Por conta disso, quando se deseja obter informações acerca de tamanho de cristalito e microdeformação, o número de parâmetros de ajuste torna-se muitas vezes elevado, fazendo desta técnica um método muitas vezes impreciso, exigindo do usuário muita perícia na estratégia de refinamento. Já os outros dois métodos citados são mais simples e por isso amplamente aplicados quando se quer uma informação mais precisa do que a convencionalmente obtida pela aplicação da equação de Scherrer [75]. O refinamento de difratogramas de raios-X é um tema muito controverso e ainda em desenvolvimento, tanto para métodos de aproximação como os citados, quanto para métodos a parâmetros fundamentais (*ab-initio*), de modo que estudos no formato de interlaboratoriais (*round-robin*), a partir de amostras-padrão, são periodicamente realizados para estabelecimento de diferenças e semelhanças entre cada método.

O método de Williamson-Hall consiste basicamente na deconvolução das contribuições de alargamento de pico dadas pela redução do tamanho de cristalito e pelo ganho de microdeformação não-uniforme, a partir da observação da largura a meia altura dos picos de Bragg em função do ângulo  $2\theta$ . Para um pico de perfil gaussiano, a equação para análise WH é dada por [76]:

$$\beta^2_{\text{observado}} - \beta^2_{\text{instrumental}} = \frac{\lambda^2}{D_v^2 \cdot \cos^2(\theta)} + 16 \cdot \varepsilon^2_{\text{deformação}} \cdot \tan^2(\theta) \quad (5.1)$$

onde  $\beta$  são as larguras integrais,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incident,  $D_v$  é o tamanho médio dos domínios cristalinos e  $\varepsilon$  a microdeformação.

Traçando-se um gráfico do tipo  $\Delta\beta^2 \cos^2\theta$  versus  $\tan^2\theta$  obtém-se a microdeformação e tamanho de cristalito a partir dos coeficientes da equação da reta. ajustes típicos para o sistema Zr-Nb são apresentados na Figura 5.14.

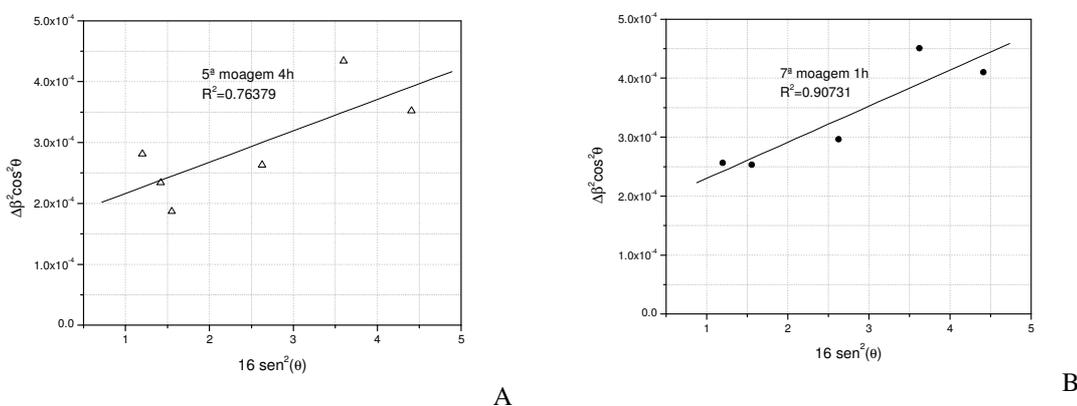


Figura 5.14 - Gráficos de Williamson-Hall para determinação de tamanho de cristalito e microdeformação: (A) Zr puro a 350 RPM por 4 horas; (B)  $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$  a 350 RPM por 1 hora.

A Figura 5.15 é um sumário de todos os dados de tamanho de cristalito obtidos para o sistema Zr-Nb5%at (3ª a 12ª mecanossínteses). Para tempos de moagem mais longos, a sobreposição dos picos causada pelo alargamento dos mesmos impossibilita a obtenção dos valores de tamanho médio de cristalito a partir de gráficos WH.

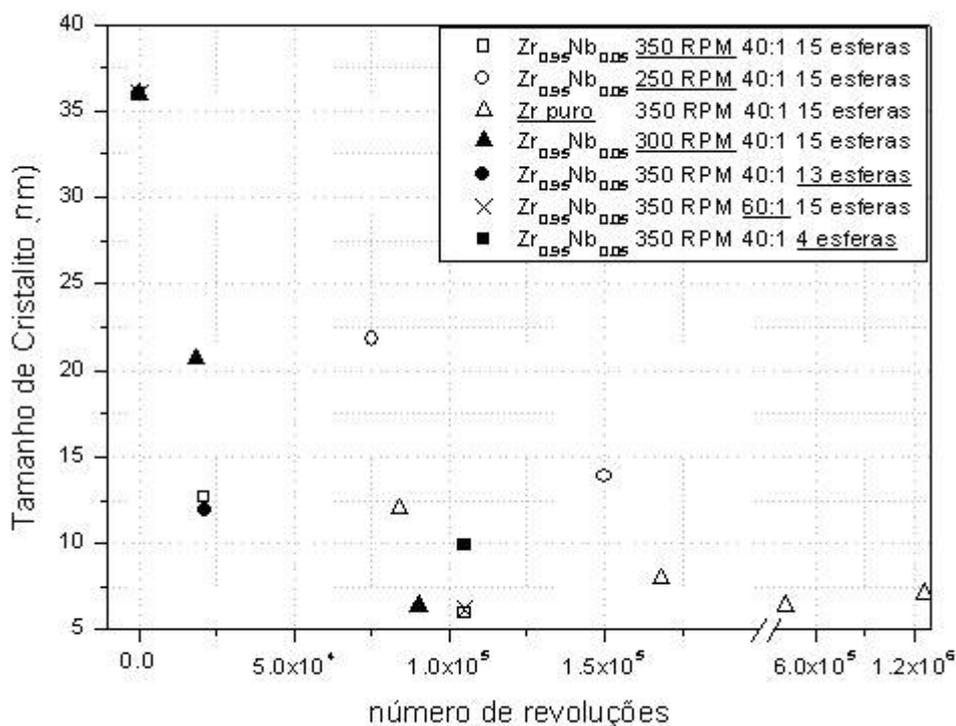


Figura 5.15 - Evolução do tamanho médio de cristalito em função do número de revoluções para o sistema Zr e Zr<sub>0.95</sub>Nb<sub>0.05</sub>.

Assim como para o sistema Fe-Zn, o emprego do número de revoluções e não do tempo de moagem permite uma melhor interpretação dos resultados (Figura 5.15). Neste caso, ficam nítidos dois efeitos na cinética de redução do tamanho de cristalito: o primeiro, causado pelo aumento da frequência de rotação do moinho, que promove maior cinética de redução do tamanho médio de cristalito; e, o segundo efeito, da composição química do material.

Quanto à ação da frequência de rotação na cinética de redução do tamanho de cristalito, entende-se que tal efeito é devido ao aumento da fração de colisões mais energéticas. Resultado semelhante foi observado por SCHAFFER e MCCORMICK [14] variando-se o tamanho das esferas. Essa alteração no espectro de energia de colisões traduz-se em aumento do número de colisões efetivas que conduzam a alterações macroscópicas (alteração das cinéticas de fratura e aglomeração e conseqüente alteração da DTP), e microscópicas (redução no tamanho de cristalito e aumento da microdureza), como mostrado de forma sistemática para o sistema Fe-Zn.

Com relação à composição da liga, a cinética de redução do tamanho de cristalito para o sistema sem nióbio apresenta uma significativa redução, evidenciando o efeito da composição neste processo.

Considerando a geometria do moinho planetário, pode-se afirmar que o número total de colisões está diretamente relacionado ao número de revoluções. Logo, dado um gráfico onde a abcissa seja o produto do número de revoluções vezes o número de esferas, condições de moagem distintas podem ser normalizadas. Assim, pode-se aferir diretamente se o número de esferas empregado alterou a cinética de redução do tamanho de cristalito. O gráfico a seguir (Figura 5.16) permite este tipo de análise.

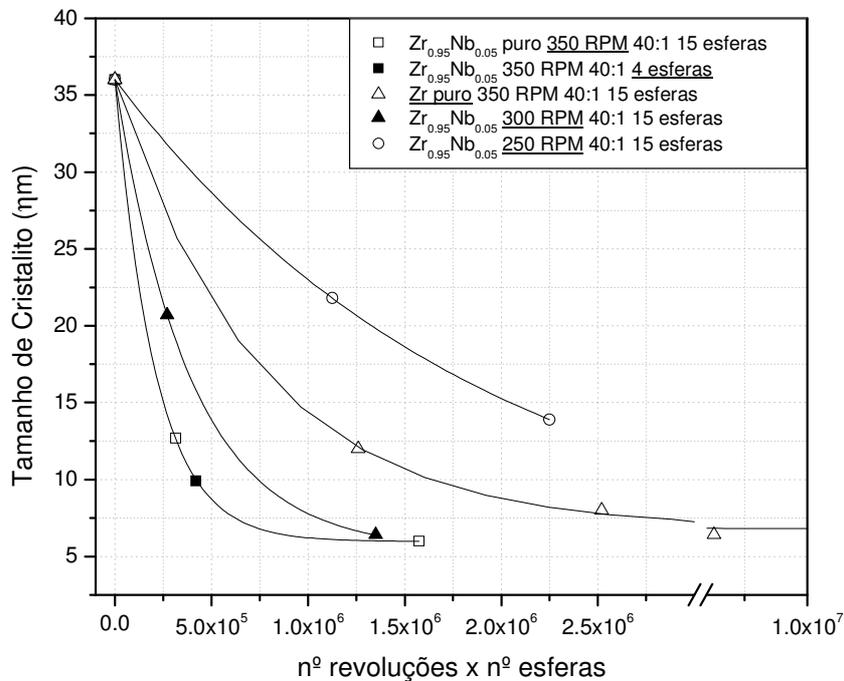


Figura 5.16 – Evolução do tamanho médio de cristalito em função do número de colisões (revoluções x esferas) para o sistema  $Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ . Curvas são aproximações a um decaimento exponencial de primeira ordem.

A aproximação de cada conjunto de dados a um decaimento do tipo exponencial (equação 5.2) demonstra que a redução do número de esferas de moagem (15 para 4) não é significativa na alteração da cinética de redução do tamanho de cristalito, pois uma única curva representa muito bem os dados para as moagens a 350 RPM. Ou seja, a

redução do número de esferas não se traduziu, neste caso, em alteração do espectro de energia de colisões efetivas na faixa de parâmetros de moagem aplicada neste estudo.

$$D_v = a + b \exp(-K x) \quad (5.2),$$

sendo  $a$ ,  $b$  e  $K$  parâmetros de ajuste para a cinética de redução do tamanho de cristalito ( $D_v$ ).

A Tabela 5.2 resume os valores dos parâmetros para o melhor ajuste aos dados experimentais. Os valores do parâmetro  $K$  para as diferentes moagens sugerem que o mesmo apresenta algum significado físico: quanto maior a cinética de redução do tamanho de cristalito, maior o valor de  $K$ ; mais uma vez destacam-se os efeitos da frequência de rotação e da composição. Deve-se ressaltar, porém, que diferentemente da equação logística proposta para explicar a evolução da microdureza das partículas e da solubilização sólida – onde todos os parâmetros de ajuste tem significado físico –, a equação 5.2 possui parâmetros de ajuste sem significado físico aparente. Este é o caso dos termos  $a$  e  $b$ .

Tabela 5.2 – Sumário dos resultados dos parâmetros da função exponencial de primeira ordem para o melhor ajuste aos dados experimentais de tamanho de cristalito.

Mecanossíntese	$a$	$b$	$K$	Coefficiente Correlação
350 RPM	$5,96 \pm 0,12$	$30,04 \pm 0,17$	$4,78.10^{-6} \pm 0,07.10^{-6}$	0,99997
250 RPM	3,99	32,00	$5,21.10^{-7}$	1
Zr puro, 350 RPM	$6,82 \pm 0,26$	$29,17 \pm 0,47$	$1,36.10^{-6} \pm 0,07.10^{-6}$	0,99949
300 RPM	5,45	30,55	$2,57.10^{-6}$	1

A forte deformação plástica à qual as partículas de pó são submetidas a cada colisão acaba por aumentar a concentração de defeitos nos domínios cristalinos como resposta ao estímulo mecânico de transferência de massa em um curto intervalo de tempo (tempo da colisão). Logo, é comum o aumento da microdureza das partículas de pó no decorrer da mecanossíntese. A Figura 5.17 demonstra este comportamento genérico, equivalente ao do sistema Fe-Zn, vista anteriormente. Nota-se um forte regime de endurecimento, preferencialmente na primeira hora de processo (20.000 revoluções), quando a frequência de rotação tem papel primordial, até o intervalo limítrofe de

aproximadamente cinco horas. A partir de então, a microdureza Knoop não demonstra ser influenciada por este parâmetro de processo. Assim como para o sistema Fe-Zn, a adição de um elemento de liga traduz-se em redução do valor da microdureza final. Mais uma vez, este perfil de crescimento, similar ao do sistema Fe-Zn, sugere a sua aproximação a uma função logística (equação 4.1). Todavia, para o Zr puro, a microdureza Knoop continua com projeção de crescimento mesmo após 8 horas de moagem, atingindo valores superiores ao sistema binário. Porém, infelizmente, o número reduzido de medidas impede a aplicação da função logística aos resultados apresentados.

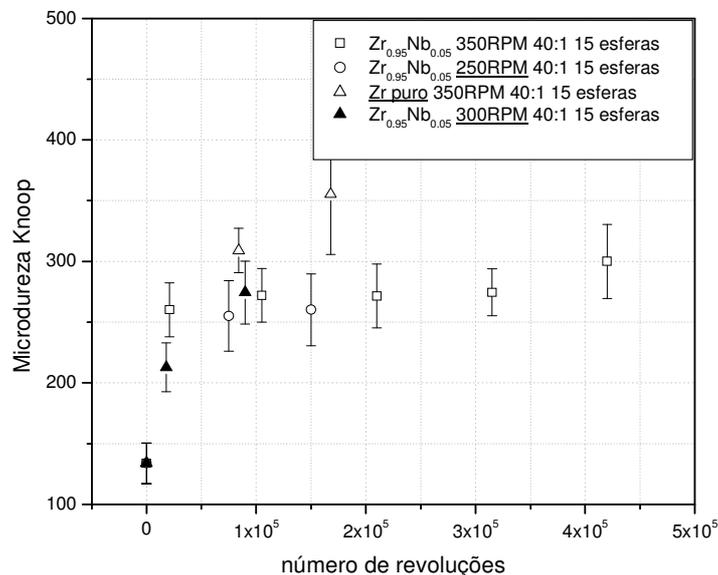


Figura 5.17 – Evolução da microdureza Knoop para o sistema Zr-Nb no decorrer da mecanossíntese.

#### 5.2.4- Aspectos Termodinâmicos

Como pode ser observado pelo seu diagrama de fases, o sistema Zr-Nb é reconhecido por sua inércia química (Figura 5.18). A previsão do modelo de Miedema corrobora com o diagrama de fases, pois tanto a amorfização quanto a formação de solução sólida apresentam entalpia de formação positiva, sugerindo a baixa interação química entre essas espécies (Figura 5.19).

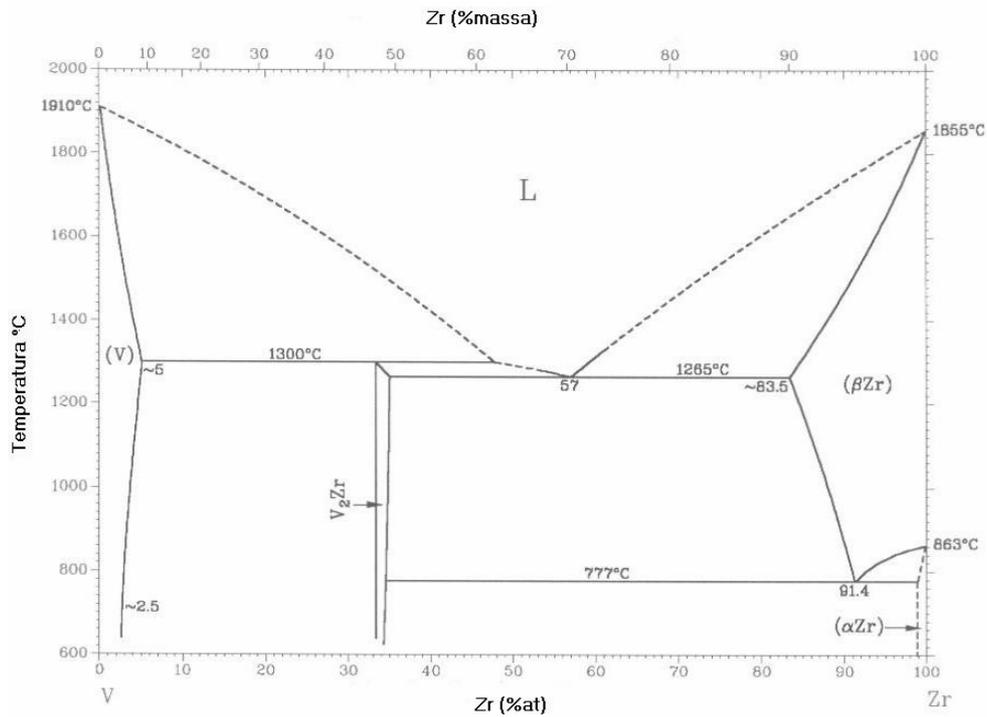


Figura 5.18 - Diagrama de fases do sistema Zr-Nb.

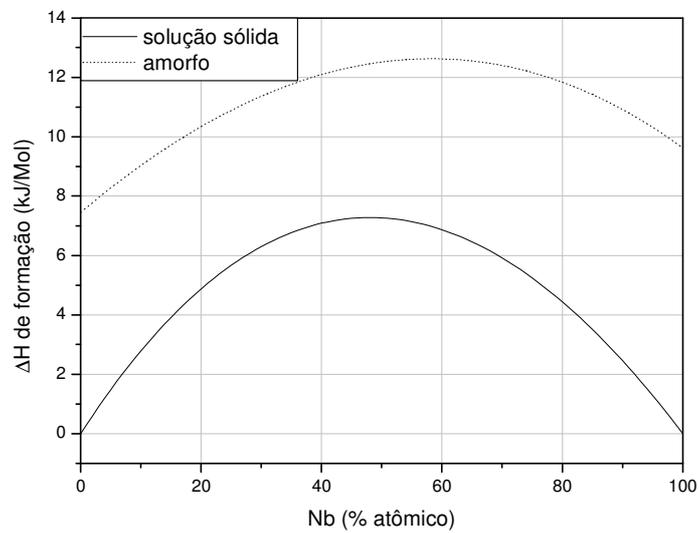


Figura 5.19 - Previsão da entalpia de formação para o sistema Zr-Nb a partir do Modelo de Miedema.

Muito embora os difratogramas de raios-X da mecanossíntese do sistema Zr-Nb5%at. sugiram uma solubilização sólida do Nb no Zr, haja vista o desaparecimento do pico do Nb para muitas horas de processo, não se pode afirmar categoricamente que

tenha ocorrido uma incorporação do Nb na rede cristalina do Zr, tendo em vista o forte alargamento dos picos. Por outro lado, observou-se, durante a mecanossíntese, uma transformação alotrópica parcial do Zr na presença do Nb.

De qualquer forma, a despeito de uma possível incorporação do Nb no Zr, tal sistema não evolui para um estado amorfo, como previsto pelo modelo de Miedema, haja vista a elevada entalpia de formação do estado amorfo. Soma-se a isso, a entalpia de formação de solução sólida ser razoavelmente menor. Conclui-se que o Modelo de Miedema é pouco conclusivo para uma análise do sistema Zr-Nb.

### **5.3- Hidrogenação das Ligas: efeito da Mecanossíntese**

#### 5.3.1- Difração de Raios-X

Os difratogramas das Figuras 5.20 e 5.21 agrupam os resultados para as amostras hidrogenadas a 20 bar de H<sub>2</sub> após seus respectivos processos de moagem. A 9<sup>a</sup> moagem diz respeito a uma amostra preparada a partir da fusão dos constituintes elementares, Zr e Nb(5% atômico). A amostra de 20 horas de processo da 8<sup>a</sup> moagem também foi hidrogenada nas mesmas condições, todavia nenhum ganho de massa foi detectado. Entende-se que tal fato se deve a presença de elevado teor de ferro advindo da perda de massa pelos corpos moedores.

De forma genérica, podem-se determinar três padrões distintos de difratogramas devido a presença de picos na região entre 30 e 40° (2θ), onde se situam os picos de maior intensidade dos hidretos metálicos de Zr e Nb. No primeiro padrão – hidrogenação após a 3<sup>a</sup> moagem –, pode-se verificar a presença de 2 picos. Já para as amostras hidrogenadas da 5<sup>a</sup>, 7<sup>a</sup>, 9<sup>a</sup> e 11<sup>a</sup> moagens, observa-se a formação de 3 picos nesta mesma região. Por fim, o padrão de difração das amostras hidrogenadas 10 e 12 se assemelha ao da suposta fase cfc, deslocada para ângulos menores.

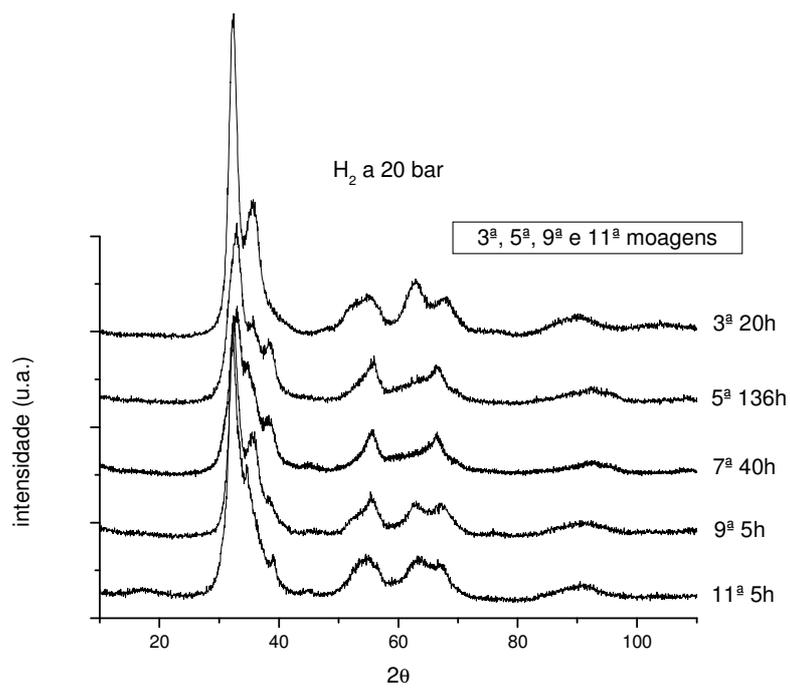


Figura 5.20 - DRX do sistema Zr e Zr<sub>0.95</sub>Nb<sub>0.05</sub> hydrogenados a 20bar de pressão após mecanossíntese (3<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup>, 9<sup>a</sup> e 11<sup>a</sup> moagens).

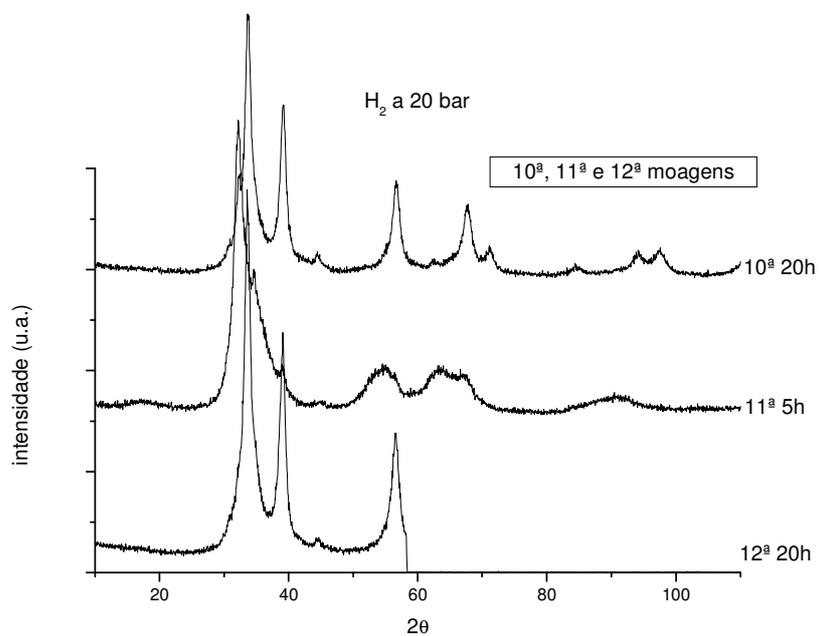


Figura 5.21 - DRX do sistema Zr<sub>0.95</sub>Nb<sub>0.05</sub> hydrogenados a 20bar de pressão após mecanossíntese (10<sup>a</sup>, 11<sup>a</sup> e 12<sup>a</sup> moagens).

Especialmente para os dois primeiros grupos, o alargamento de pico proporcionado pela mecanossíntese dificulta sobremaneira a identificação dos tipos de hidretos de zircônio formados. A semelhança entre os padrões de difração das espécies  $ZrH_{1,66}$ ,  $ZrH_{1,801}$  e  $ZrH_2$  e a natureza peculiar dos diagramas de fase metal-H, onde cada fase normalmente apresenta um intervalo de estequiometria amplo, dado pela maior ou menor absorção de hidrogênio em sua estrutura cristalina, que resulta em uma razoável variação dos parâmetros de rede. Porém, de qualquer maneira, fica clara a alteração qualitativa entre os difratogramas das amostras após mecanossíntese sem e com hidrogenação. Para exemplificar tal idéia, a Figura 5.22 apresenta a saída da análise comparativa do difratograma das amostras hidrogenadas da 3ª e 11ª moagens.

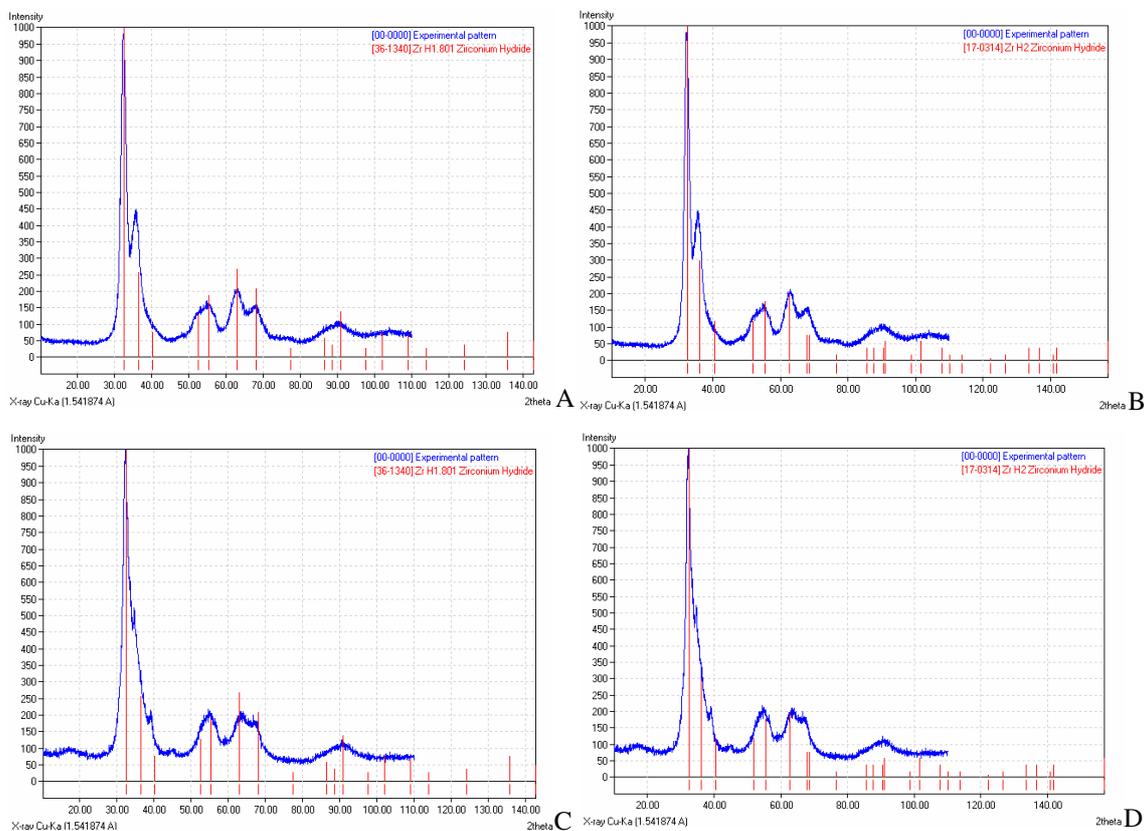


Figura 5.22 - Saída gráfica do software Match! para identificação das fases  $ZrH_x$ : (A) 3ª moagem,  $ZrH_{1,801}$ ; (B) 3ª moagem  $ZrH_2$ ; C: 11ª moagem  $ZrH_{1,801}$ ; (D) 11ª moagem  $ZrH_2$ .

A Tabela 5.3 resume os resultados de refinamento do parâmetro de rede para a célula unitária  $Fm\bar{3}m$  das amostras hidrogenadas após 10ª e 12ª moagens.

Tabela 5.3 - Parâmetros de rede ( $a$ ) refinados para a suposta fase cúbica Fm3m hidrogenada.

Amostra Hidrogenada n°	Parâmetro de rede $a$ (Å)
10	4,584±0,007
12	4,611±0,047

Comparando-se os resultados antes e após hidrogenação (Tabelas 5.1 e 5.3) fica nítido um aumento do parâmetro de rede para ambos os casos. Este resultado fortalece a hipótese de que o padrão de picos apresentado por estas amostras diz respeito a uma única fase do tipo cfc.

As figuras seguintes apresentam os resultados de ganho de massa percentual de hidrogênio das amostras do sistema Zr-Nb submetidas a hidrogenação, em conjunto com os dados de perda de massa pelos corpos de moedores durante a mecanossíntese (Figura 5.23) e tempo de moagem (Figura 5.24). Cabe ressaltar que, para o hidreto de zircônio, de fórmula nominal  $ZrH_2$ , o teor de H em massa é igual a 2,15%.

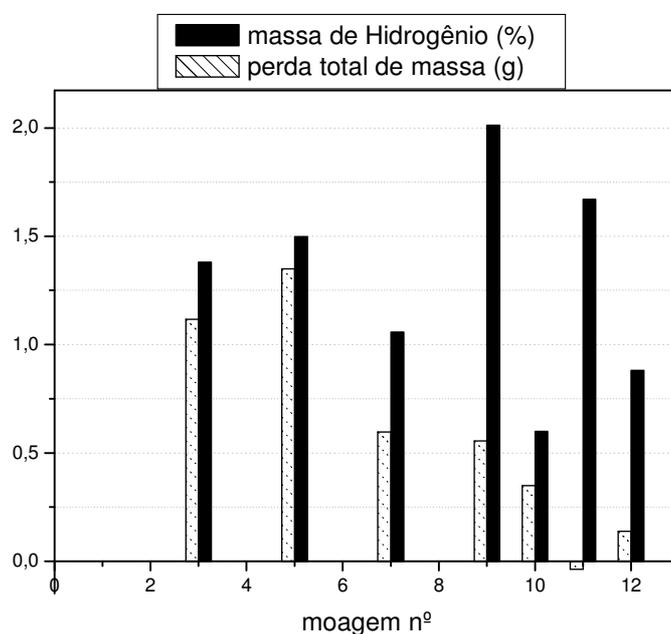


Figura 5.23 – Ganho mássico percentual de Hidrogênio e perda total de massa pelos corpos de moagem para as amostras do sistema Zr-Nb5%at.

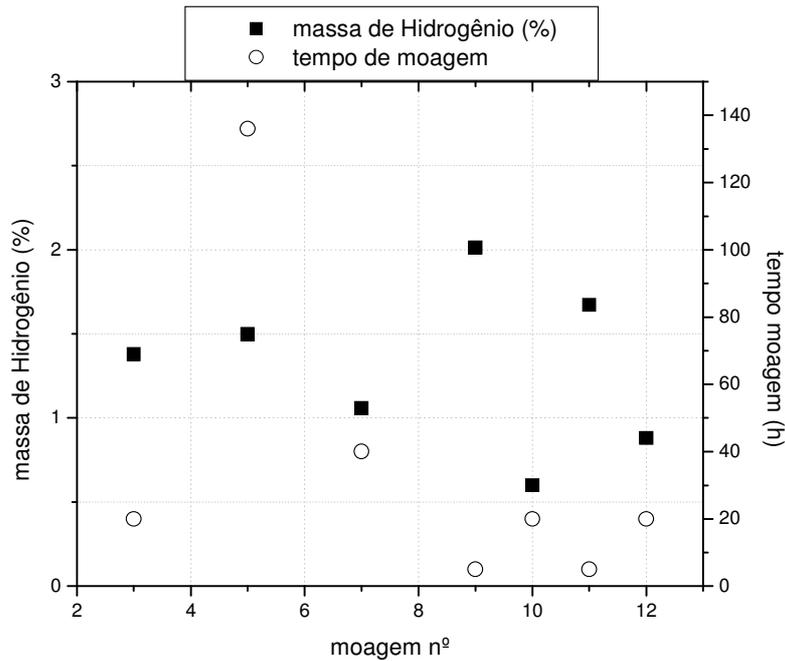


Figura 5.24 – Ganho mássico percentual de Hidrogênio e tempo de mecanossíntese para as amostras do sistema Zr-Nb5%at.

Considerando inicialmente o sistema Zr-Nb5%at. (3<sup>a</sup>, 7<sup>a</sup>, 9<sup>a</sup> e 11<sup>a</sup> moagens), observa-se que o aumento do tempo de moagem reduz a capacidade de estocagem de hidrogênio, enquanto que a incorporação de ferro, pela perda de massa dos corpos de moagem, não apresenta, aparentemente, uma relação de causa e efeito direta, muito embora se saiba que o ferro não é um bom absorvedor de hidrogênio [35]. Poder-se-ia pensar que a absorção de hidrogênio está relacionada à incorporação do nióbio na microestrutura do Zr, pois a amostra fundida (9<sup>a</sup>) apresentou a maior capacidade de estocagem sólida de H. Todavia, tal hipótese é descartada avaliando-se o difratograma desta amostra (Figura 5.25). Apesar da fusão de seus elementos constituintes, o Nb não foi incorporado ao Zr – em destaque o pico do Nb.

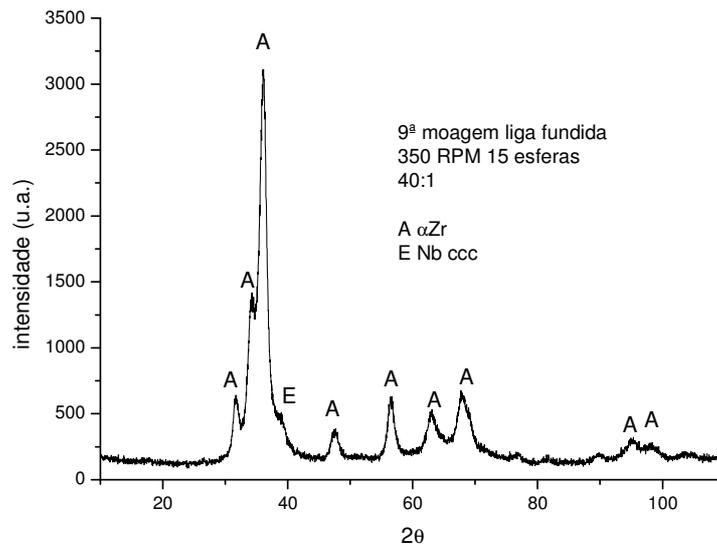


Figura 5.25 – DRX do sistema Zr-Nb5%at. a partir de uma liga fundida (9ª moagem).

Os resultados sugerem que a mecanossíntese reduz a capacidade de estocagem sólida de hidrogênio. Entende-se que este efeito está relacionado à incorporação de defeitos cristalinos na rede do Zr, como demonstrado indiretamente pelo acréscimo de microdureza das partículas de pó ao longo da mecanossíntese (Figura 5.17). Para o Zr puro (5ª mecanossíntese), a despeito do extenso tempo de moagem e da maior contaminação por ferro, a capacidade de estocagem de hidrogênio foi superior a da maioria das amostras do sistema Zr-Nb5%at.. Logo, para melhor compreender os efeitos da mecanossíntese na capacidade de absorção de H, em termos do aumento da concentração de defeitos cristalinos e da incorporação de nióbio, faz-se necessário avaliar a hidrogenação de amostras processadas em curtos intervalos de tempo.

Já para as mecanossínteses (10ª e 12ª) que apresentaram formação de fase cúbica cfc, observa-se que a incorporação de ferro reduz a capacidade de estocagem de hidrogênio (Figura 5.23 e Figura 5.24).

#### **5.4- Considerações Finais**

Os resultados de DRX mostram que o Nb induz uma transformação alotrópica parcial do Zr durante a mecanossíntese. Trata-se, a princípio, de uma transformação  $\beta \rightarrow \omega$ , ambas hexagonais. A mecanossíntese do Zr puro não é capaz de promover tal fenômeno.

Observou-se uma transformação de fase do Zr hc para uma estrutura, a princípio, cfc (Fm3m), nas mecanossínteses com elevada contaminação de ferro advindo dos corpos de moagem. A hidrogenação dessas amostras forneceu o mesmo padrão de picos de Bragg deslocados para ângulos menores, evidenciando o aumento do parâmetro de rede para esta suposta fase.

Um estudo sistemático variando alguns parâmetros de processo da mecanossíntese do sistema Zr-Nb, permitiu concluir que a frequência de rotação e a composição da liga são os principais fatores responsáveis pelas cinéticas de endurecimento e redução do tamanho de cristalito. Assim como para o sistema Fe-Zn, a incorporação de outro elemento químico fornece um material particulado com microdureza final inferior ao Zr puro.

O efeito da frequência de rotação na cinética de redução do tamanho de cristalito se deve provavelmente ao aumento da fração de colisões mais energéticas com o aumento da velocidade. Essa alteração no espectro de energia de colisões se traduziu, no presente estudo, em um aumento do número de colisões efetivas. Entende-se que tais colisões são responsáveis por conduzir alterações macroscópicas e microscópicas do material particulado. Para o sistema Zr-Nb, elas se traduziram especialmente em elevação da cinética de redução do tamanho de cristalito. Este resultado corrobora com aqueles obtidos para o sistema Fe-Zn.

A mecanossíntese por longos tempos ( $\geq 5$  horas) reduz a capacidade de estocagem sólida de hidrogênio tanto do sistema Zr-Nb5%at. quanto do Zr puro.

### **6.1- Introdução**

O presente capítulo trata da síntese, hidrogenação e da moagem de alta energia de ligas do sistema Zr-Nb-V cuja composição recai naquela de ligas pseudobinárias do tipo AB<sub>2</sub>. A escolha por tal sistema recai na capacidade de formação de grandes quantidades de fase de Laves, que são reconhecidas por sua capacidade de absorção de elevadas quantidades de hidrogênio em sua estrutura cristalina. Por outro lado, pouco é sabido acerca dos efeitos da moagem de alta energia sobre a capacidade de estocagem sólida de hidrogênio desses compostos.

Tendo em vista o caráter tecnológico das ligas do sistema Zr-Nb-V, os aspectos cristalográficos das interações metal-hidrogênio são tratados mais atentamente neste capítulo, deixando-se de lado as correlações macro e microscópicas da mecanossíntese – como visto anteriormente nos capítulos 4 e 5. Cabe ressaltar, porém, que por se tratar de um composto intermetálico, o sistema Zr-Nb-V, enquanto fase Laves, tem um comportamento mecânico essencialmente frágil, diferentemente dos sistemas analisados anteriormente no presente estudo.

### **6.2- Síntese das Ligas: efeito do Nb**

Foram estudadas as seguintes composições do sistema Zr-Nb-V:

1. ZrV<sub>2</sub>;
2. Zr(V<sub>0,9</sub>Nb<sub>0,1</sub>)<sub>2</sub>;
3. Zr(V<sub>0,8</sub>Nb<sub>0,2</sub>)<sub>2</sub>;
4. Zr(V<sub>0,65</sub>Nb<sub>0,35</sub>)<sub>2</sub>;
5. Zr(V<sub>0,5</sub>Nb<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>;
6. Zr(V<sub>0,35</sub>Nb<sub>0,65</sub>)<sub>2</sub>;

Objetivou-se sintetizar amostras cobrindo a região de transição entre as fases de Laves C15 e C14, a qual fica na faixa de 0,20 a 0,35 da razão molar Nb/V, mantendo-se constante a razão atômica Zr/(Nb+V) (Figura 6.1). Tendo em vista que os átomos de Nb e V possuem camada de valência semelhante, espera-se que o Nb substitua parcialmente

o V na rede cristalina das respectivas fases de Laves, a despeito de seu maior raio atômico.

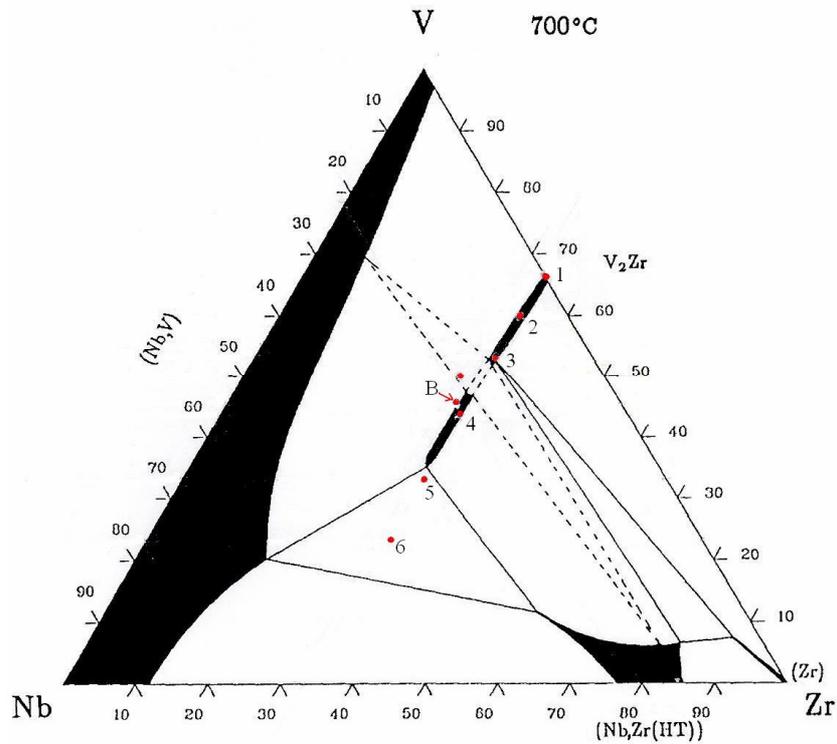


Figura 6.1 - Isoterma a 700° C do diagrama ternário Zr-Nb-V mostrando as seis composições estudadas.

### 6.2.1- Difração de Raios-X

Nas Figuras 6.2 e 6.3 são apresentados os difratogramas das amostras após tratamento térmico. Pode-se observar a formação das fases cúbica (C15) e hexagonal (C14) da fase Laves tipo  $ZrV_2$  e  $MgZn_2$  para as composições 1 a 3 e 4 a 6, respectivamente.

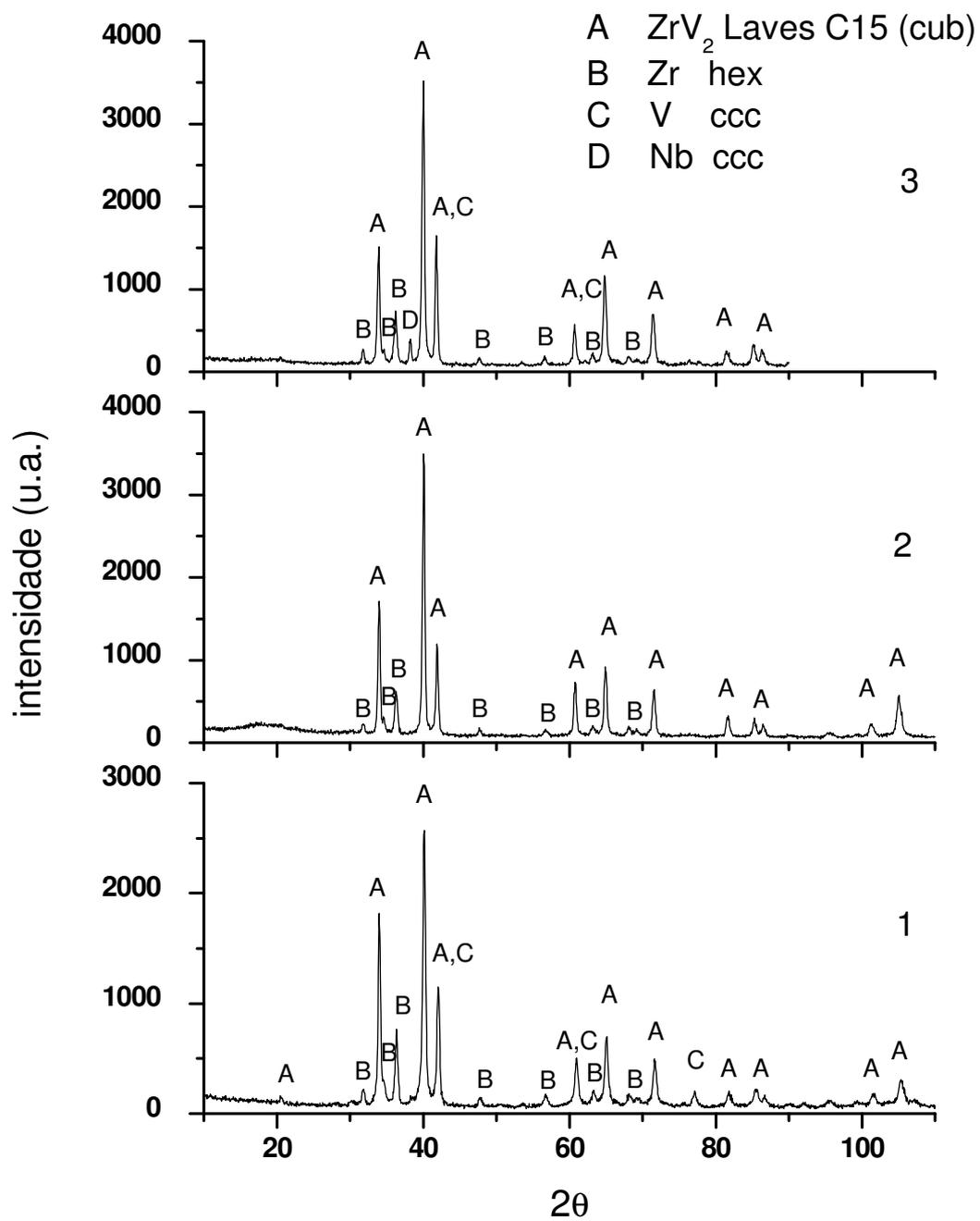


Figura 6.2 - DRX de amostras após tratamento térmico a 770°C por 90 horas: (1) ZrV<sub>2</sub>; (2) Zr(Nb<sub>0,10</sub>V<sub>0,90</sub>)<sub>2</sub>; (3) Zr(Nb<sub>0,20</sub>V<sub>0,80</sub>)<sub>2</sub>.

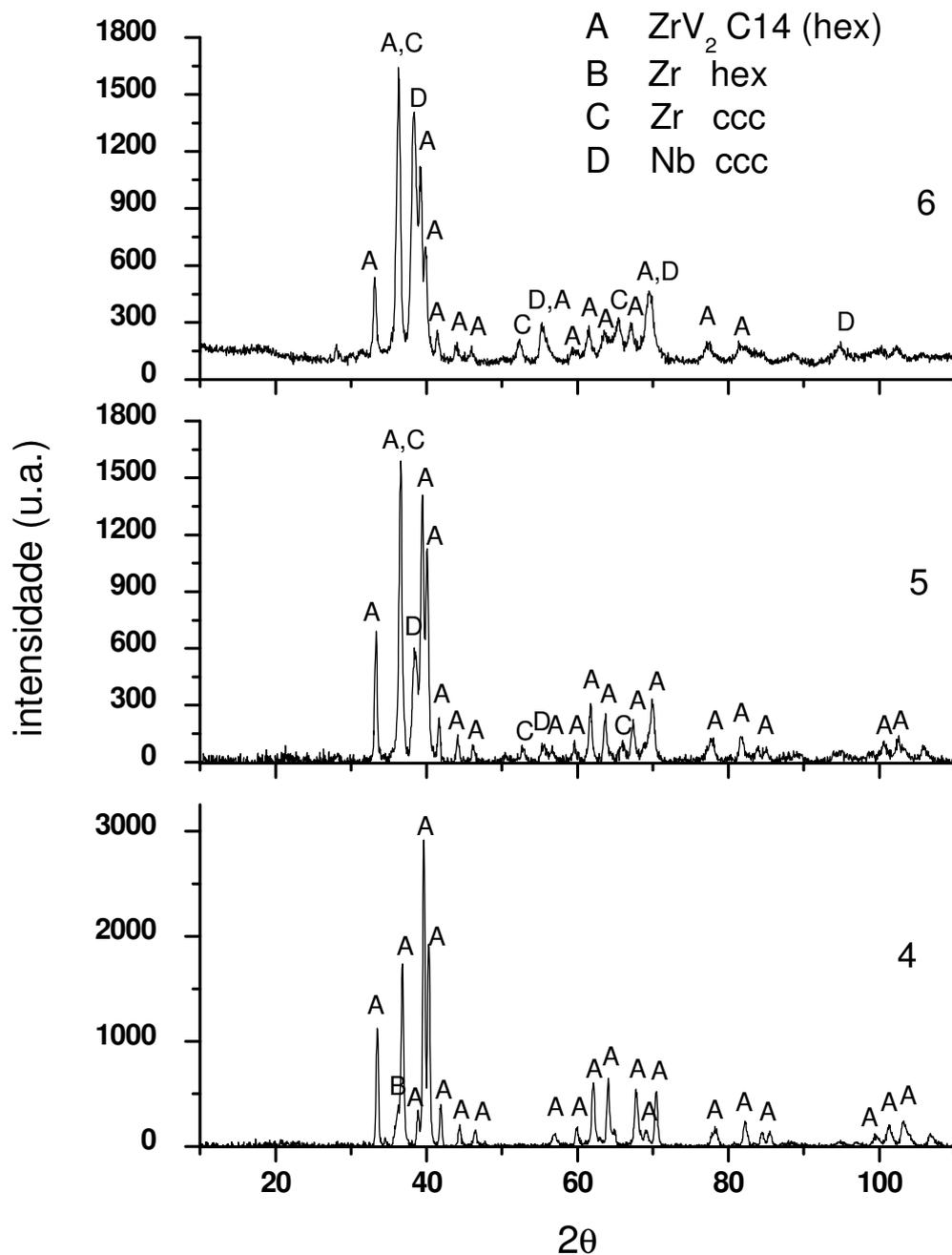


Figura 6.3 - DRX de amostras após tratamento térmico a 770°C por 90 horas: (1) Zr(Nb<sub>0,35</sub>V<sub>0,65</sub>)<sub>2</sub>; (2) Zr(Nb<sub>0,50</sub>V<sub>0,50</sub>)<sub>2</sub>; (3) Zr(Nb<sub>0,65</sub>V<sub>0,35</sub>)<sub>2</sub>.

Tendo em vista que em todos os sistemas a formação da fase Laves correspondente foi parcial e não total, seja por imposição do diagrama de fases (composição 5 e, principalmente, 6), seja pela metodologia de preparação da liga não ter possibilitado a total conversão (composições 1, 2, 3 e 4), aplicou-se o refinamento dos

difratogramas pelo método de Rietveld de modo a permitir a quantificação das fases presentes. Para tanto, os valores do parâmetro térmico, assumido isotrópico ( $U_{iso}$ ), foram fixados entre 0,006 e 0,015 [77] e iguais para todos os átomos de todas as fases. Para cada composição, os parâmetros de rede de cada fase constituinte foram ajustados previamente empregando-se o software CELREF V3 [59]. No caso de presença da fase metálica ccc do Zr (zircônio de alta temperatura), assumiu-se a regra de Vegard para a determinação da fração atômica de nióbio (composições 5 e 6). Seguiram-se, então, três refinamentos para cada uma das 6 composições estudadas, empregando-se os valores de 0,006, 0,010 e 0,015 para o  $U_{iso}$ .

A Tabela 6.1 resume os valores dos parâmetros de qualidade de ajuste do modelo estrutural em relação ao difratograma experimental para as composições 1 a 6. Os refinamentos das composições ricas na fase  $ZrV_2$  cúbica (1 a 3) são mostrados nas Figuras 6.4 a 6.6. Os refinamentos das composições ricas na fase  $ZrV_2$  hexagonal (4 a 6) são mostrados nas Figuras 6.7 a 6.9.

Na Tabela 6.2 são apresentados os percentuais molar e mássico das fases constituintes das composições 1, 2 e 3. Das três composições, somente a composição 3 apresentou um pequeno percentual de nióbio cúbico, não incorporado a fase Laves. Na Tabela 6.3 são apresentados os percentuais molar e mássico das fases constituintes dessas composições. Os resultados dos teores individuais de cada fase para cada composição estão em concordância com o diagrama de fases (Figura 6.1). Como esperado, o aumento do teor de Nb promove uma crescente formação das fases Nb(V) e Zr(Nb) cúbicas. Já a composição 4 apresentou um pequeno percentual de nióbio cúbico, não incorporado a fase Laves.

Tabela 6.1 – Saída dos parâmetros de qualidade de ajuste dos refinamentos das composições 1 a 6.

Composição	$R(F^2)$	WRp	Rp
1	0,1329	0,12	0,0929
2	0,2709	0,1333	0,1070
3	0,0947	0,1117	0,0856
4	0,1297	0,1217	0,0950
5	0,1317	0,0937	0,073
6	0,1535	0,1260	0,0968

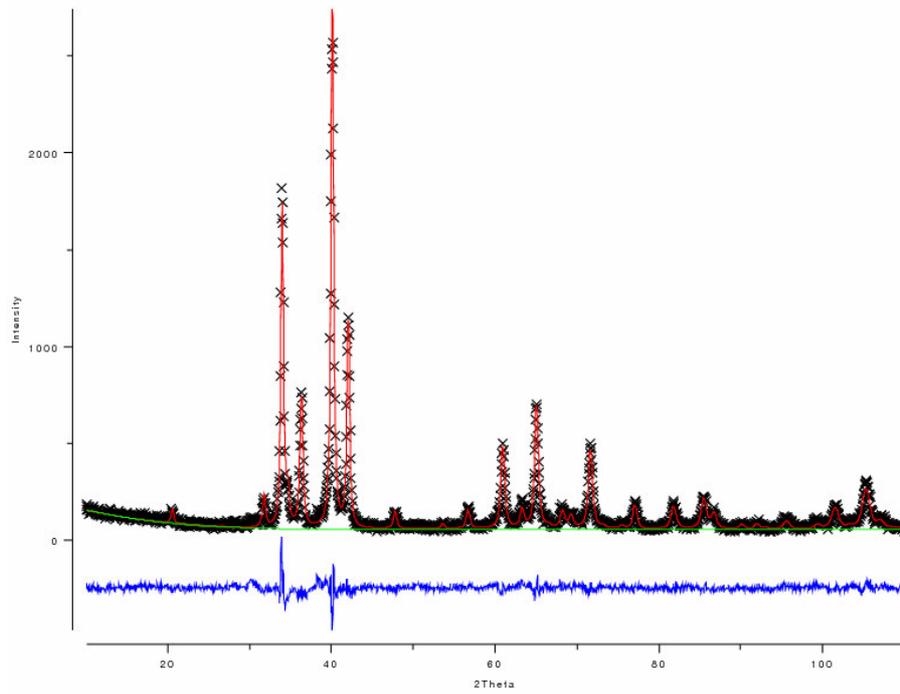


Figura 6.4 – Refinamento do DRX da composição 1 pelo método de Rietveld.

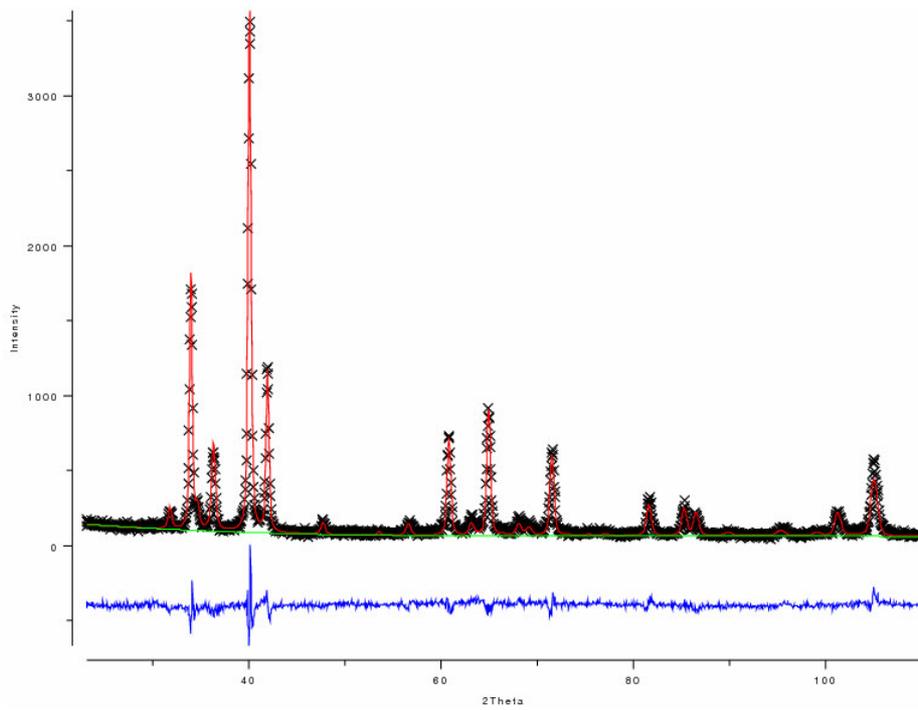


Figura 6.5 - Refinamento do DRX da composição 2 pelo método de Rietveld.

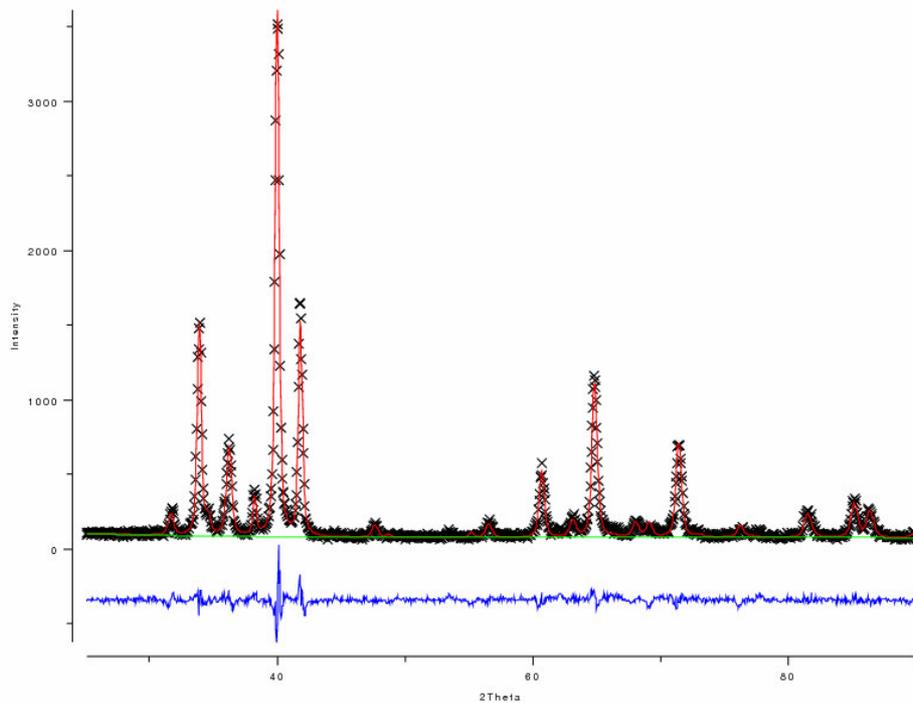


Figura 6.6 – Refinamento do DRX da composição 3 pelo método de Rietveld.

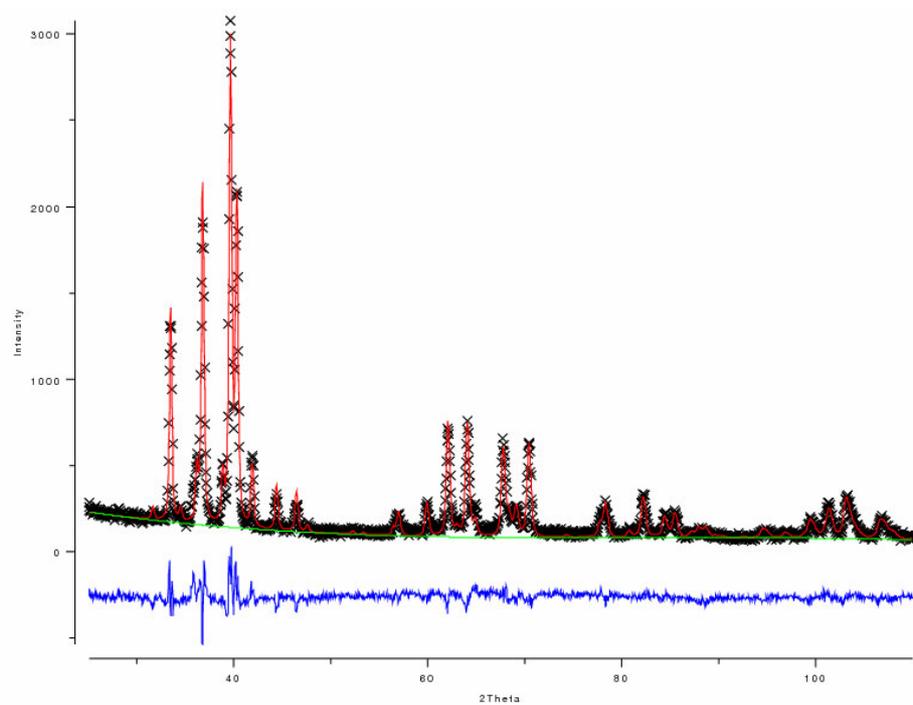


Figura 6.7 - Refinamento do DRX da composição 4 pelo método de Rietveld.

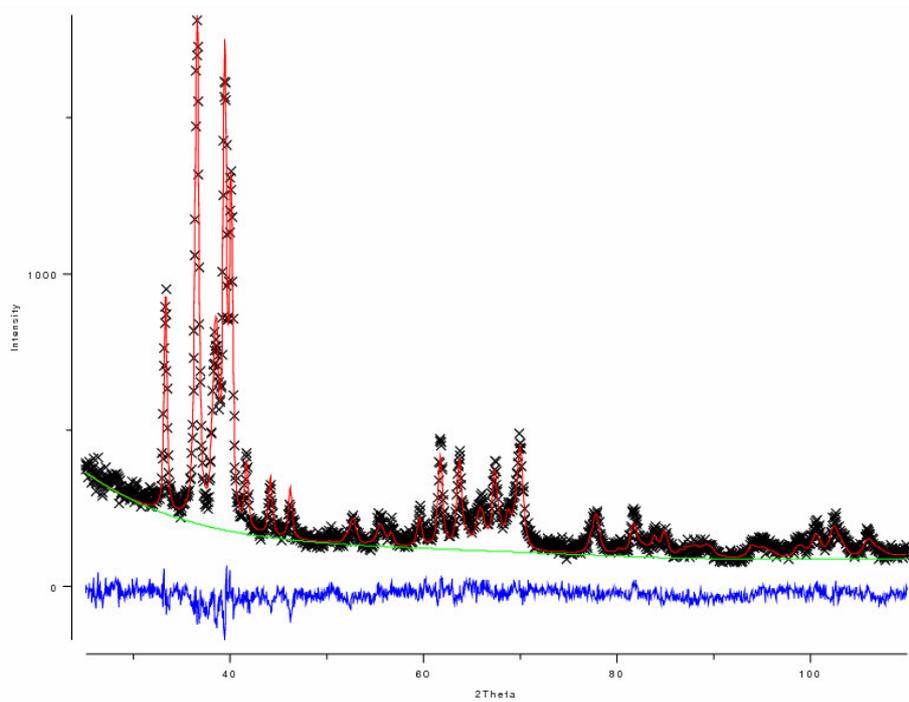


Figura 6.8 – Refinamento do DRX da composição 5 pelo método de Rietveld.

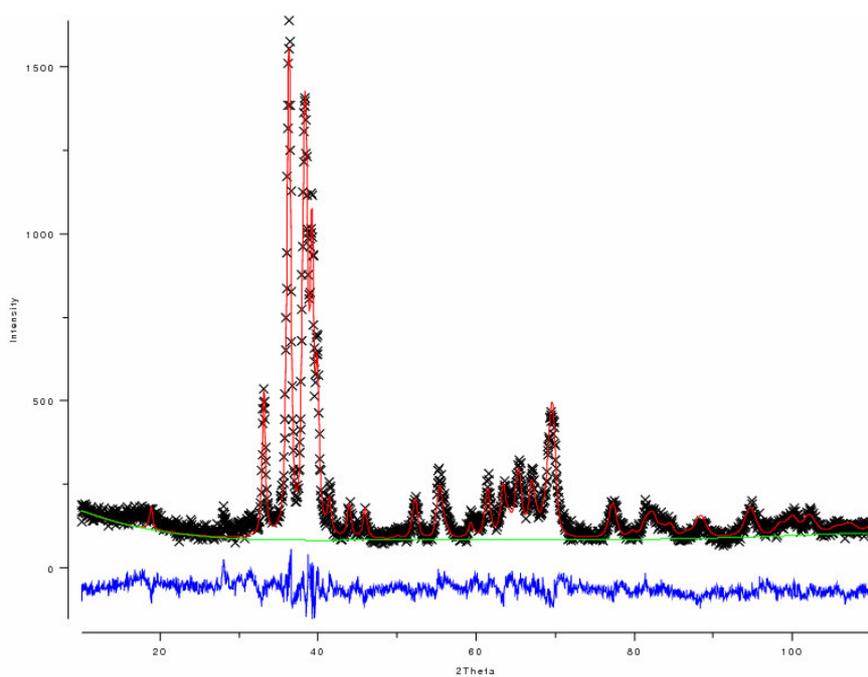


Figura 6.9 – Refinamento do DRX da composição 6 pelo método de Rietveld.

Tabela 6.2 - Percentuais das fases constituintes das composições contendo  $Zr(Nb_x, V_{1-x})_2$  cúbico.

	1		2		3	
	%molar	%massa	%molar	%massa	%molar	%massa
Tipo $ZrV_2$ C15	91,7	96,8	96,7	98,5	93,2	97,4
Zr hc	3,9	2,0	3,3	1,5	3,6	1,7
V ccc	4,4	1,2	-	-	2,7	0,7
Nb ccc	-	-	-	-	0,5	0,2

Tabela 6.3 – Percentuais das fases constituintes das composições contendo  $Zr(Nb_x, V_{1-x})_2$  hexagonal.

	4		5		6	
	%molar	%massa	%molar	%massa	%molar	%massa
$ZrV_2$ C14	98,0	99,2	88,0	94,9	72,5	87,6
Zr(Nb) ccc	-	-	6,8	2,9	12,6	5,6
Nb ccc	-	-	5,2	2,2	14,9	6,7
Zr hc	2,0	0,8	-	-	-	-

O efeito da adição de nióbio na substituição parcial do vanádio pode ser verificado pelo crescimento do parâmetro de rede tanto para a fase cúbica quanto para a fase hexagonal e é resumido nas Figuras 6.10 a 6.12. Observa-se um comportamento linear para o crescimento dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , das estruturas cúbica e hexagonal, respectivamente, e não-linear para o parâmetro  $a$  da rede cristalina hexagonal. Por conseguinte, a razão  $c/a$  da fase de Laves C14 apresenta um mínimo quando a fração atômica de Nb é igual à fração de V (Figura 6.13). O erro associado à medida da razão  $c/a$  é relativamente elevado, impossibilitando maiores conclusões.

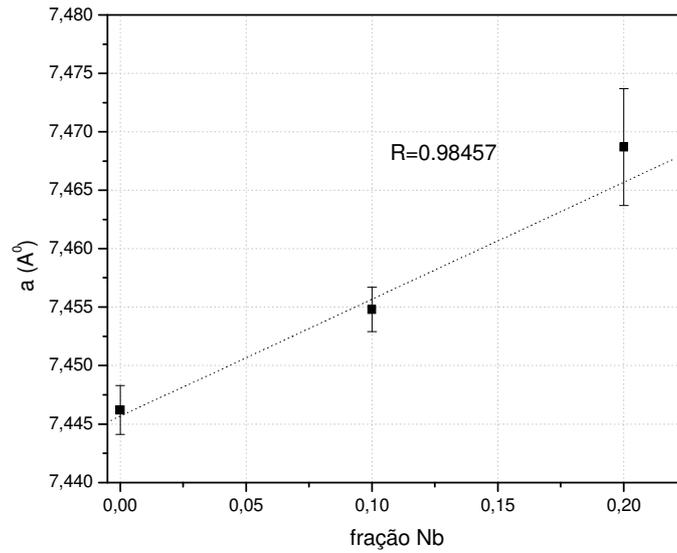


Figura 6.10 – Efeito da adição de nióbio sobre o parâmetro de rede  $a$  do  $Zr(Nb_x, V_{1-x})_2$  C15.

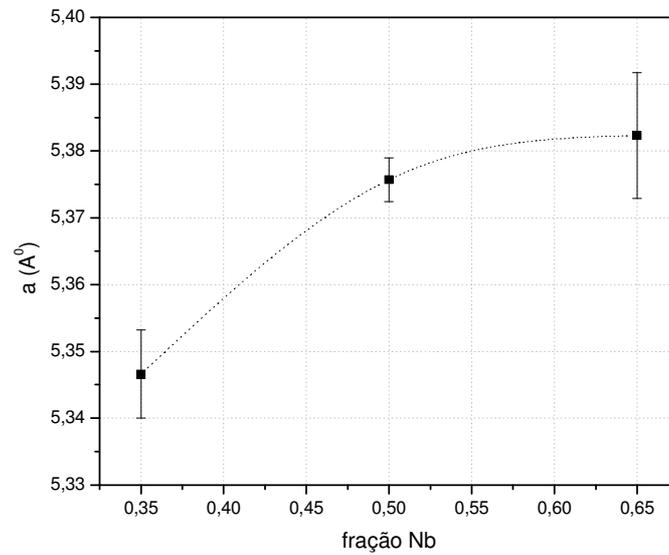


Figura 6.11 – Efeito da adição de nióbio sobre o parâmetro de rede  $a$  da fase tipo  $Zr(Nb_x, V_{1-x})_2$  C14.

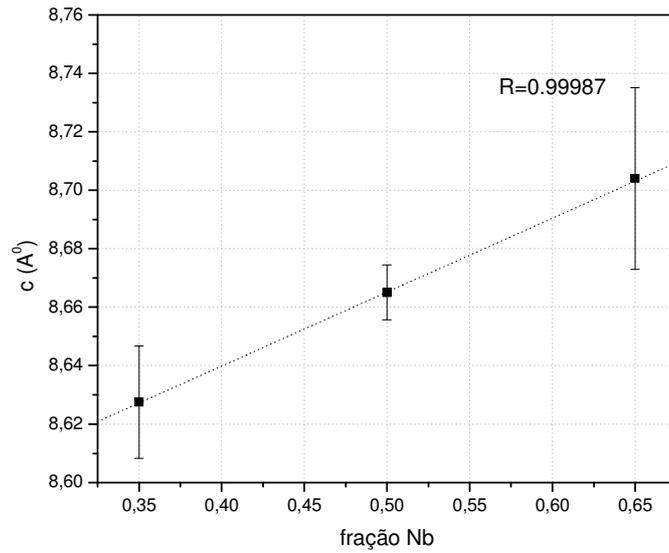


Figura 6.12 - Efeito da adição de nióbio sobre o parâmetro de rede  $c$  da fase tipo  $Zr(Nb_x, V_{1-x})_2$  C14.

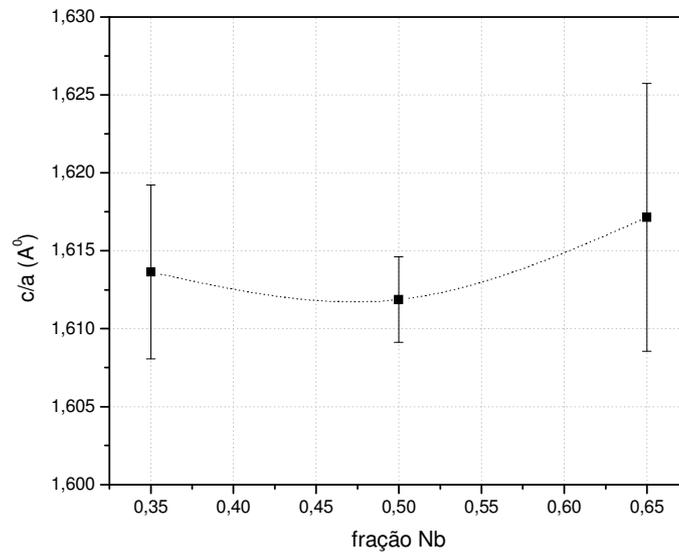


Figura 6.13 - Efeito da adição de nióbio sobre a razão  $c/a$  dos parâmetros da fase tipo  $Zr(Nb_x, V_{1-x})_2$  C14.

## 6.2.2- Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 6.14 apresenta as micrografias de mapeamento atômico (elétrons retroespalhados) de 5 das 6 composições do sistema Zr-Nb-V obtidas após tratamento térmico a 770°C por 90 horas. O pó empregado nesse estudo foi o de granulometria grosseira gerado após a fratura das ligas.

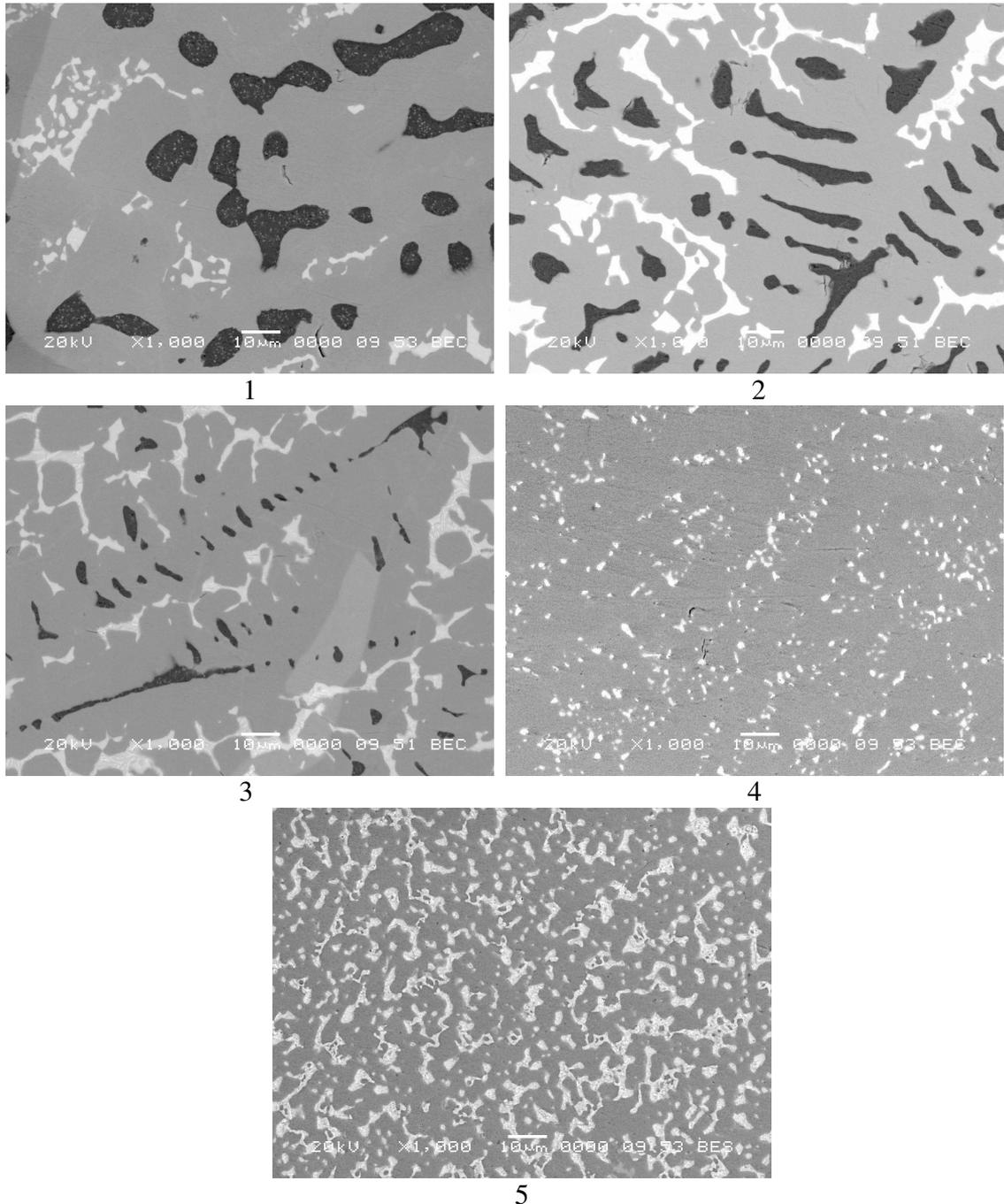


Figura 6.14 - MEV das amostras de pó das composições do sistema Zr-Nb-V após tratamento térmico, feixe retroespalhado.

### 6.3- Hidrogenação das Ligas: Efeito do Nióbio

#### 6.3.1- Difração de Raios-X

As Figuras 6.15 e 6.16 apresentam os difratogramas das seis composições hidrogenadas, a 200°C e 20bar de H<sub>2</sub> após tratamento térmico.

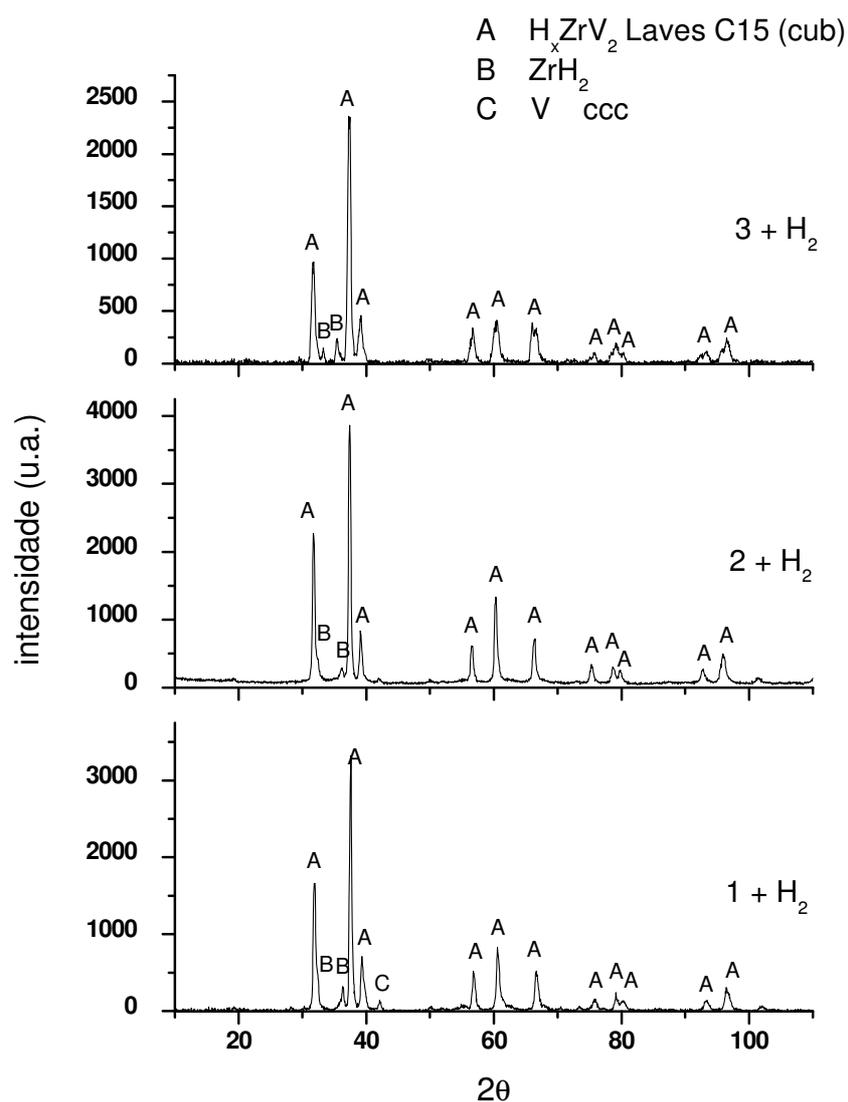


Figura 6.15 - DRX de amostras após hidrogenação a 200°C e 20bar de H<sub>2</sub>: (1+H<sub>2</sub>) ZrV<sub>2</sub>; (2+H<sub>2</sub>) Zr(Nb<sub>0,10</sub>V<sub>0,90</sub>)<sub>2</sub>; (3+H<sub>2</sub>) Zr(Nb<sub>0,20</sub>V<sub>0,80</sub>)<sub>2</sub>.

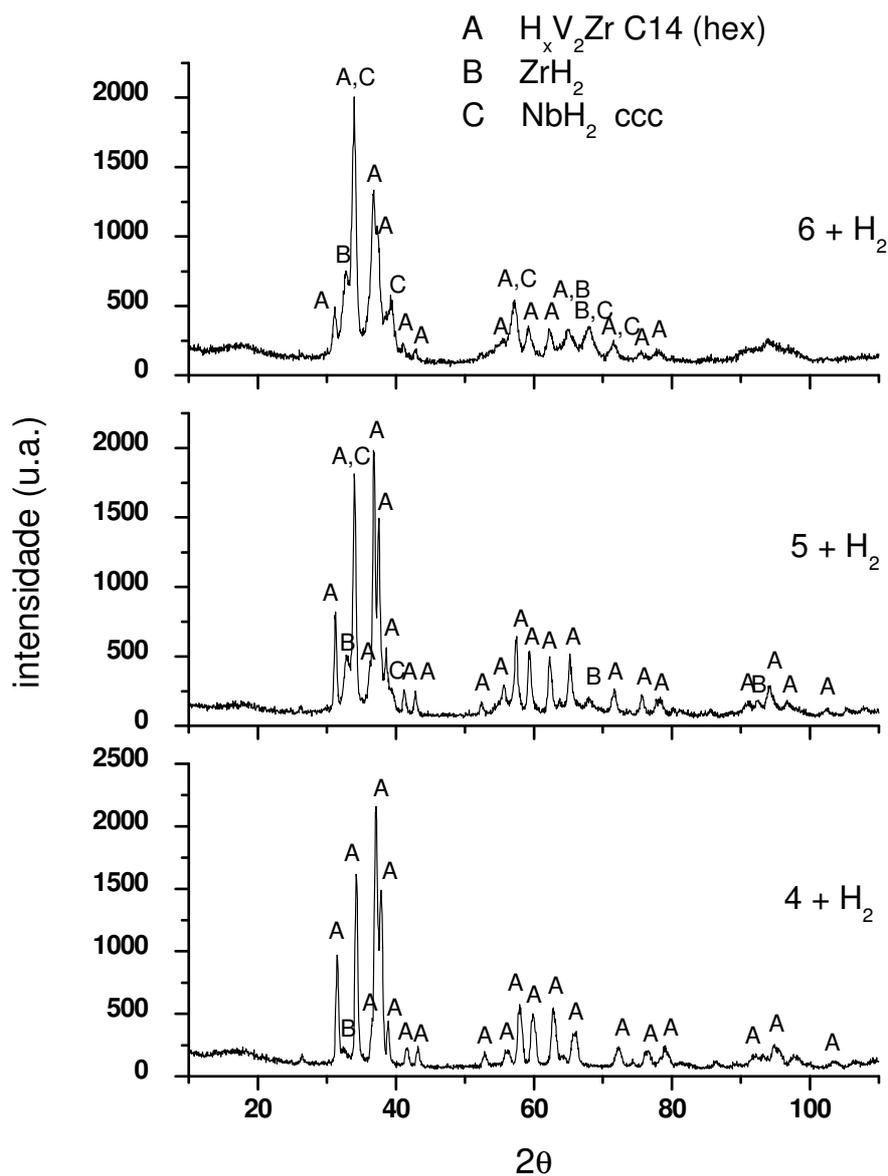


Figura 6.16 - DRX de amostras após hidrogenação a 200°C e 20bar de H<sub>2</sub>: (4+H<sub>2</sub>) Zr(Nb<sub>0,35</sub>V<sub>0,65</sub>)<sub>2</sub>; (5+H<sub>2</sub>) Zr(Nb<sub>0,50</sub>V<sub>0,50</sub>)<sub>2</sub>; (6+H<sub>2</sub>) Zr(Nb<sub>0,65</sub>V<sub>0,35</sub>)<sub>2</sub>.

Nas amostras hidrogenadas, observa-se uma inversão do comportamento do crescimento dos parâmetros de rede em função da adição de nióbio. A evolução dos parâmetros de rede *a* e *c* das estruturas cúbica e hexagonal, respectivamente, passa a ser não-linear enquanto que o parâmetro *a* da rede cristalina hexagonal passa a crescer linearmente com a adição de Nb (Figuras 6.17 a 6.19).

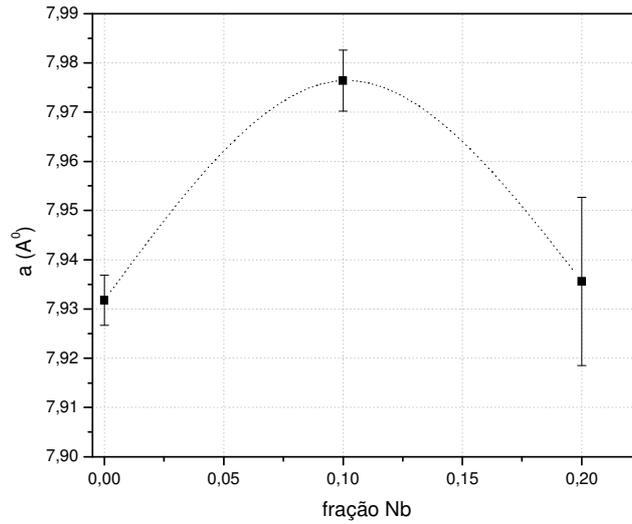


Figura 6.17 - Efeito da adição de nióbio sobre o parâmetro de rede  $a$  do  $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$  C15 hidrogenada a 200°C e 20bar  $H_2$ .

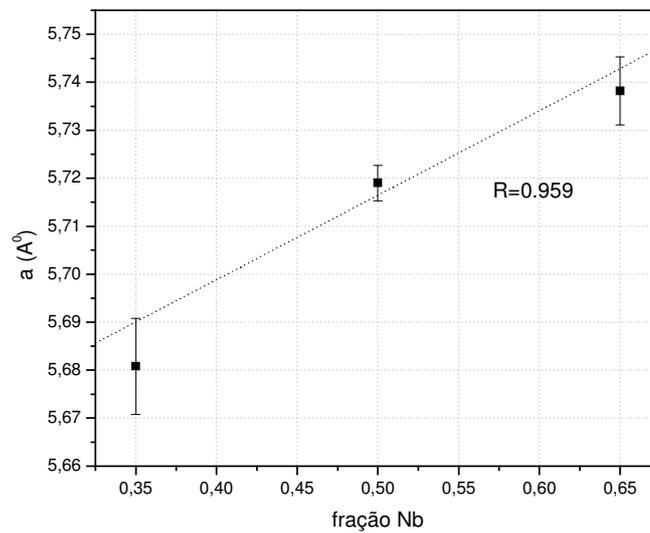


Figura 6.18 - Efeito da adição de nióbio sobre o parâmetro de rede  $a$  da fase tipo  $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$  C14 hidrogenada a 200°C e 20bar  $H_2$ .

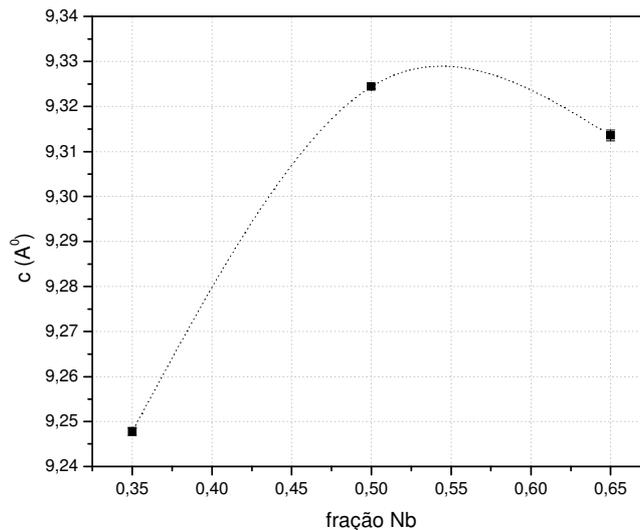


Figura 6.19 - Efeito da adição de nióbio sobre o parâmetro de rede  $c$  da fase tipo  $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$  C14 hidrogenada a 200°C e 20bar  $H_2$ .

Da mesma forma, a razão  $c/a$  para a fase hexagonal das amostras hidrogenadas apresenta um comportamento inverso ao das amostras após tratamento térmico. Observa-se um máximo na razão  $c/a$ , ao invés de um mínimo, em 0,50 da fração atômica de Nb (Figura 6.20).

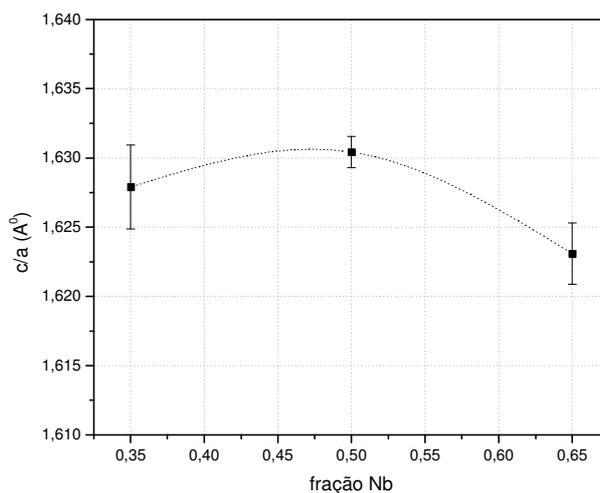


Figura 6.20 – Efeito da adição de nióbio sobre a razão  $c/a$  da fase tipo  $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$  C14 hidrogenada a 200°C e 20bar de  $H_2$ .

O aumento relativo da razão  $c/a$  das amostras hidrogenadas em relação àquele das amostras não hidrogenadas é apresentado na Figura 6.21. Este valor representa o quanto a rede cristalina das fases C14 originais deformou com a incorporação de átomos de hidrogênio, e tem seu máximo em 0,50 da fração atômica de Nb quando atinge aproximadamente 1,2%.

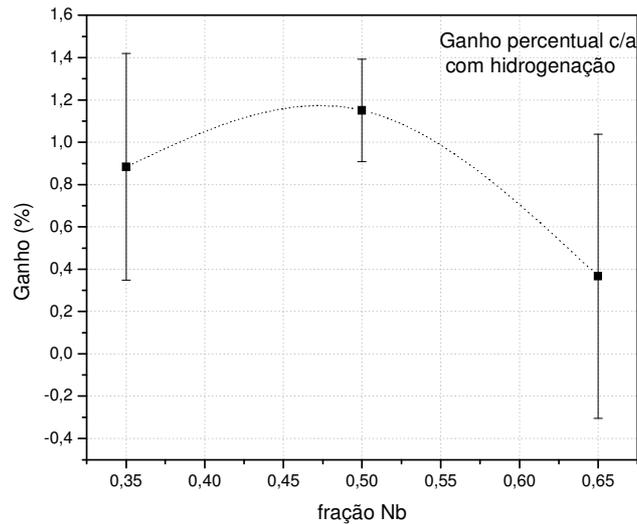


Figura 6.21 - Efeito da adição de nióbio sobre o ganho percentual na razão  $c/a$  da fase tipo  $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$  C14 hidrogenada a 200°C e 20bar de  $H_2$ .

### 6.3.2- Hidrogenação em Auto-Clave

As Figuras 6.22 e 6.23 resumem os resultados relativos à estocagem de hidrogênio nas ligas do sistema Zr-Nb-V hidrogenadas após tratamento térmico, relacionando-a, respectivamente, com a variação de volume e com o percentual molar da fase Laves correspondente – C15 (composições 1 a 3) e C14 (composições 4 a 6). Na Figura 6.22, destaca-se a mudança de comportamento da expansão volumétrica da fase Laves com relação ao ganho mássico de hidrogênio. Esta mudança ocorre justamente na região de mudança do tipo de fase Laves formada, quando passa de cúbica para hexagonal.

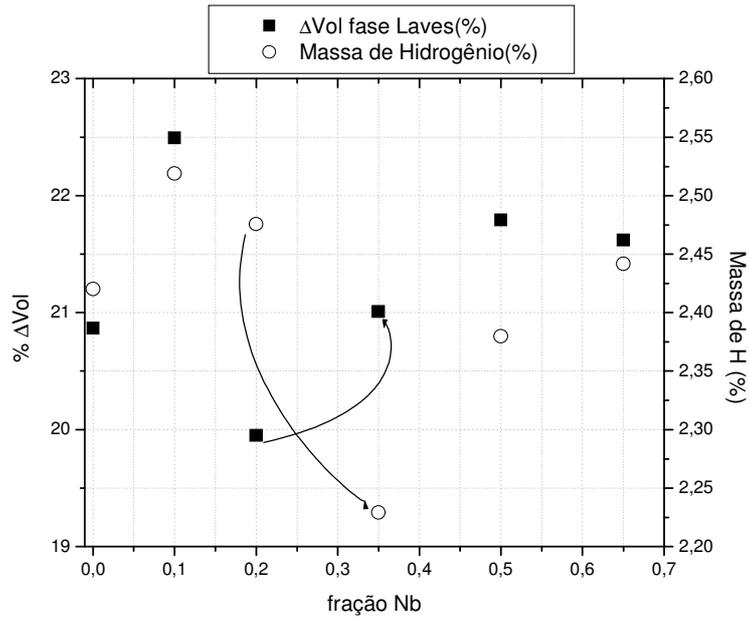


Figura 6.22 – Correlação entre o ganho de massa total pela hidrogenação e o ganho de volume da fase Laves para as composições estudadas.

Todavia, uma avaliação mais inteligível e precisa do efeito do nióbio na capacidade de estocagem de hidrogênio é apresentada na Figura 6.23. No domínio da fase C15 (composições 1 a 3), a substituição parcial dos átomos de vanádio por nióbio resulta em um ligeiro aumento da capacidade de estocagem mássica de hidrogênio. Já para a região de formação da fase Laves C14 (composições 4 a 6), observa-se um nítido acréscimo da capacidade de estocagem de H com a redução da fração molar da respectiva fase Laves. Entende-se que este acréscimo pode ser explicado pelo aumento dos teores das fases cúbicas Nb e Zr(Nb), presentes em maiores quantidades nas formulações 5 e 6.

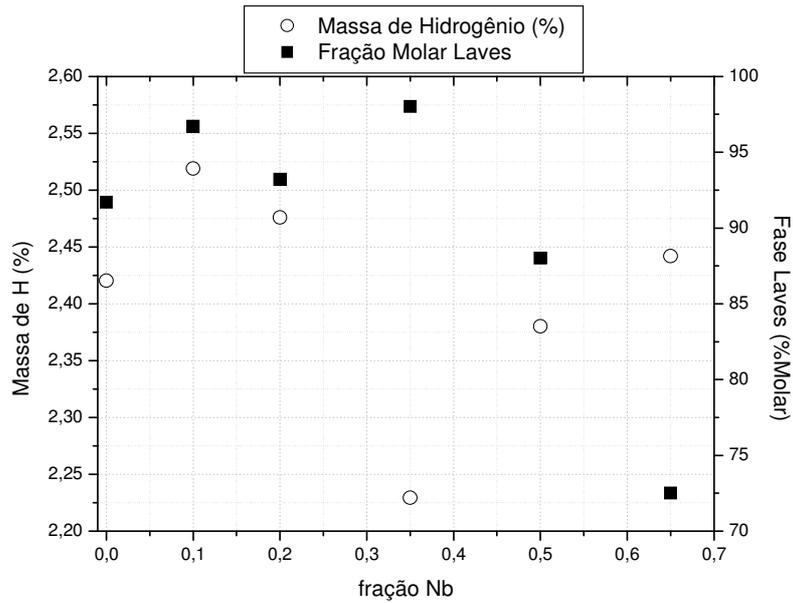


Figura 6.23 – Correlação entre o ganho de massa total pela hidrogenação com o percentual molar de fase de Laves presente em cada composição estudada.

Dos resultados apresentados pode-se concluir que a adição de nióbio é eficiente ao promover um ligeiro aumento da capacidade de estocagem sólida de H no domínio de formação da fase Laves cúbica, a qual apresenta maior capacidade de estocagem de hidrogênio do que a fase hexagonal. Nesta última, a incorporação de Nb à estrutura cristalina promove uma redução da capacidade de armazenagem, não obstante apresente variações volumétricas superiores à fase original  $ZrV_2$  cúbica (Figura 6.22).

#### **6.4- Moagem de Alta Energia das Ligas: efeito do Nb e da contaminação**

##### **6.4.1- Difração de Raios-X**

As Figuras 6.24 a 6.26 apresentam a evolução cristalográfica das formulações 1, 2 e 3 processadas por moagem de alta energia por até 90 horas a partir das análises por difração de raios-X. As Figuras 6.27 a 6.29 mostram em maiores detalhes o tipo de transformação de fase observada.

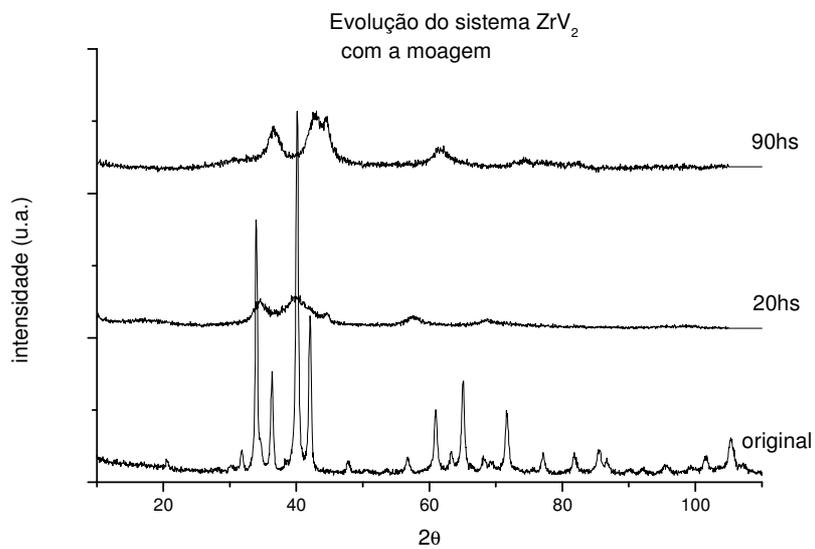


Figura 6.24 - Análise por DRX da moagem de alta energia do sistema Zr-Nb-V (composição 1).

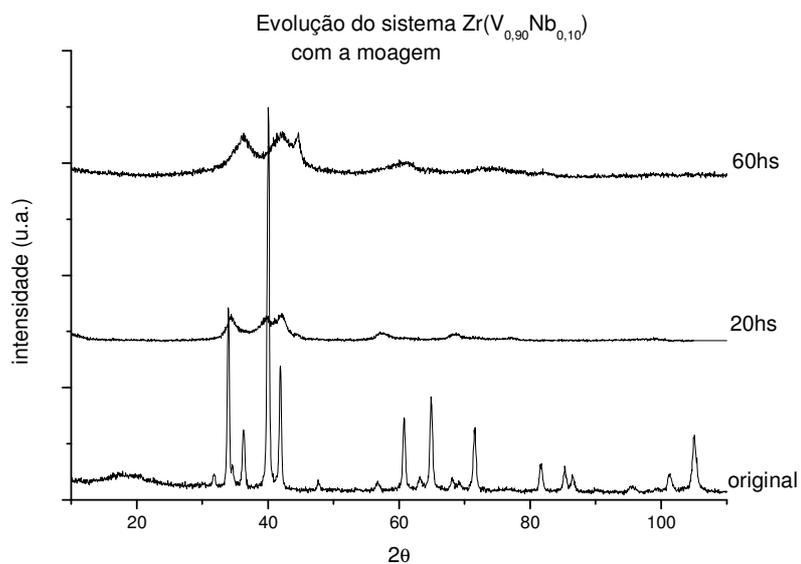


Figura 6.25 - Análise por DRX da moagem de alta energia do sistema Zr-Nb-V (composição 2).

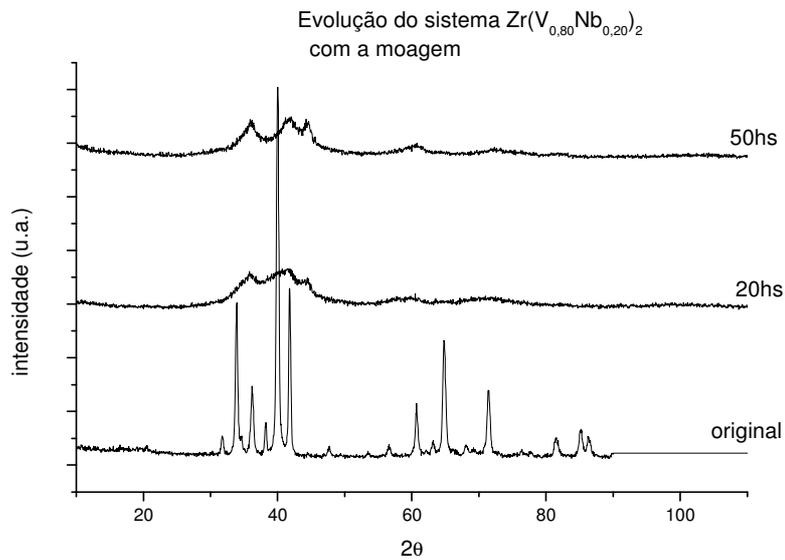


Figura 6.26 - Análise por DRX da moagem de alta energia do sistema Zr-Nb-V (composição 3).

A mecanossíntese das composições 1, 2 e 3, ricas na fase Laves cúbica C15, sugere uma contínua amorfização/nanoestruturação, haja vista a redução das intensidades e alargamento dos picos, bem como um processo de decomposição/transformação de fase acompanhado de um deslocamento de todo o conjunto de picos de Bragg para ângulos maiores e crescimento dos picos de Fe cúbico típicos de contaminação por este elemento advindo dos corpos moedores.

Para 20 horas de processamento, é possível observar a existência de quatro picos na região entre 30 e 45°, sendo o mais à direita do ferro cúbico. Esta perfil é mais facilmente observado para a composição 2 (Figura 6.27). Com o decorrer da moagem de alta energia, estes quatro picos se reduzem a três (Figura 6.28).

De acordo com os difratogramas de raios-X, duas possibilidades foram consideradas: primeiro, a decomposição da fase  $Zr(V_{1-x}Nb_x)_2$ ,  $0 \leq x \leq 0,20$  em duas fases cúbicas cristalinas ( $Zr+Nb$  e  $Nb+V$ ), como existente na isoterma de 700°C do diagrama de fases ternário Zr-Nb-V; e, por último, a transformação da mesma em uma única fase.

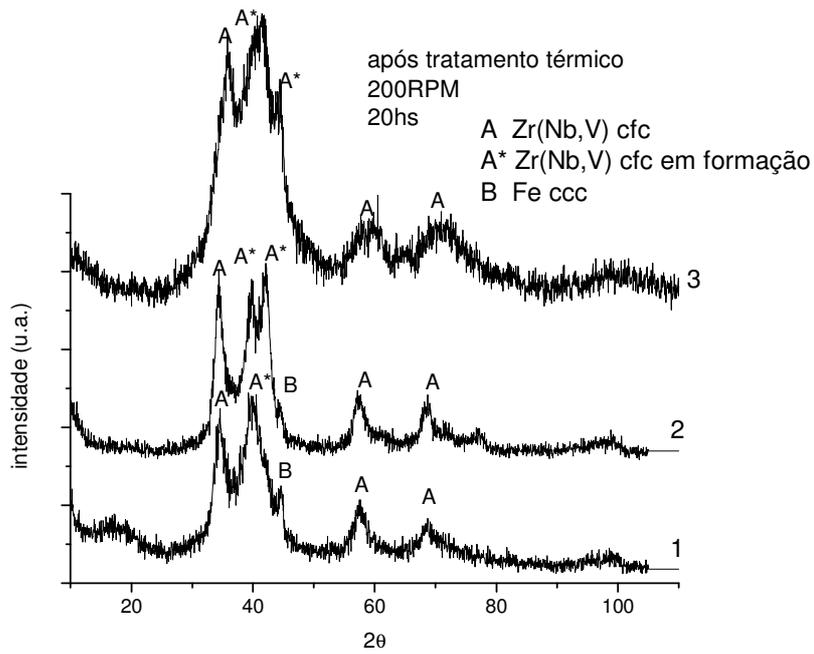


Figura 6.27 - Análise por DRX: comparação da moagem de alta energia para as composições 1, 2 e 3 após 20 horas de processo a 200RPM.

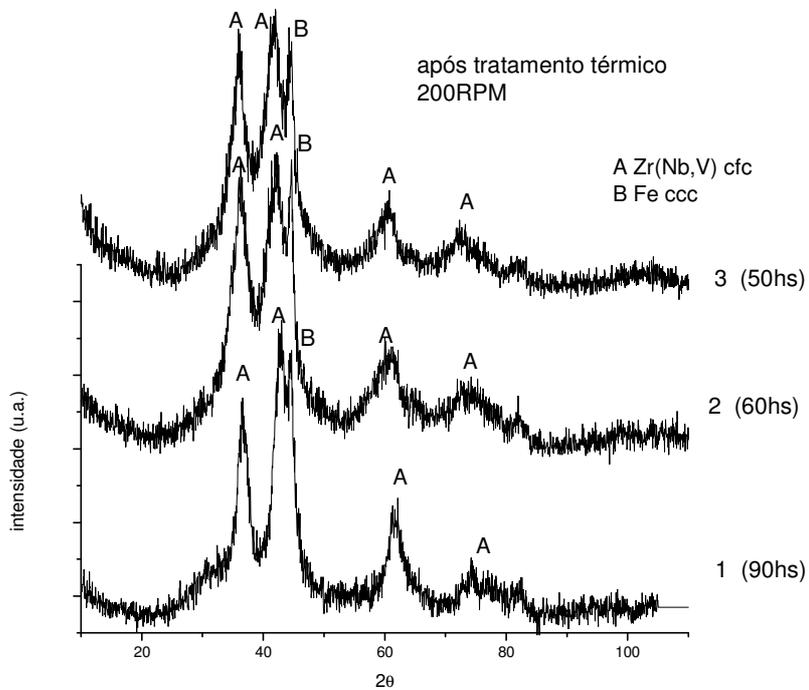


Figura 6.28 - Análise por DRX: comparação da moagem de alta energia para as composições 1, 2 e 3 após no mínimo 50 horas de processo a 200RPM.

Para determinar que tipo de alteração cristalográfica ocorre durante a moagem de alta energia, empregou-se o difratograma da composição 3 processada por 50 horas. A Figura 6.29 apresenta os padrões de difração mais semelhantes ao da amostra.

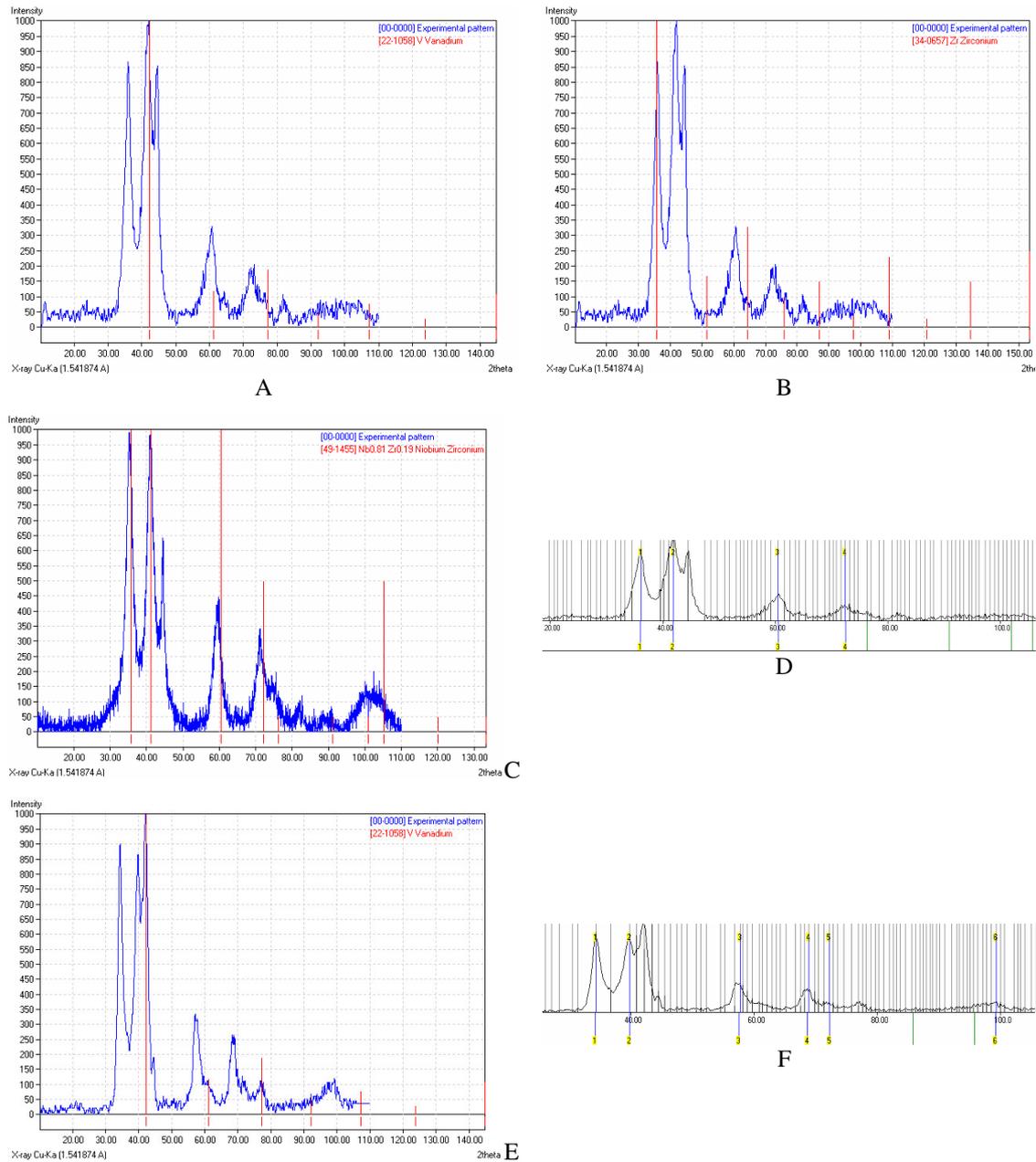


Figura 6.29 -. Saída gráfica do software Match! e CELREF V3 [59]. Composição 3 processada por 50hs: comparação com os padrões das fases V cúbica (A); Zr cúbica (B) e Nb<sub>0,81</sub>Zr<sub>0,19</sub> (C); indexação dos picos para a fase tipo Nb<sub>0,81</sub>Zr<sub>0,19</sub> (D); Composição 2 processada por 20hs: comparação com o padrão do V cúbico (E); indexação dos picos para a fase tipo Nb<sub>0,81</sub>Zr<sub>0,19</sub> (F).

O resultado da busca sugere como fases formadas as fases cúbicas ccc (Zr, Nb e V), a fase cfc do tipo  $Nb_{0,81}Zr_{0,19}$ , além, naturalmente, da fase cúbica do ferro (pico em  $\sim 44,5^\circ$ ), como pode ser visto na figura acima (Figura 6.29 A, B e C). Muito embora um ajuste parcial do difratograma possa ser conseguido com o refinamento do parâmetro de rede da fase (Nb+V), o restante dos picos de Bragg não é satisfatoriamente descrito pela fase cúbica Zr (ou Zr+Nb) (Figura 6.29 A e B).

Assim como para o sistema Zr-Nb, o padrão da fase  $Nb_{0,81}Zr_{0,19}$  descreve de forma satisfatória o conjunto de picos obtidos no difratograma (Figura 6.29C). Esta fase consta de camadas alternadas de zircônio e nióbio depositadas por evaporação em substrato de NaCl, de estrutura cfc, até uma espessura total de 50 nanômetros. Os filmes assim obtidos foram bombardeados com íons de xenônio dando origem a esta fase. Essa técnica é denominada *ion mixing* e, assim como a mecanossíntese, tem um grande potencial de desenvolvimento de fases metaestáveis. Muito embora a razão de intensidade dos picos entre o padrão de difração e a amostra não seja semelhante, tal diferença pode ser atribuída a um efeito de orientação preferencial de crescimento da fase  $Nb_{0,81}Zr_{0,19}$  no filme de Zr-Nb, típico de procedimentos de *ion mixing*. O parâmetro de rede calculado para a fase em questão foi de  $(4,319 \pm 0,041)\text{Å}$  (Figura 6.29D), semelhante ao valor original  $(4,35\text{Å})$ . A diferença pode ser atribuída à presença de átomos de menor raio, como o vanádio e o ferro, e sugerem o efeito da incorporação de átomos de ferro na estrutura cristalina da fase formada. Apesar da solubilidade do Fe no Zr hexagonal ser praticamente nula, a incorporação do Fe não pode ser descartada, por ser este um átomo de menor raio atômico que o Nb. Neste sentido, a contaminação por ferro contribuiria para um acréscimo dos teores das fases cúbicas (Nb + V + Fe) em relação à fase hexagonal do zircônio, que é inicialmente 1/3 contra os 19% da composição nominal da fase em questão.

A Análise do difratograma da composição 2 após 20 horas de moagem de alta energia (Figura 6.27 e Figura 6.29E) revela maiores detalhes desse processo de transformação de fase. Os três picos na região entre  $30^\circ$  e  $42^\circ$  são representativos da decomposição do sistema inicial  $(Zr(V_{1-x}Nb_x)_2 + Zr$ , ver Figura 6.2) nas fases V ccc (Figura 6.29E) e tipo  $Nb_{0,81}Zr_{0,19}$  – que apresentou parâmetro de rede  $a = (4,522 \pm 0,016)\text{Å}$  (Figura 6.29F). Com o transcorrer do processo, o vanádio é reincorporado ao sistema Zr-Nb fazendo com que o parâmetro de rede da fase tipo  $Nb_{0,81}Zr_{0,19}$  se reduza a valores de aproximadamente  $4,32\text{Å}$ , como observado para a composição 3 após 50 horas de moagem.

As moagens de alta energia das composições 4, 5 e 6, ricas na fase de Laves hexagonal C14, apresentam perfis de evolução semelhantes ao das três primeiras composições, tendendo, aparentemente, a uma contínua amorfização/nanoestruturação do material (Figuras 6.30 a 6.32). Já as Figuras 6.33 a 6.35 mostram em maiores detalhes o tipo de transformação de fase observada.

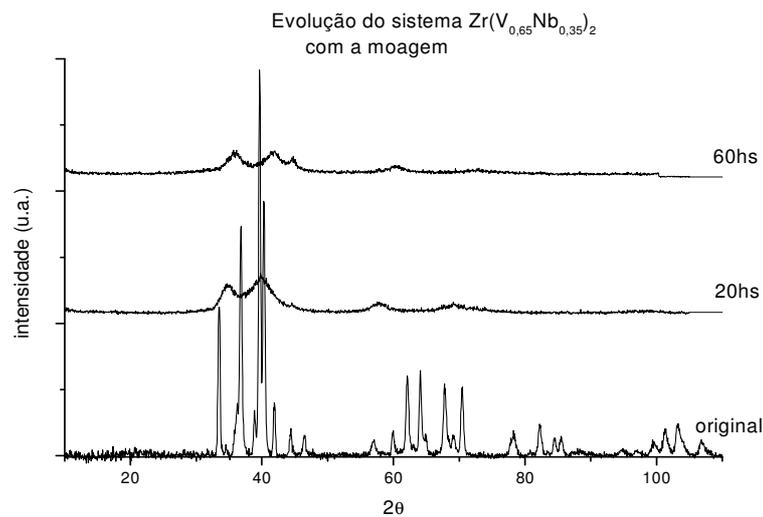


Figura 6.30- Análise por DRX da moagem de alta energia do sistema Zr-Nb-V (composição 4).

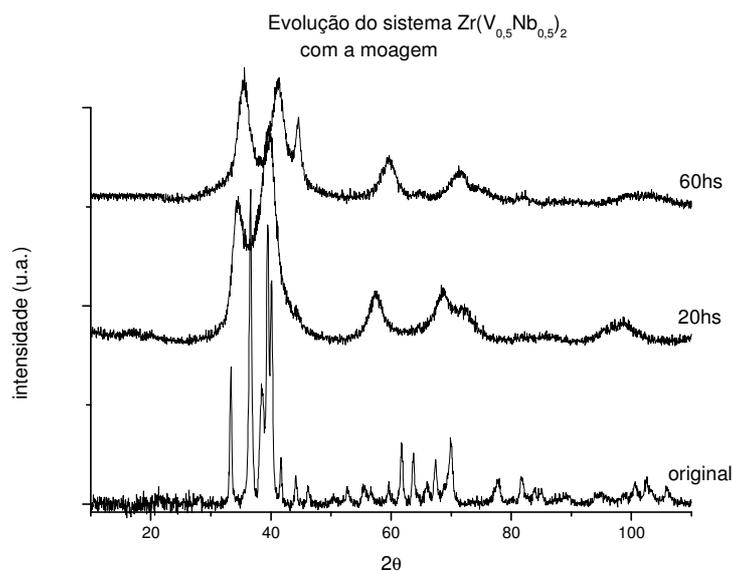


Figura 6.31 - Análise por DRX da moagem de alta energia do sistema Zr-Nb-V (composição 5).

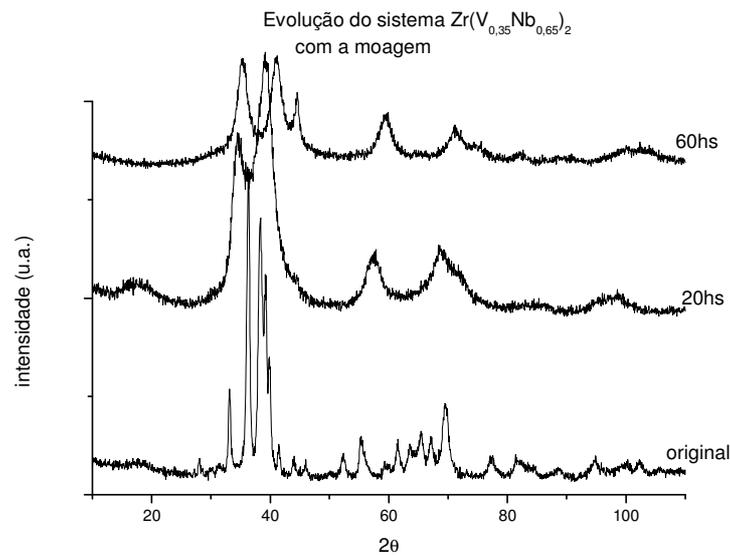


Figura 6.32 – Análise por DRX da moagem de alta energia do sistema Zr-Nb-V (composição 6).

Concomitante a esta evolução, um processo de decomposição/transformação de fase é observado, acompanhado de um deslocamento do conjunto de picos para ângulos maiores, evidenciando o efeito da incorporação de átomos de ferro na estrutura cristalina da(s) nova(s) fase(s) formada(s) (Figuras 6.33 e 6.34).

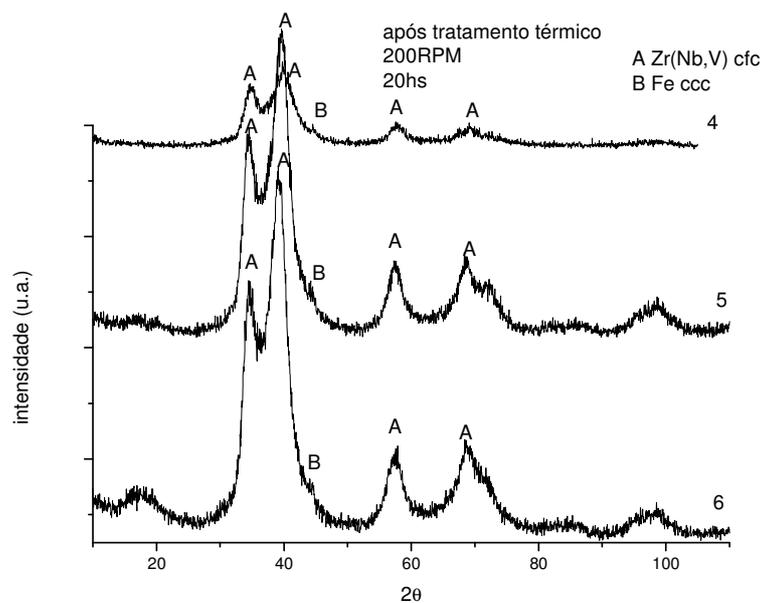


Figura 6.33 - Análise por DRX: comparação da moagem de alta energia para as composições 4, 5 e 6 após 20 horas de processo a 200RPM.

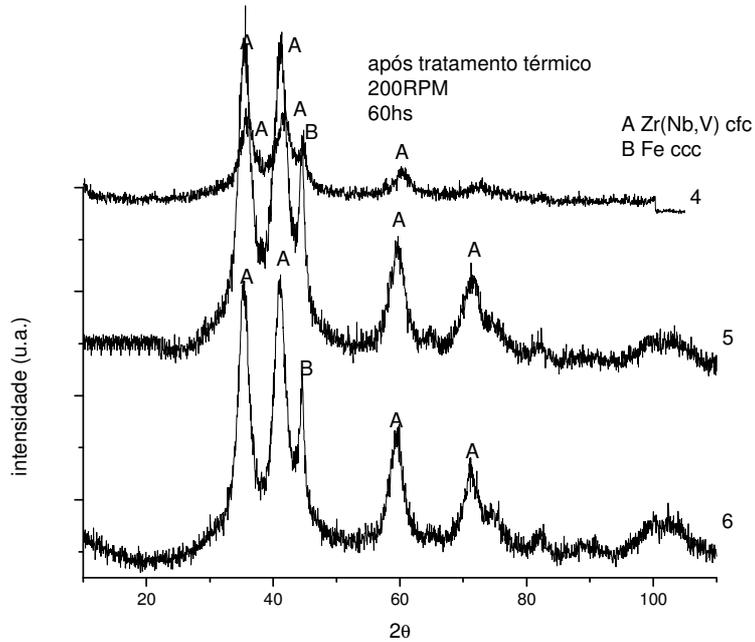


Figura 6.34 – Análise por DRX: comparação da moagem de alta energia para as composições 4, 5 e 6 após 60 horas de processo a 200RPM.

Assim como para as composições 1, 2 e 3, propõe-se que uma transformação de fase do sistema  $Zr(V_{1-x}Nb_x)$ ,  $0,35 \leq x \leq 0,65$ , para uma fase cfc do tipo  $Nb_{0,81}Zr_{0,19}$  tenha ocorrido durante a moagem de alta energia, acompanhada de incorporação de ferro. O parâmetro de rede  $a$  para a estrutura cristalina desta fase também foi calculado. As Figuras 6.35A e B apresentam o perfil de compatibilidade do conjunto de picos da fase tipo  $Nb_{0,81}Zr_{0,19}$  com o da composição seis, bem como a saída gráfica do refinamento do parâmetro de rede. Obteve-se  $a = (4,3861 \pm 0,0067)\text{Å}$ , valor próximo ao obtido originalmente para a fase  $Nb_{0,81}Zr_{0,19}$  ( $a = 4,35\text{Å}$ ) e superior ao obtido para a composição três ( $\sim 4,32\text{Å}$ ). Esta diferença está certamente relacionada a alteração da razão Nb/V em favor do Nb de maior raio atômico – de 0,35/0,65 (composição 3) para 0,65/0,35 (composição 6).

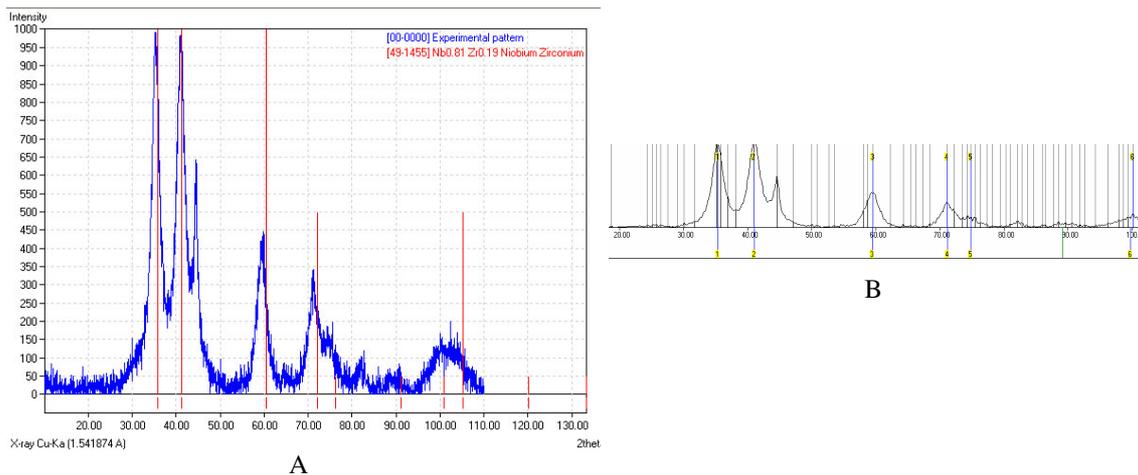


Figura 6.35 – Composição 6 moída por 60 horas: (A) Saída gráfica do software Match!, comparação entre o padrão da fase  $Nb_{0,81}Zr_{0,19}$ ; (B) Indexação de picos do difratograma considerando estrutura cfc  $Fm\bar{3}m$ , CELREF V3 [59].

De forma conclusiva, propõe-se que tenha ocorrido uma transformação de fase do sistema  $Zr(V_{1-x}Nb_x)_2$  para uma fase cfc do tipo  $Nb_{0,81}Zr_{0,19}$ , durante a moagem de alta energia, para todo o intervalo de composição estudado ( $0 \leq x \leq 0,65$ ). Esta transformação foi acompanhada de incorporação parcial de ferro. Ao menos para a fase de Laves cúbica ( $0 \leq x \leq 0,20$ ), esta transformação de fase é precedida de uma decomposição parcial do sistema inicial em vanádio cúbico o qual, com o passar do tempo, é incorporado à nova fase cfc, com concomitante redução do seu parâmetro de rede. Por fim, resta a dúvida se o sistema rico na fase de Laves se transformaria na fase tipo  $Nb_{0,81}Zr_{0,19}$  caso não ocorresse contaminação por ferro, pois todas as seis moagens resultaram em algum nível de contaminação pelas esferas de moagem. Isto porque, embora as espécies atômicas Fe, Nb e V sejam estabilizadoras da fase  $\beta$ -Zr (cúbica), sabe-se que esta capacidade de estabilização está diretamente relacionada ao raio atômico do elemento estabilizador, uma vez que quanto maior o raio atômico, maior a capacidade de estabilização.

#### 6.4.2- Aspectos Termodinâmicos

Aparentemente, é possível afirmar que a forte redução das intensidades dos picos de Bragg está relacionada a uma amorfização do sistema Zr-Nb-V (Figura 6.24 a Figura 6.26, Figura 6.30 a Figura 6.32). Todavia, cabe notar que, especialmente para as composições ricas em Nb ( $x \geq 0,50$ ), as intensidades dos picos de difração para as

amostras processadas por 20 e 50/60 horas não se reduziram tão drasticamente de modo a se confundirem com a linha de base dos difratogramas. Muito embora a intensidade dos picos esteja relacionada a quantidade de pó varrida pelo feixe incidente, entende-se que tal diferença possa ser consequência de uma aparente nanoestruturação, e não amorfização, do material cominuído. Para melhor entender a termodinâmica do sistema Zr-Nb-V durante a moagem de alta energia, fez-se uso novamente do modelo de Miedema (item 2.4.1).

Na Figura 6.36 é apresentado o modelo de Miedema para o sistema Zr-V. Assim como o sistema Zr-Nb e diferentemente do sistema Fe-Zn, o modelo de Miedema para o sistema Zr-V não prevê entalpias negativas tanto para a formação de solução sólida, quanto para a amorfização. A alta contribuição da energia elástica, devido à razoável diferença entre os raios atômicos das duas espécies (contribuição positiva,  $\Delta H \uparrow$ ), somada à baixa contribuição da energia química (contribuição negativa,  $\Delta H \downarrow$ ) resultam em entalpias positivas, tanto para a a formação de solução sólida, quanto para a amorfização (Figura 6.36). Já o cálculo da entalpia de formação de defeitos cristalinos para a fase  $ZrV_2$  (C15) indica que os defeitos de antisítio são termodinamicamente favorecidos, de modo que o sistema pode evoluir tanto para uma estado amorfo quanto para uma solução sólida (Tabela 6.4).

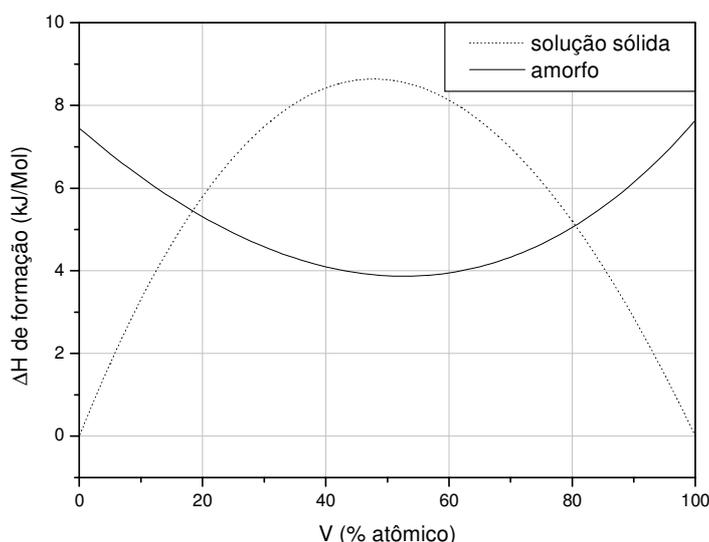


Figura 6.36 – Previsão da entalpia de formação para o sistema Zr-V a partir do Modelo de Miedema.

Tabela 6.4 - Entalpia de Formação de Defeitos no  $ZrV_2$ .

Espécie Química	$\Delta H^{lacuna}$ (kJ/Mol)	$\Delta H^{anti-sítio}$ (kJ/Mol)	$\Delta H^{defeito-quádruplo}$ (kJ/Mol)
Zr	170	-	-
V	155	-	-
$ZrV_2$	230( $\alpha$ ) e 128( $\beta$ )	86 ( <b>43</b> )	269 (67,3)

Já o diagrama de fases (Figura 6.37) não prevê a formação de nenhum outro composto intermetálico que não seja o  $ZrV_2$ . Assim, tendo em vista a menor entalpia de formação do estado amorfo, a previsão do modelo de Miedema para o sistema  $ZrV_2$  é de que o mesmo evolua para um estado amorfo durante a moagem de alta energia.

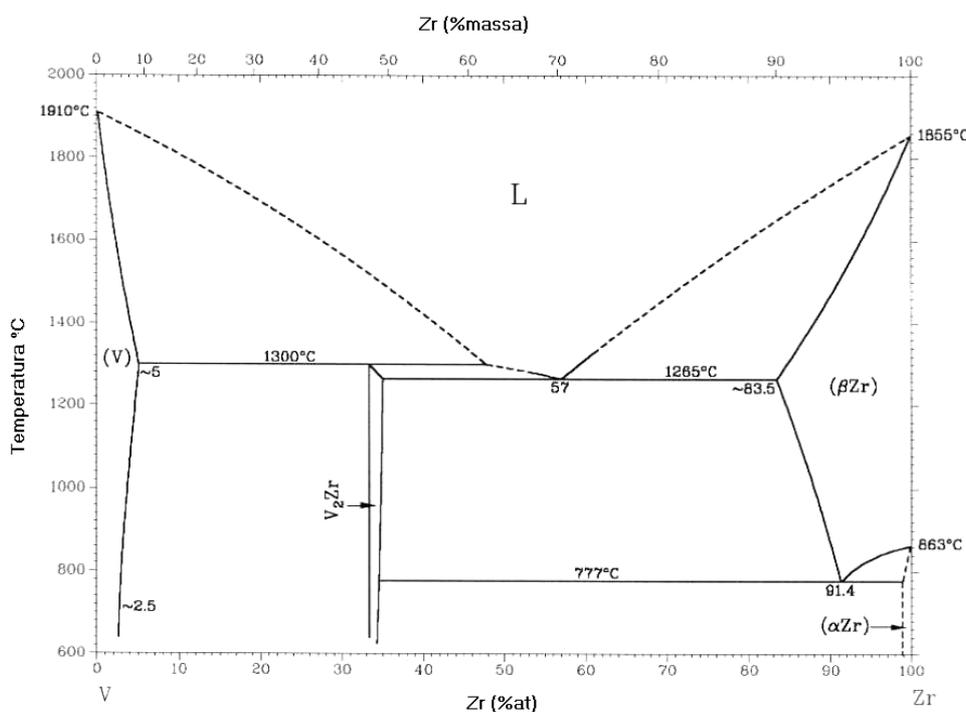


Figura 6.37 - Diagrama de fases do sistema Zr-V.

Recentemente JURCZYK *et al.* [51] utilizaram materiais do tipo  $ZrV_2$  obtidos por moagem de alta energia visando aplicação como eletrodos metálicos absorvedores de hidrogênio. A moagem de alta energia do sistema  $ZrV_2$  (fase C15) forneceu um material amorfo após 30 horas de moagem em moinho SPEX-8000 (Figura 6.38). Todavia, nada é afirmado acerca de possíveis efeitos de contaminação por parte das esferas de moagem.

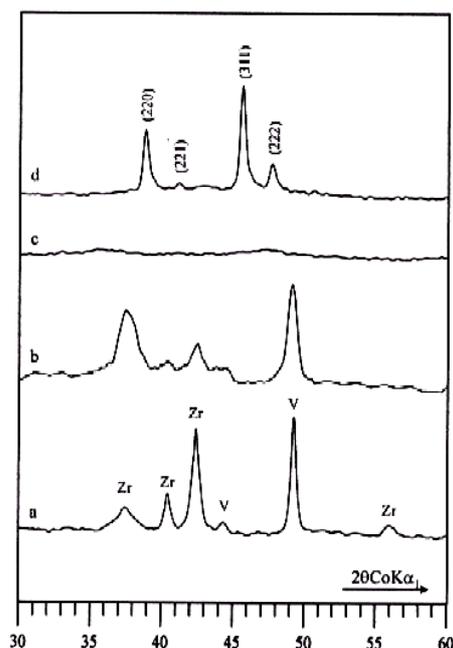


Figura 6.38 – Difractogramas da mistura de pó Zr-V submetido a moagem de alta energia sob atmosfera inerte de Ar: (a) mistura de pó elementar, (b) após 5h, (c) após 30h e (d) após tratamento térmico a 1070K por uma hora [51].

Este resultado corrobora com a previsão do Modelo de Miedema pois, embora a entalpia de amorfização seja positiva, possivelmente o relativamente baixo valor absoluto previsto pelo modelo ( $\cong 4,4$  kJ/mol), somado a alta taxa de energia gerada pelos moinhos SPEX-8000, tornam viável a amorfização do sistema.

Com relação ao sistema  $Zr(V_{1-x}Nb_x)_2$ , a substituição parcial do V pelo Nb traz consigo algumas alterações energéticas. O Nb possui raio atômico igual a  $1,43\text{\AA}$ , valor este intermediário ao do Zr ( $1,59\text{\AA}$ ) e do V ( $1,32\text{\AA}$ ) [78]. Assim sendo, a contribuição elástica (equação 2.6) à entalpia de solubilização sólida sofre um decréscimo. Já a entalpia química, que mede a afinidade entre os átomos, aumenta devido à inércia química do sistema Zr-Nb, conforme é demonstrado na simulação do sistema Zr-Nb (Figura 5.19). No caso do sistema amorfo, a entalpia química é semelhante a da solução sólida; logo, também sofre um acréscimo. Da mesma forma, a contribuição topológica à entalpia de formação aumenta (equação 2.7), pois a temperatura de fusão do Nb é maior do que a do V [79]. Considerando um composto intermetálico hipotético  $ZrNb_2$ , tais contribuições resultam em um forte acréscimo final da entalpia de amorfização e uma ligeira redução da entalpia de solubilização sólida (Tabela 6.5). Assim, a grosso modo, já que não estão sendo computadas as correções de entalpia química advindas da transferência de densidade eletrônica entre os átomos de Nb e V, o efeito da substituição

parcial do V pelo Nb faz com que as entalpias de amorfização e de solubilização sólida aumente e diminua, respectivamente, com o aumento da fração atômica de Nb. Desta forma, é possível que a solubilização sólida passe a ser energeticamente favorecida, ou menos desfavorecida, em relação a amorfização, durante a moagem de alta energia.

Tabela 6.5 – Comparativo entre as entalpias de solubilização sólida e amorfização para o sistema Zr-V e Zr-Nb na estequiometria 1:2.

Espécie Química	$\Delta H^{química}$ (kJ/Mol)	$\Delta H^{elástica}$ (kJ/Mol)	$\Delta H^{estrutural}$ (kJ/Mol)	$\Delta H^{topológica}$ (kJ/Mol)	$\Delta H^{Sol.Sólida}$ (kJ/Mol)	$\Delta H^{Amorfo}$ (kJ/Mol)
ZrV <sub>2</sub>	-3,4	10,8	~0	7,6	7,4	4,2
ZrNb <sub>2</sub>	3,6	2,7	~0	8,9	6,3	12,5

Em termos de energia de formação de defeitos, a previsão do modelo de Miedema para o sistema Zr(V<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub> pode ser estimada pela comparação entre os intermetálicos de composição limítrofe ZrV<sub>2</sub> e ZrNb<sub>2</sub>, este último hipotético de estrutura C15. A Tabela 6.5 traça um comparativo entre os dois compostos intermetálicos.

Tabela 6.6 – Entalpia de Formação de defeitos no ZrNb<sub>2</sub>.

Espécie Química	$\Delta H^{lacuna}$ (kJ/Mol)	$\Delta H^{anti-sítio}$ (kJ/Mol)	$\Delta H^{defeito-quádruplo}$ (kJ/Mol)
Zr	170	-	-
Nb	185	-	-
ZrNb <sub>2</sub>	223(α) e 160(β)	6.2 ( <b>3.1</b> )	260 (65)

Assim como para o composto intermetálico ZrV<sub>2</sub> (C15) (Tabela 6.4), o defeito de formação de anti-sítio no hipotético ZrNb<sub>2</sub> é aquele que apresenta a menor entalpia de formação associada (Tabela 6.6). Assim sendo, para os intermetálicos Zr(Nb<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>, entende-se que a progressiva adição de Nb reduz a entalpia de formação de defeitos de anti-sítio. No caso, as posições cristalográficas que dão origem ao par de defeitos são aquelas dos átomos de Nb e Zr.

No caso da energia de defeito de anti-sítio ser a menor, a previsão é que o sistema Zr(Nb<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> evolua para a formação de solução sólida ou amorfização. Recorrendo à análise retratada na Tabela 6.5, conclui-se que a incorporação de Nb na

estrutura cúbica da fase de Laves tipo  $ZrV_2$  possibilita, em termos energéticos, que o sistema evolua para a formação de uma solução sólida.

No caso específico de estruturas cúbicas cfc de grupo espacial  $Fm3m$ , também conhecidas como B2, obtidas após 20 horas de moagem do sistema  $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$ , o modelo de Miedema não é capaz de prever sua formação.

## 6.5- Moagem de Alta Energia das Ligas: Hidrogenação

### 6.5.1- Difração de Raios-X

As Figuras 6.39 e 6.40 apresentam o perfil de difração das amostras do sistema Zr-Nb-V hidrogenadas a 20bar de pressão de  $H_2$ . Nelas fica clara a manutenção do padrão anterior, sem hidrogenação. Para a amostra da composição 2 processada por 20 horas, observou-se um aumento do parâmetro de rede da fase tipo  $Nb_{0,81}Zr_{0,19}$  após hidrogenação, passando de  $(4,522 \pm 0,016)\text{\AA}$  para  $(4,552 \pm 0,014)\text{\AA}$ . Este resultado indica, mais uma vez, que o sistema Zr-Nb-V sofre transformação de fase para um sistema cfc do tipo  $Nb_{0,81}Zr_{0,19}$ .

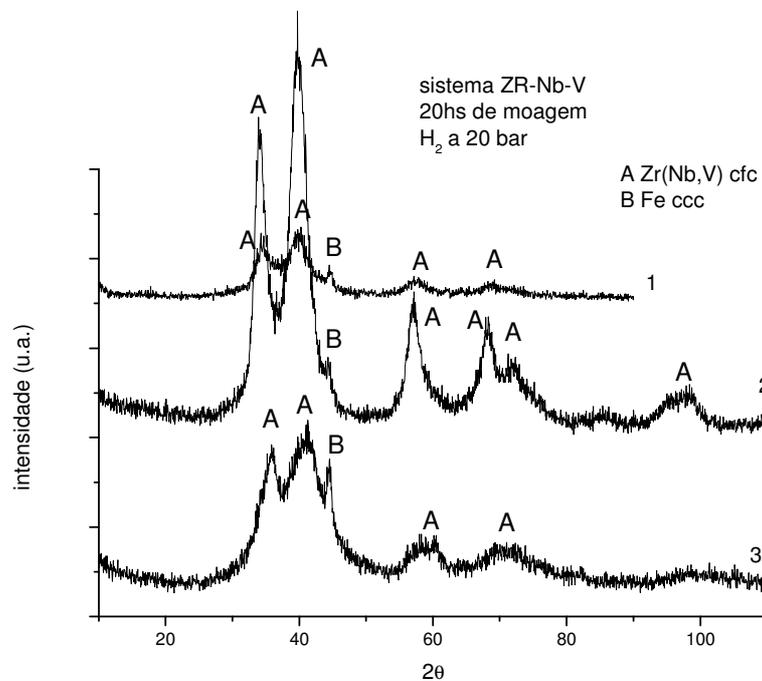


Figura 6.39 – DRX do sistema Zr-Nb-V hidrogenado a 20 bar de pressão após moagem de alta energia por 20 horas.

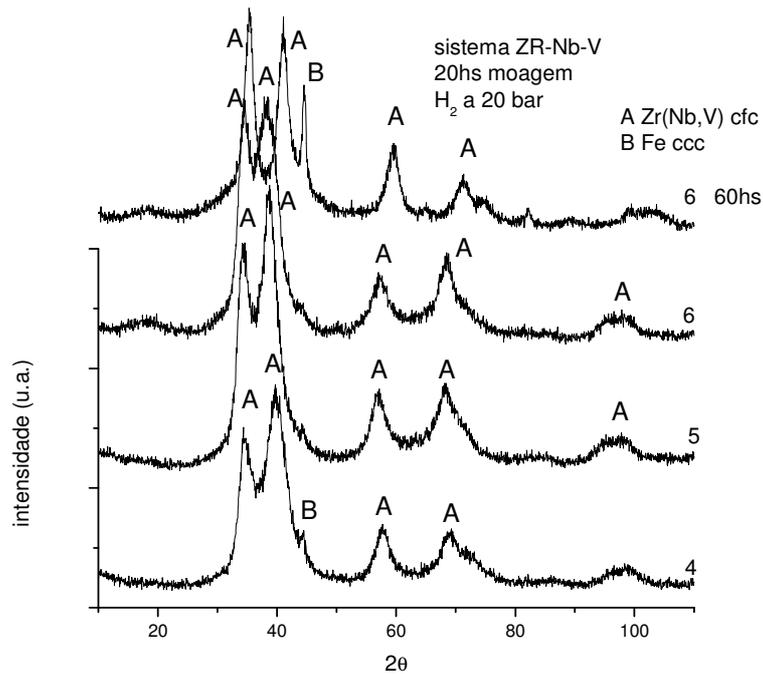


Figura 6.40 - DRX do sistema Zr-Nb-V hidrogenado a 20 bar de pressão após moagem de alta energia por 20 horas.

Muito embora os hidretos de vanádio sejam extremamente instáveis em temperatura e pressão baixas, se decompondo rapidamente, o difratograma da composição 2 (Figura 6.41) indica claramente um deslocamento dos picos do vanádio metálico para ângulos menores, sugerindo a formação de algum tipo de hidreto de vanádio.

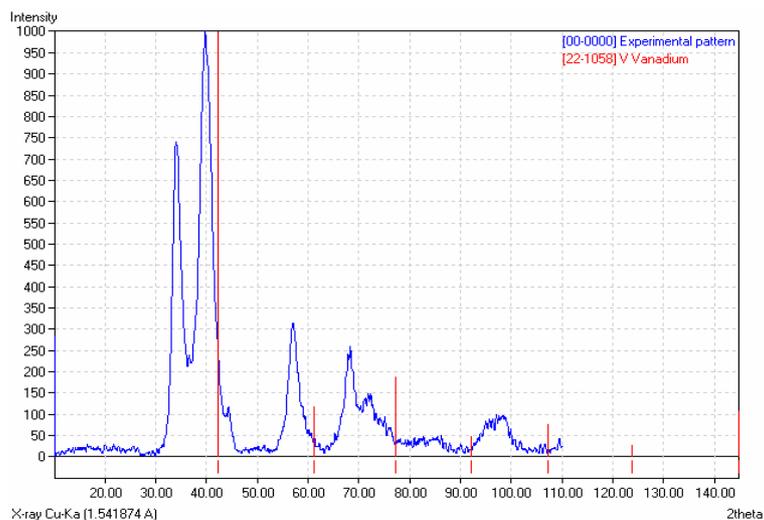


Figura 6.41 - Incompatibilidade do padrão do V metálico com o difratograma da composição 2 processada por 20 horas e hidrogenada: deslocamento dos picos para ângulos 2θ menores.

## 6.5.2- Hidrogenação em Auto-Clave

Na Figura 6.42 tem-se um resumo dos valores obtidos para a fração mássica percentual de hidrogênio absorvida, bem como a variação de massa dos corpos de moagem para cada amostra processada por 20 horas seguida de hidrogenação.

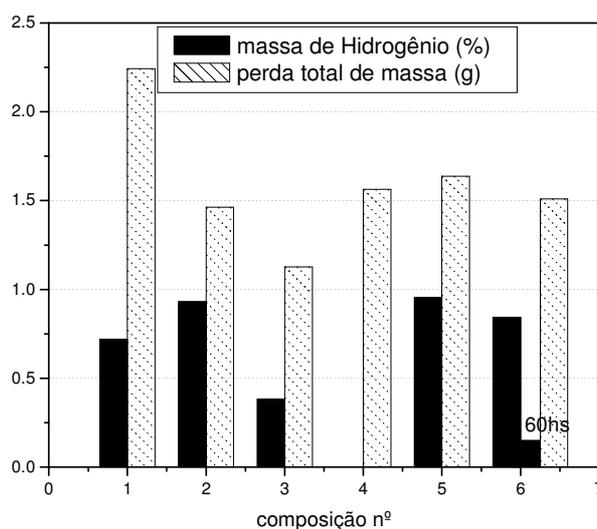


Figura 6.42 - Percentual mássico de Hidrogênio e perda total de massa pelos corpos de moagem para as composições 1 a 6 do sistema Zr-Nb-V processadas por até 60 horas.

Em primeiro lugar, destaca-se o efeito deletério da moagem de alta energia na capacidade de estocagem de hidrogênio relativa às amostras após tratamento térmico (Figura 6.22). Os resultados sugerem que para as composições contendo a fase de Laves cúbica (composições 1 a 3) este efeito foi ainda mais intenso, a despeito das menores taxas de contaminação por ferro se comparadas às composições 4 a 6.

Apesar da moagem de alta energia apresentar, neste caso, um efeito indesejado de redução da capacidade de estocagem de hidrogênio, sabe-se que, em muitos casos, elimina o perfil de platôs de hidrogenação, tornando a capacidade de estocagem sólida de hidrogênio uma função aproximadamente linear da pressão de  $H_2$  empregada. Isto porque, diferentemente do estado cristalino, no qual os sítios tetraédricos  $AB_3$ ,  $A_2B_2$  e  $AB_3$  apresentam energias de ativação para hidrogenação discretizadas, no material nanoestruturado/amorfizado, a grande concentração de defeitos incorporada pelas estruturas cristalinas faz com que muitos outros níveis de energia sejam criados, fazendo da hidrogenação uma função aproximadamente linear da pressão de  $H_2$  aplicada

[35]. Por fim, entende-se que devam ser realizadas novas moagens, aplicando-se intervalos de tempos mais curtos, para que uma melhor compreensão dos processos de transformação de fase e de redução da capacidade de estocagem sólida de hidrogênio possa ser alcançada.

## **6.6- Considerações Finais**

A incorporação de Nb na estrutura da fase laves substituindo parcialmente os átomos de vanádio leva à formação das fases de Laves cúbica C15 ( $x \leq 0,20$ ) e  $0,35 \leq x \leq 0,65$ ) e hexagonal C14 de acordo com a previsão do diagrama de fase. Esta incorporação promove um aumento dos parâmetros de rede para ambas as fases.

A incorporação de hidrogênio proporcionou um aumento relativo da razão  $c/a$  em ~1,2%, atestando uma ligeira deformação da rede cristalina hexagonal hidrogenada em relação a estrutura original.

A adição de nióbio promoveu um ligeiro aumento da estocagem de H para a fase Laves C15, a qual é melhor absorvedora de hidrogênio do que a fase C14. Já para a fase C14, a incorporação de Nb aumenta a capacidade de armazenamento de hidrogênio pela redução da fração molar da fase hexagonal, pois promove um aumento da fração molar das fases cúbicas Zr(Nb) e Nb.

A moagem de alta energia do sistema Zr-Nb-V promoveu uma transformação de fase do sistema fase Laves para uma fase cfc de simetria Fm3m, para todo o intervalo de composição estudado, semelhante ao sistema Zr-Nb contaminado por Fe. Esta transformação foi acompanhada de incorporação parcial de ferro. Não foi possível concluir se a incorporação de ferro é determinante na transformação de fase observada.

Aplicação do modelo de Miedema ao sistema Zr-V prevê de maneira acertada a amorfização do mesmo durante a moagem de alta energia, corroborando com resultados experimentais da literatura [51]. Já para o sistema Zr-Nb-V, a substituição parcial do V pelo Nb nas fases de Laves, promove uma redução da entalpia de formação de solução sólida, de acordo com o Modelo de Miedema. Logo, em termos energéticos, a incorporação de Nb possibilita que o sistema evolua para uma solução sólida durante a moagem de alta energia.

A moagem de alta energia promoveu uma redução da capacidade de estocagem de hidrogênio, ao menos para longos tempos de processamento.

### 7.1- Introdução

Foi visto na revisão bibliográfica (item 2.1.2) que uma descrição unificada da evolução da DTP na mecanossíntese exige a inclusão de parâmetros de aglomeração e de deformação, além do tradicional parâmetro de fratura usado na formulação do MBP na descrição da moagem convencional (equação 2.1). Neste sentido, a restrição convencionalmente abarcada pelo MBP é parcialmente resolvida pela aplicação da equação de Smoluchowski (equação 2.2) ao contemplar termos cinéticos de fratura e aglomeração.

Outra diferença fundamental em relação ao MBP na descrição da moagem convencional é que as concentrações dos monotamanhos passam a ser descritas pelas classes de volume em cada intervalo de tamanho. Assim, um conhecimento prévio da morfologia das partículas deve ser admitido. Descrições dessa natureza são convencionalmente obtidas por microscopia ótica. Empregando-se medidas geométricas em 2D (esfericidade, razão de aspecto, etc.) é possível obter-se uma boa descrição da evolução morfológica das partículas durante a mecanossíntese.

Uma consequência da mudança de domínio de tamanho (abertura de peneira) para volume diz respeito aos efeitos de deformação/alteração de forma, que ocorrem especialmente nos instantes iniciais da mecanossíntese de sistemas metálicos dúcteis. Diferentemente da descrição usando classes de tamanhos, onde variações em forma demandam variação mássica, a alteração de forma não se traduz em alteração na classe volumétrica. Logo, tais processos são naturalmente contemplados pela equação de Smoluchowski, pois o ganho ou perda de partículas em um determinado monotamanho, devido a alterações morfológicas, passa a ser incorporado aos termos cinéticos  $a_{r,s}$  e  $b_{r,s}$ . Para tanto, uma avaliação morfológica das partículas deve ser conduzida para diferentes tempos de moagem, especialmente nos instantes iniciais, sob pena do efeito de alteração de forma mascarar os valores *reais* dos parâmetros cinéticos de aglomeração e fratura.

Neste capítulo, propõe-se modelar as cinéticas de fusão a frio e fratura das partículas utilizando-se a equação de Smoluchowski, dividindo, quando for o caso, o processo de evolução da DTP em dois domínios temporais: de aglomeração e de fratura. Esta formulação é aplicada para ligas dos sistemas Fe-Zn e Zr-Nb empregando-se

diferentes *kernels*. Alterações de forma (razão de aspecto) através do tempo, especialmente para os instantes iniciais do processo, foram consideradas para algumas condições de processamento. Por fim, os valores dos parâmetros cinéticos de aglomeração e de fratura são analisados quanto às condições de moagem e composições estudadas.

## **7.2 - Aspectos Teóricos**

Resultados experimentais demonstram que o tamanho médio de partícula durante a mecanossíntese não varia monotonicamente com o tempo [4, 80, 63]. Da mesma forma, demonstrou-se de forma sistemática (capítulo 4) que a cinética de evolução da DTP do sistema Fe-Zn passa por dois instantes distintos: o primeiro, nos instantes iniciais, no qual a cinética de aglomeração é predominante, pode-se observar um aumento do tamanho médio de partícula (D50); o segundo, para o tempo restante, os processos de fratura são dominantes e uma redução de D50 é observada. Logo, as cinéticas de aglomeração e fratura, embora atuem durante todo o processo, passam por períodos de predomínio de uma sobre a outra. Como consequência, a despeito dos avanços recentemente apresentados na descrição da evolução da DTP pela aplicação de novos *kernels* (tabela 1, item 2.1.2), uma razoável incongruência entre os valores experimentais e modelados, tanto para D50 quanto para a DTP, ainda é observada [4]. Esses resultados sugerem que uma descrição temporal da DTP mais condizente com os dados experimentais deve levar em consideração a existência de dois domínios temporalmente distintos. A seguir, são apresentadas as justificativas para tal separação. Em seguida, uma descrição matemática mais detalhada é apresentada.

### **7.2.1 - Separação de Domínios**

Nos tempos iniciais, grosseiramente na primeira hora de moagem em um moinho de alta energia, os processos de aglomeração são dominantes. Nesta etapa, partículas com granulometria grosseira são formadas. No caso específico da mecanossíntese de dois ou mais metais elementares, esta etapa se caracteriza pela formação de grandes agregados de partículas, aqui denominados de partículas-compósito. Essas partículas apresentam inicialmente alguma porosidade interna, que

tem origem nos processos de forjamento a frio (Figura 4.5C). O encruamento e endurecimento contínuo das partículas, devido à severa deformação plástica a que são submetidas durante as colisões, fazem com que, aos poucos, o regime de aglomeração dê lugar ao regime de fratura, promovendo uma redução do D50, até que o mesmo não varie mais ao longo do tempo. O sistema atinge, então, seu estado estacionário, ao menos em termos de DTP.

Em uma análise termodinâmica do processo de mecanossíntese, BADMOS e BHADESHIA [64] demonstraram que o estabelecimento de uma mistura ideal em escala atômica de espécies químicas distintas, a partir de partículas de pó dos seus constituintes elementares, só é possível com ganho em coerência, traduzindo-se em uma redução da energia interfacial. Logo, torna-se necessário o desenvolvimento de contato íntimo entre as partículas das espécies químicas distintas e seu constante refinamento, de modo a aumentar, no decorrer do tempo, a área dos contornos interparticulares das partículas-compósito. Assim, a forte aglomeração observada nos instantes iniciais é a via macroscópica para o futuro ganho de coerência no nível atômico, e pode ser entendida como a resposta cinética inicial para a transposição da barreira termodinâmica do sistema.

Da mesma maneira, formada a partículas-compósito, o aumento do contato entre as espécies químicas distintas se dará pelo aumento da cinética de fratura, que permitirá a formação de partículas com orientação aleatória de forjamento. Este processo é acompanhado de uma constante redução da espessura das lamelas das frações individuais das espécies originais, tornando possível o ganho de coerência, a solubilização sólida ou a transformação de fase. Desta forma, cinética e termodinâmica caminham no mesmo sentido, para o desenvolvimento de um material final homogêneo (solução sólida, amorfo, nanocristalino, etc.).

Neste sentido, sob uma ótica macroscópica de tamanhos de partículas, o processo de mecanossíntese pode ser aproximado a dois processos distintos e temporalmente encadeados: primeiro, a formação inicial de partículas-compósito a partir das frações elementares individuais, definindo o primeiro domínio (de aglomeração); e, o posterior refinamento microestrutural das partículas-compósito, definindo o segundo domínio (de fratura). Assim, lançam-se as bases fisico-químicas para se justificar a separação em dois domínios da modelagem da evolução da DTP através do tempo, tendo em vista a formação de uma nova entidade fisico-química, a partícula-compósito:

1. Primeiro Domínio: os processos de aglomeração para formação de partículas-compósito são dominantes. Logo, o parâmetro cinético  $a_{r,s}$  representa, de maneira aproximada, a taxa interespécie ( $r+s$ ) de aglomeração das partículas de tamanho  $r$  e  $s$ . Assim, para caráter de análise dos valores dos termos  $a_{r,s}$ , os processos de aglomeração intraespécies ( $r+r, s+s$ ) são desprezados. Por outro lado, o parâmetro cinético de fratura  $b_{r,s}$  é interpretado como o somatório dos processos intraespécies de fratura ( $r \rightarrow (r-q)+q$  e  $s \rightarrow (s-q)+q$ ), desprezando-se os possíveis processos de fratura das recém formadas partículas-compósito;
2. Segundo Domínio: os processos de fratura já dominantes conduzem à redução do D50. Os parâmetros  $a_{r,s}$  e  $b_{r,s}$  podem ser entendidos de maneira convencional, pois representam as cinéticas de fratura e aglomeração da mesma entidade físico-química, a partícula-compósito.

### 7.2.2 – Descrição Matemática

Dado que a equação de Smoluchowski em domínio discreto (equação 2.2), descreve o balanço de populações de partículas a partir do volume das mesmas, tal descrição acarreta algumas conseqüências, como, por exemplo, a incorporação de efeitos de forma (item 7.1). Outra conseqüência é que o momento zero ( $p=0$ ) e o primeiro momento ( $p=1$ ),  $M_0(t)$  e  $M_1$ , descrevem, respectivamente, o número de partículas e o volume total de material, que é uma constante (Equação 7.1).

$$M_p(t) = \sum_{r=1}^{\infty} r^p c_r \quad (7.1)$$

A utilização de parâmetros cinéticos ( $a_{r,s}$  e  $b_{r,s}$ ) de natureza exclusivamente linear (Tabela 1) possibilita a conversão da equação (2.2) em equações de natureza não-linear, mas que apresentam solução analítica para o número de partículas ( $M_0(t)$ ). Para tanto, aplicando-se a equação 7.1 na equação 2.2, obtém-se equações diferenciais que descrevem a evolução do  $M_0$  através do tempo e suas soluções analíticas (equações 7.2 a 7.11).

Para o modelo dois:

$$\frac{dM_0}{dt} = -\frac{1}{2}[2aM_1M_0 - b(M_1 - M_0)] \quad (7.2),$$

que fornece a solução:

$$M_0(t) = \frac{bM_1}{2aM_1 + b}(1 - e^{-(aM_1 + b/2)t}) + M_0(0)e^{-(aM_1 + b/2)t} \quad (7.3).$$

Para o modelo três:

$$\frac{dM_0}{dt} = -\frac{1}{2}[2aM_1M_0 - b(M_2(t) - M_1)] \quad (7.4),$$

que fornece a solução:

$$M_0(t) \sim M_0(0)e^{-aM_1t} + \frac{b}{6a}[3(1 - e^{-aM_1t}) + \frac{M_2(0)}{M_1}(e^{2aM_1t} - e^{-aM_1t})] \quad (7.5).$$

Para o modelo quatro:

$$\frac{dM_0}{dt} = -\frac{1}{2}[2aM_1^2 - b(M_2(t) - M_1)] \quad (7.6),$$

que fornece a solução:

$$M_0(t) \sim M_0(0) - \frac{1}{2}aM_1^2t - \frac{1}{2}b[M_1t + \frac{1}{a}\log(1 - aM_2(0)t)] \quad (7.7).$$

Para o modelo cinco:

$$\frac{dM_0}{dt} = -\frac{1}{2}[2aM_1^2 - b(M_1 - M_0)] \quad (7.8),$$

que fornece a solução:

$$M_0(t) = \frac{bM_1 - aM_1^2}{b}(1 - e^{-bt/2}) + M_0(0)e^{-bt/2} \quad (7.9).$$

Para o modelo seis:

$$\frac{dM_0}{dt} = -\frac{1}{2}aM_0^2 \quad (7.10),$$

que fornece a solução:

$$M_0(t) = \frac{M_0(0)}{(1 + a/2 M_0(0)t)} \quad (7.11).$$

Para os modelos três e quatro, as equações diferenciais para o  $M_0$  apresentam termos em  $M_2(t)$ , o qual também varia com o tempo, segundo uma equação diferencial equivalente, com termos em  $M_4(t)$  e, assim, sucessivamente. Desta forma, as soluções analíticas são somente soluções aproximadas (equações 7.5 e 7.7).

Para o modelo um, o ajuste dos parâmetros cinéticos da expressão analítica aos dados experimentais não foi bem sucedido, sendo muito dependente da estimativa inicial. Assim, as simulações para este modelo não foram realizadas.

As equações 7.3, 7.5, 7.7, 7.9 e 7.11 apresentam um comportamento monotônico [80]. Logo, a separação temporal da descrição da evolução da DTP em dois domínios é adequada, pelo simples fato de que a divisão do domínio temporal em dois intervalos distintos permite uma melhor descrição da evolução do momento zero durante a mecanossíntese.

### 7.3 - Metodologia

Foram empregadas duas metodologias de conversão de tamanho de abertura de peneira para volume de *cluster*. A primeira, aqui denominada aproximação a cilindros circulares, também aplicada por HARRIS *et al.* [4] e HARRIS [80], aproxima o volume do *cluster* a um cilindro de base circular  $D$ , dado por:

$$V(D) = \frac{\pi}{4} k D^{\frac{3}{2}} \quad (7.12),$$

sendo a espessura  $k/\sqrt{D}$ , onde o tamanho  $D$  é a abertura da peneira em micrômetros. Então, por exemplo, para uma abertura de peneira de 1000  $\mu\text{m}$  equivalente a um volume de 1000 unidades de *cluster*, obtém-se  $k = 0,40263$ .

A segunda metodologia, aqui denominada aproximação a cilindros elípticos, leva em consideração a razão de aspecto ( $RA$ ) média das partículas para diferentes tempos e condições de moagem:

$$V(D, RA) = RA \frac{\pi}{4} k D^{\frac{3}{2}} \quad (7.13),$$

sendo  $D$  o tamanho do menor eixo da elipse, equivalente a abertura da peneira.

Esta aproximação é condizente com a evolução morfológica apresentada pelas partículas do sistema Fe-Zn (Figura 4.7). Com ela, pretende-se uma melhor distinção dos efeitos da variação morfológica sobre a variação dos monotamanhos iniciais convertidos em volume de *cluster*.

Os parâmetros das cinéticas de aglomeração e fratura das equações 7.3, 7.5, 7.9 e 7.11 foram ajustados a partir dos valores de  $M_0$  experimentais para os diferentes tempos de processamento, empregando-se o método de minimização Levenberg-Marquardt. O valor temporal de mudança/separação de domínio, de aglomeração para fratura, é então estabelecido como aquele de menor valor de  $M_0$  (máxima aglomeração) obtido pelas equações (7.12 e 7.13).

Obtidos os parâmetros cinéticos  $a$  e  $b$ , a solução numérica, a partir da equação 2.2, é implementada empregando-se o método de Runge-Kutta com passo adaptativo. Como resultado da simulação numérica obtém-se a distribuição mássica dos volumes de cluster ao longo de todo o intervalo de tempo. De posse desses resultados, curvas de acumulado passante são traçadas, o que permite comparar a DTP simulada da experimental, como mostrado, por exemplo, a seguir (Figura 7.1A e B). Ainda, o momento zero (número de partículas) das DTP experimental e simulada podem ser comparadas ao longo do tempo (Figura 7.1C).

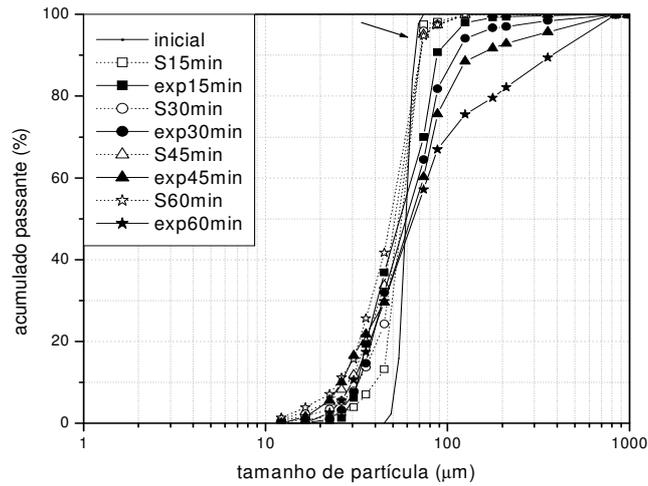
No presente trabalho, o *software* Origin 6.0<sup>®</sup> foi empregado para o ajuste dos parâmetros cinéticos. No caso específico do modelo um, devido à incapacidade de convergência do algoritmo deste *software*, tentou-se o ajuste, também sem sucesso, por meio do *software* Mathematica<sup>®</sup>. Cabe destacar que HARRIS *et al.* [4] e HARRIS [80] empregaram originalmente o *software* Gnuplot<sup>2</sup> nos ajustes dos parâmetros cinéticos.

#### **7.4 - Sistema Fe-Zn**

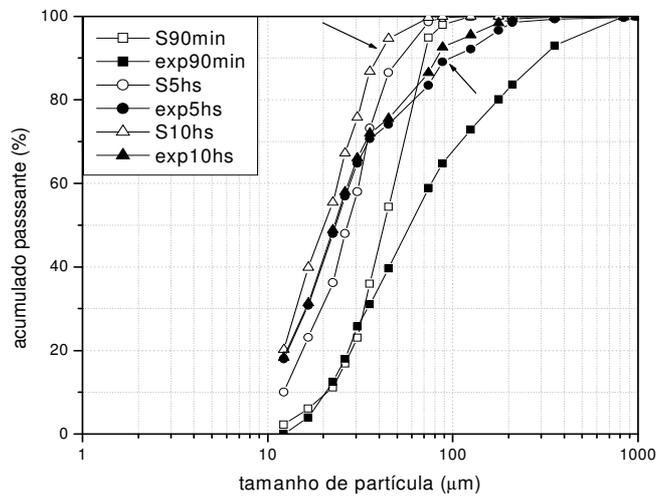
De modo a exemplificar a importância da separação de domínios na descrição da DTP em processos de mecanossíntese, empregou-se o sistema Fe a 250 RPM como sistema modelo. A Figura 7.1 resume os resultados da aplicação do modelo dois na simulação da evolução da DTP.

---

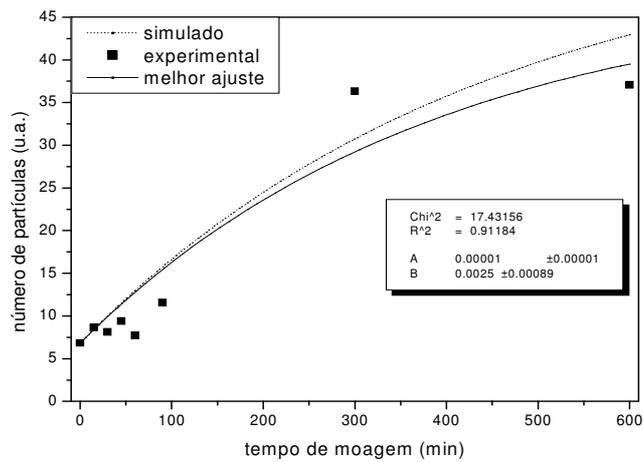
<sup>2</sup> Williams,T, Kelley,C, GNUPlot, *an interactive plotting program*. *Software* de livre acesso do projeto GNU. Executável em ambiente linux e equivalentes.



A



B



C

Figura 7.1 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP e da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe a 250 RPM para o modelo dois: (a) instantes iniciais; (b) 1 a 10 horas; (c) evolução do  $M_0$ . Aproximação a cilindros circulares.

Utilizando-se a aproximação a cilindros circulares, com fator de conversão  $k=0,40263$ , observa-se, para os primeiros minutos de mecanossíntese, um crescimento do número de partículas ( $M_0$ ), caracterizando a ausência de um predomínio inicial dos processos de aglomeração.

Para os instantes iniciais (primeiros sessenta minutos), o modelo dois não é capaz de descrever a formação de partículas de granulometria grosseira (Figura 7.1A, seta em destaque). Da mesma forma, para longos tempos de mecanossíntese, o modelo aplicado impossibilita uma boa descrição da DTP (Figura 7.1B, setas em destaque). Ou seja, se por um lado o parâmetro de aglomeração não tem módulo suficientemente elevado para simular a formação de partículas grosseiras, por outro lado o parâmetro de fratura também não é suficientemente grande para permitir que o modelo gere partículas mais finas após 10 horas de mecanossíntese.

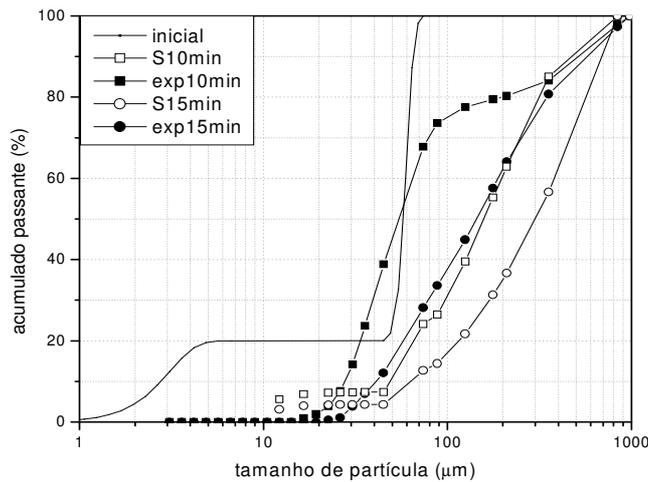
De certa forma, os dados de  $M_0$  simulado indicam este comportamento. O modelo dois ora superdimensiona os valores de  $M_0$ , ora subestima-os. Como poderá ser visto adiante, entende-se que tal comportamento é, ao menos em parte, devido a um ajuste de baixa qualidade dos dados experimentais ao modelo teórico, no caso o modelo dois. Como tais modelos não apresentam grande flexibilidade de ajuste, como pode ser visto pelas equações 7.3, 7.5, 7.7, 7.9 e 7.11, fica claro que uma separação de domínio traz consigo a facilidade matemática de melhor ajustar os parâmetros cinéticos  $a$  e  $b$  e, assim, potencializar o uso dos *kernels* empregados nesse estudo.

#### 7.4.1 – Regime de Aglomeração

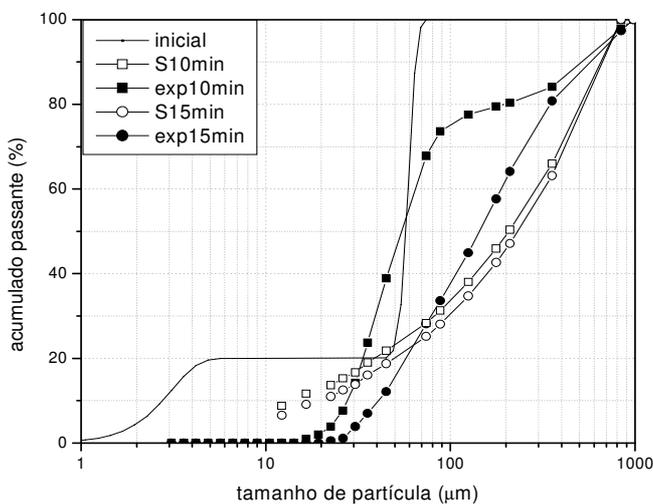
##### 7.4.1.1 – Aproximação morfológica a cilindros circulares

Os resultados a seguir foram obtidos empregando-se a aproximação morfológica a cilindros circulares, com fator de conversão  $k = 0,40263$ . Para o  $k$  empregado, toda a DTP na região dos tamanhos de partículas do Zn (1-6 $\mu$ m) é resumida em único tamanho de *cluster*. Com isto, se por um lado perde-se em descrição da distribuição bimodal inicial, por outro lado ganha-se em tempo computacional de simulação pela diminuição do conjunto de intervalos de tamanho discretizados.

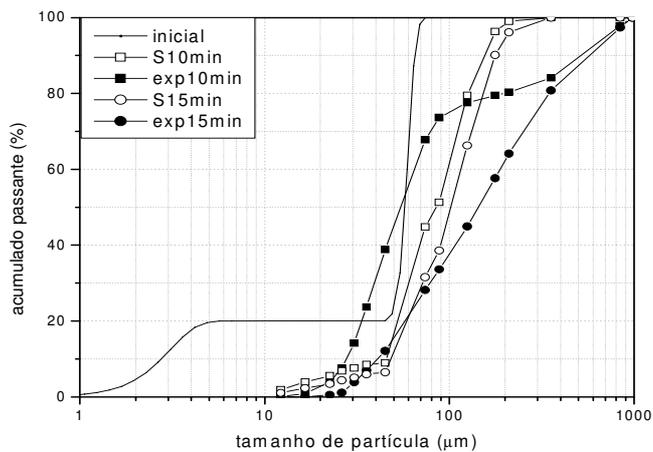
As Figuras 7.2 e 7.3 resumem a aplicação de alguns *kernels* na simulação da DTP do sistema Fe-20Zn a 300 RPM.



A

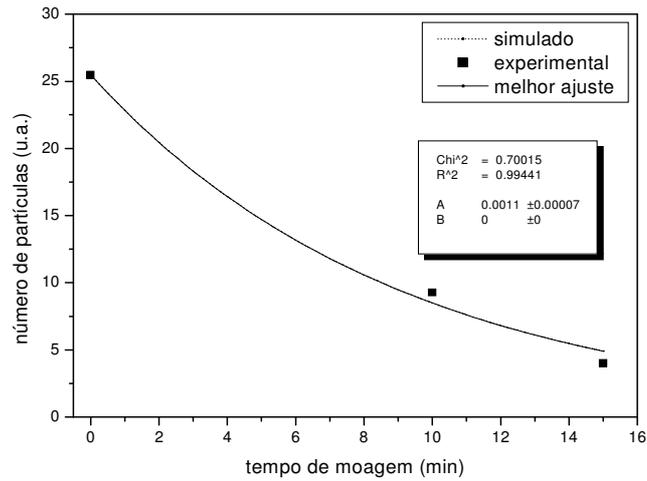


B

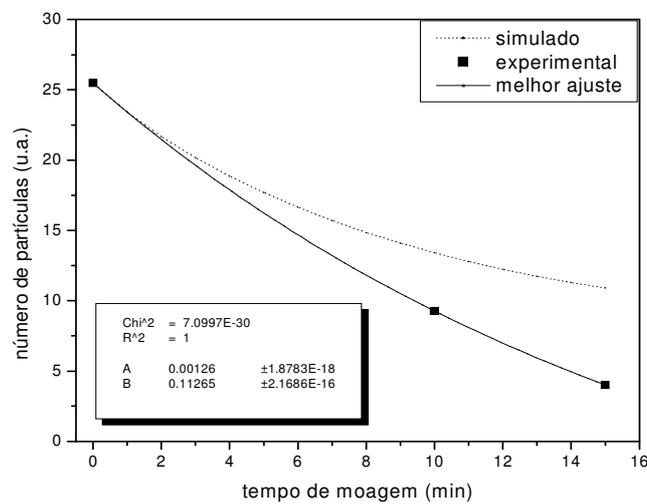


C

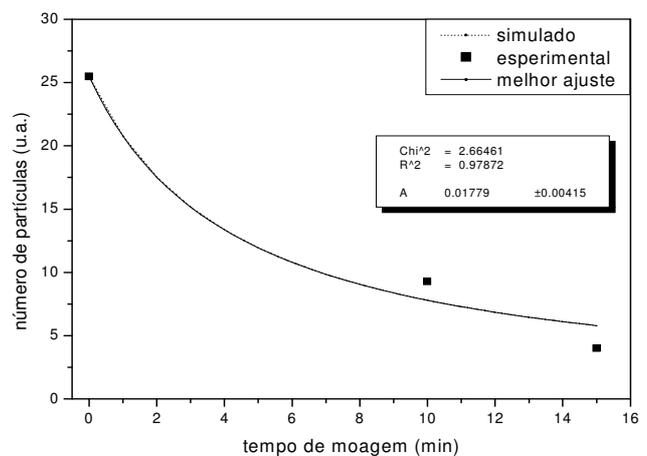
Figura 7.2 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-20Zn a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco; (c) Modelo seis. Aproximação a cilindros circulares.



A



B



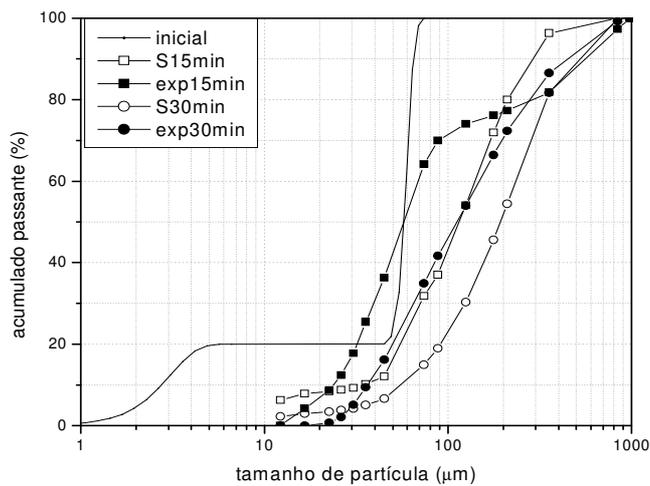
C

Figura 7.3 - Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-20Zn a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco; (c) Modelo seis. Aproximação a cilindros circulares.

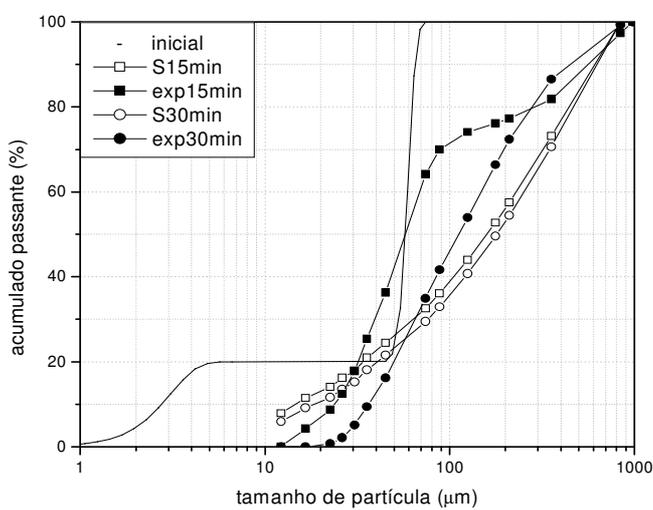
Com exceção do modelo seis, os modelos dois e cinco superestimam os processos de aglomeração. Soma-se a isso, o modelo cinco fornece valores para  $M_0$  simulado muito distinto daqueles obtidos pelo ajuste da função Figura 7.3B. Este comportamento é comum ao modelo cinco e retrata um efeito de gelificação [4, 80] das partículas; ou seja, formação de partículas de granulometria extremamente grosseira, de modo que a solução numérica tende a formar partículas maiores a cada passo de integração do sistema. Como o parâmetro cinético de aglomeração é proporcional ao tamanho das partículas, ele passa a ser pequeno para as partículas pequenas e ordens de grandeza maior para as partículas maiores. Tal fenômeno será observado em outras simulações apresentadas a seguir. O ajuste de parâmetros para o modelo três forneceu resultado igual ao modelo dois, com o parâmetro cinético  $b$  igual a zero. Logo, sua simulação torna-se desnecessária.

As Figuras 7.4 e 7.5 apresentam os resultados obtidos para as simulações do sistema Fe-20Zn, neste caso processado a 250RPM.

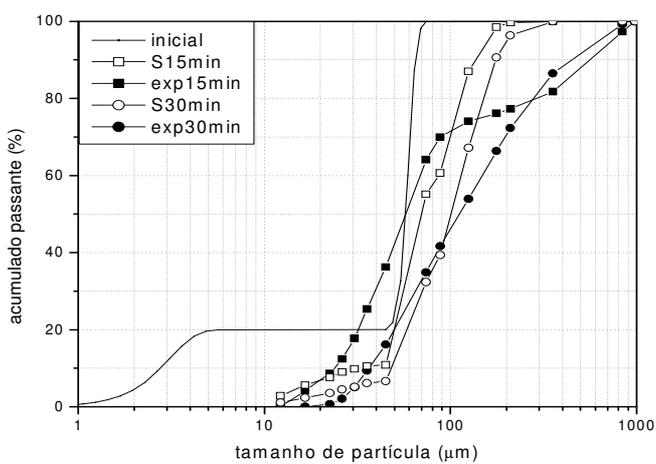
Os resultados são qualitativamente semelhantes ao do sistema anterior: os modelos dois e cinco superestimam a cinética de aglomeração de partículas. Mais uma vez, para o modelo cinco, os valores simulado e previsto pela curva de melhor ajuste do  $M_0$  se diferenciam ao longo do tempo.



A

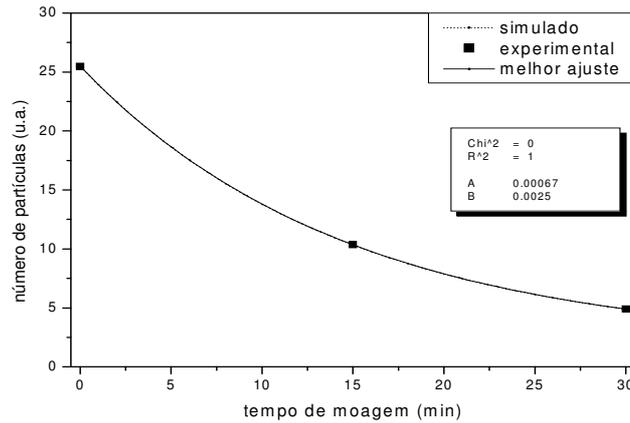


B

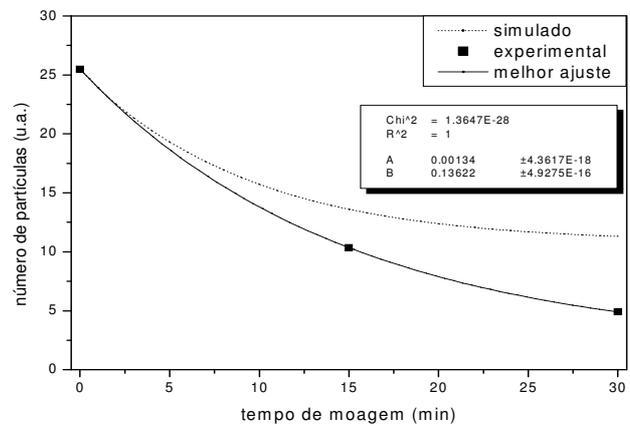


C

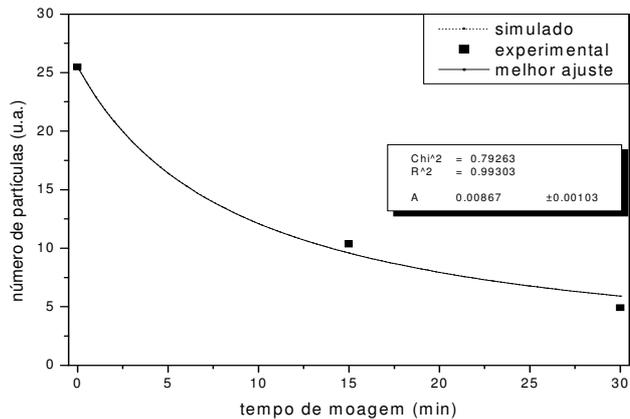
Figura 7.4 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-20Zn a 250 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco; (c) Modelo seis. Aproximação a cilindros circulares.



A



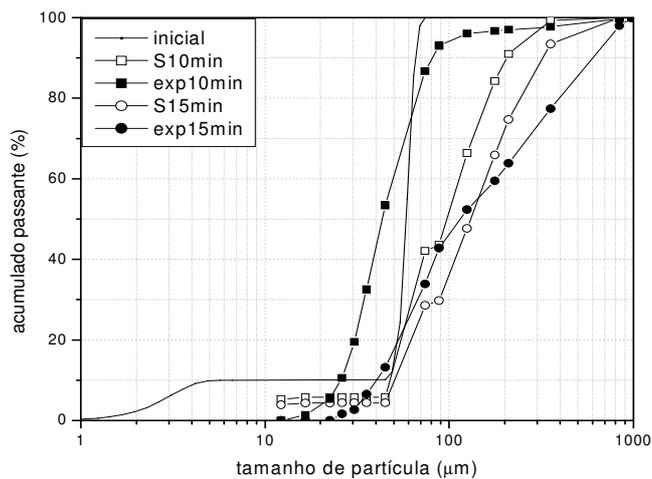
B



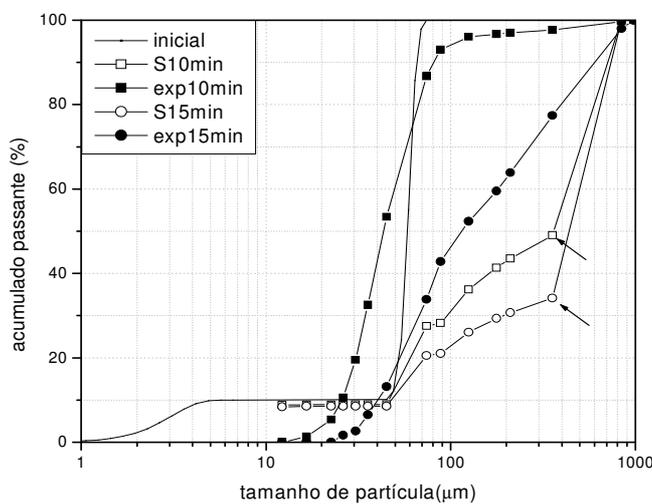
C

Figura 7.5 - Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-20Zn a 250 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco; (c) Modelo seis. Aproximação a cilindros circulares.

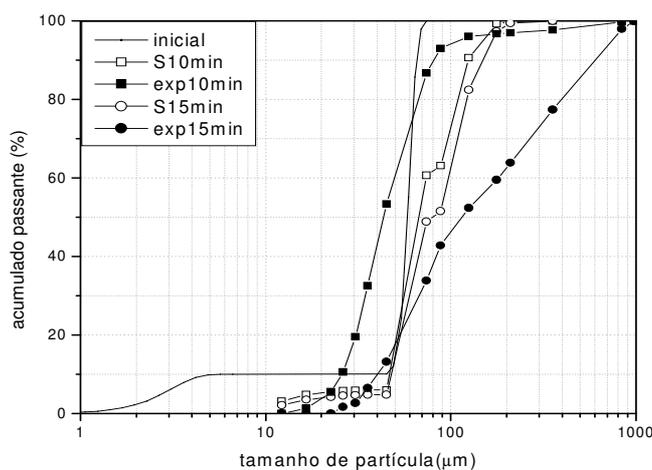
As Figuras 7.6 e 7.7 apresentam os resultados obtidos para as simulações do sistema Fe-10Zn processado a 300RPM.



A

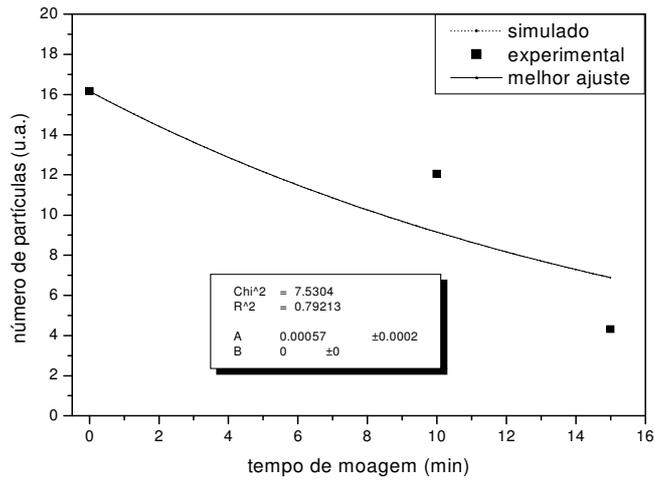


B

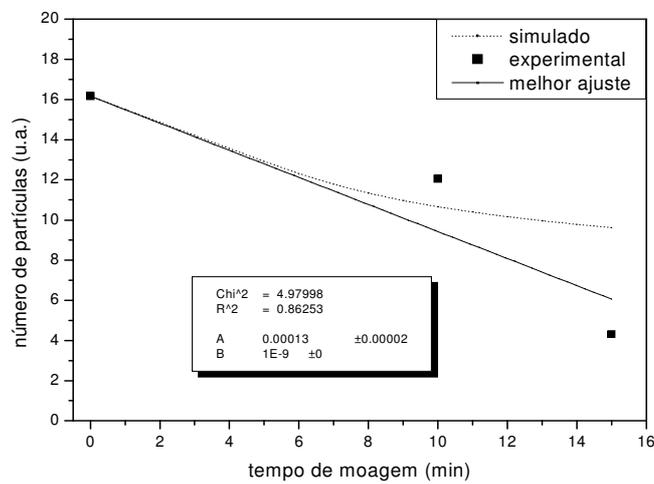


C

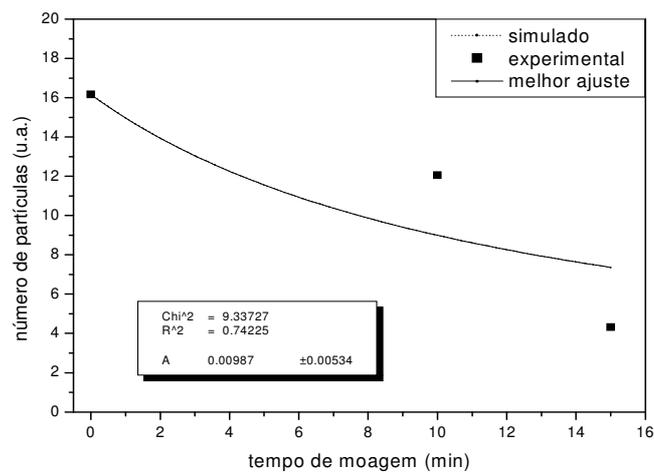
Figura 7.6 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-10Zn a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco; (c) Modelo seis. Aproximação a cilindros circulares.



A



B



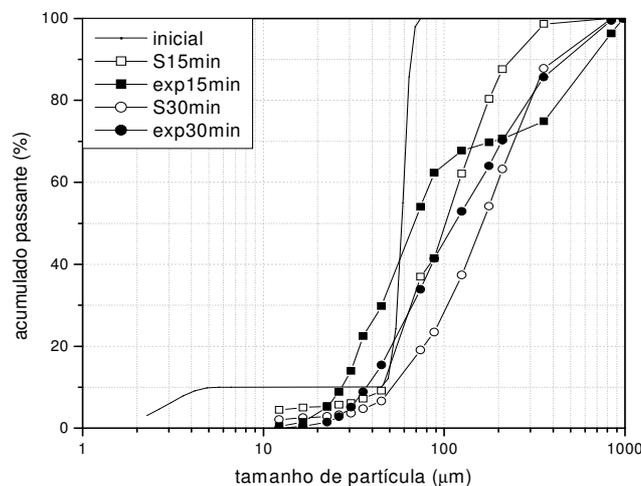
C

Figura 7.7 - Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-10Zn a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco; (c) Modelo seis. Aproximação a cilindros circulares.

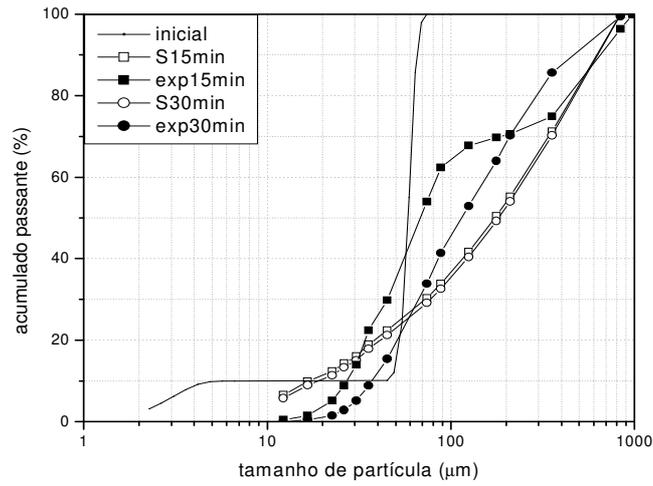
Os resultados simulados da DTP não foram de boa qualidade. Para o modelo cinco, observa-se que a população de partículas de granulometria mais grossa não foi bem representada a partir do fator de conversão aplicado (setas em destaque, Figura 7.6). Para melhor aproximar esta população, um fator de conversão maior, que descreva mais monotamanhos na faixa de interesse, resultaria em melhores resultados. Ainda com relação ao modelo cinco, observa-se que o fim da DTP (faixa de tamanhos menores) é caracterizado por um patamar. Isto é resultado da distribuição bimodal inicial dada por tamanhos de partículas na faixa de 45-74 $\mu\text{m}$  para o Fe e 1-6 $\mu\text{m}$  para o Zn. Este parece ser um perfil comum a todos os modelos empregados, e retrata a dificuldade dos *kernels* na descrição de processos essencialmente aglomerativos a partir de partículas com tamanhos distintos.

Cabe destacar que, para este sistema, os ajustes do modelo aos dados experimentais foram sempre de qualidade inferior aos anteriormente obtidos (Figura 7.7). Como resultado, as diferenças entre as DTP simuladas e experimentais foram ainda maiores.

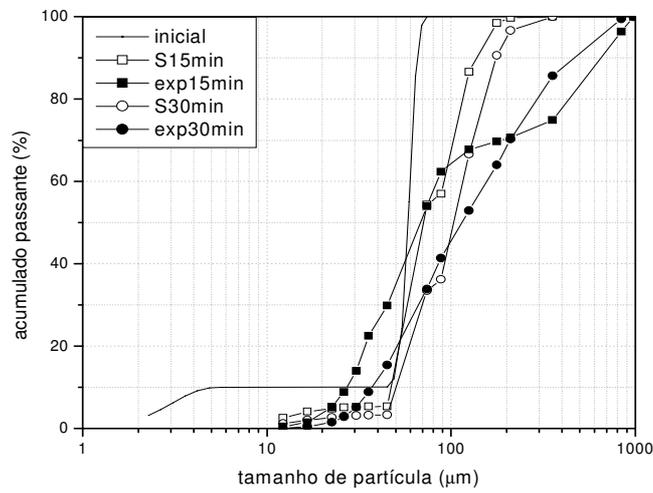
As Figuras 7.8 e 7.9 apresentam os resultados obtidos para as simulações do sistema Fe-10Zn processado a 250RPM. Observa-se um perfil semelhante para os resultados de simulação dos modelos dois e três. Uma razoável reprodutibilidade dos dados experimentais de DTP foi alcançada por esses dois modelos. Muito embora o modelo três apresente cinética de fratura dependente do tamanho de partícula, o baixo valor absoluto obtido para o parâmetro  $b$  acaba por minimizar tal efeito. Os dois modelos apresentaram uma razoável capacidade de reprodução dos dados experimentais no regime de aglomeração.



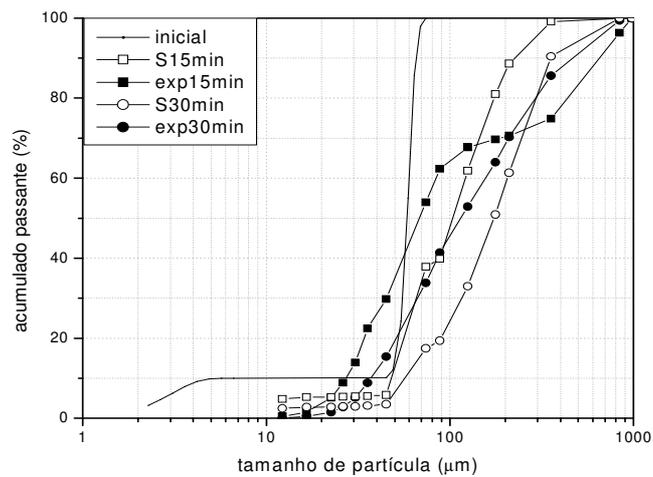
A



B

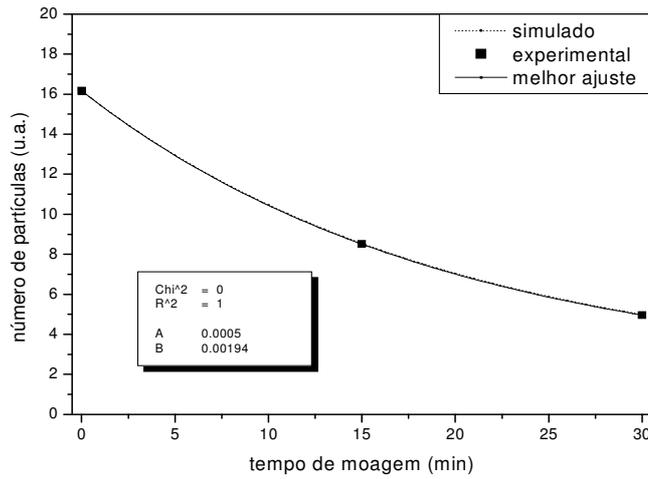


C

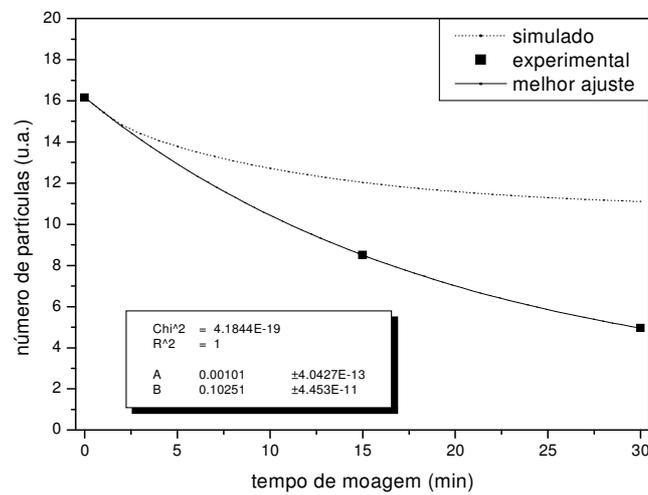


D

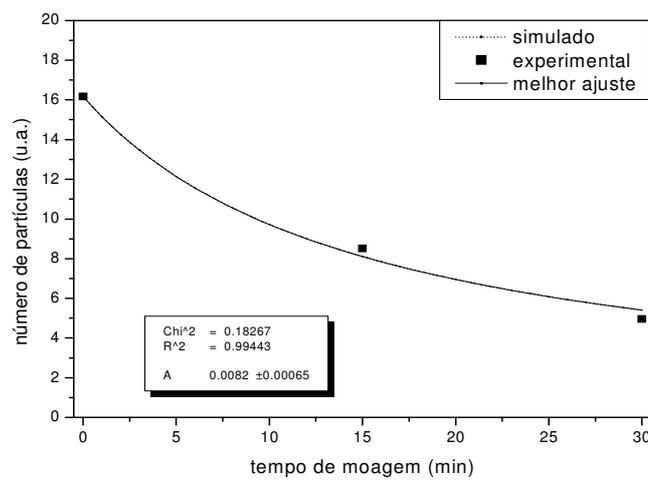
Figura 7.8 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-10Zn a 250 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco; (c) Modelo seis; (d) Modelo três. Aproximação a cilindros circulares.



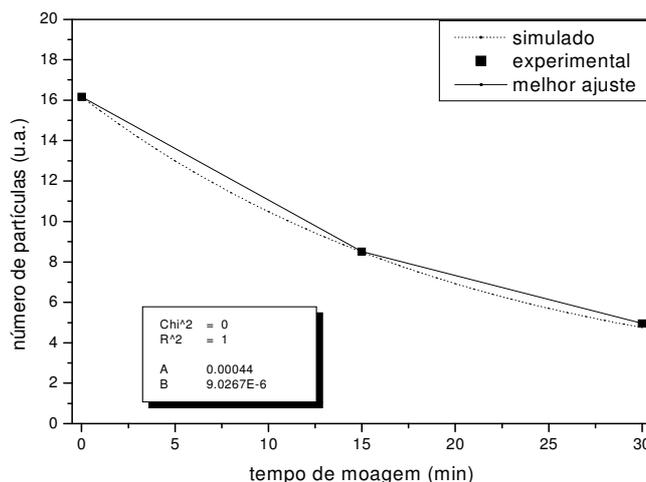
A



B



C



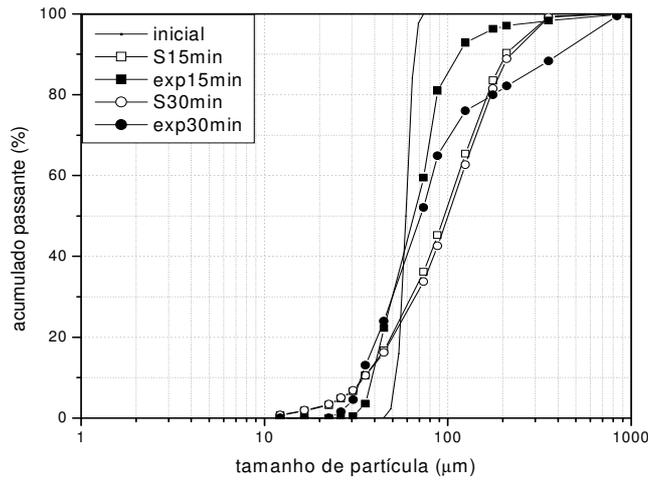
D

Figura 7.9 - Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-10Zn a 250 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco; (c) Modelo seis; (d) Modelo três. Aproximação a cilindros circulares.

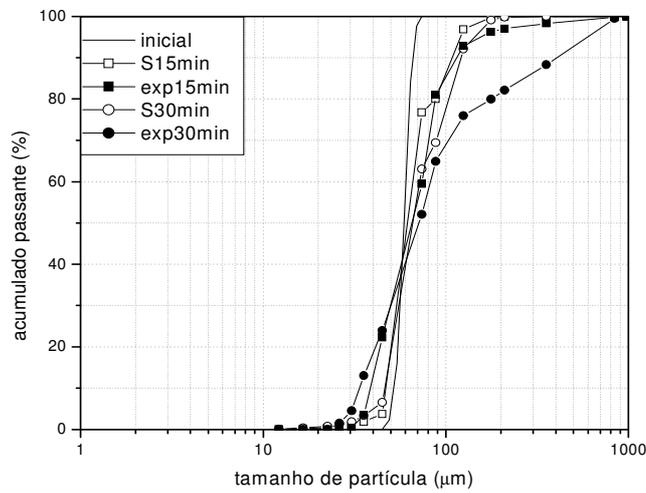
Nota-se mais uma vez o efeito da gelificação pela aplicação do modelo cinco (Figura 7.8B): as DTP para os tempos de 15 e 30 minutos praticamente não se diferenciam. Já o modelo de aglomeração sem fratura (modelo seis) também não descreve com sucesso a evolução da DTP no domínio de aglomeração.

Por fim, as Figuras 7.10 e 7.11 apresentam os resultados obtidos para as simulações do sistema Fe processado a 300RPM. Apesar da pequena aglomeração apresentada por este sistema em comparação aos anteriores, e apesar da separação de domínios, os modelos dois, três e seis não forneceram bons resultados de DTP. Mesmo o modelo dois, que comumente apresenta os melhores resultados.

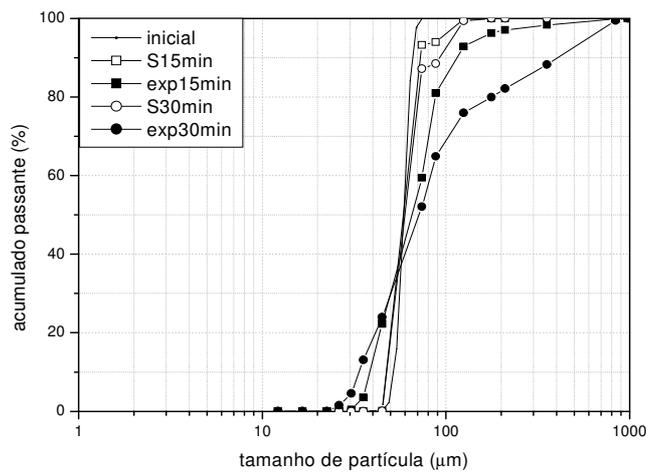
De um modo geral os *kernels* empregados neste estudo não se mostraram capazes de descrever de forma satisfatória os processos de aglomeração que ocorrem nos primeiros minutos da mecanossíntese do sistema dúctil Fe-Zn processado em diferentes condições (composição e frequência de rotação). Especialmente para as frações mais grosseiras, as simulações ora subestimaram, ora superestimaram suas frações mássicas. Para os sistemas contendo Zn, o emprego de DTP iniciais com perfil bimodal parece trazer ainda mais dificuldades aos modelos cinéticos utilizados. Todavia, para algumas condições estudadas, o modelo dois, em especial, apresentou algum sucesso na descrição da evolução da DTP no domínio de aglomeração, fornecendo resultados razoáveis.



A

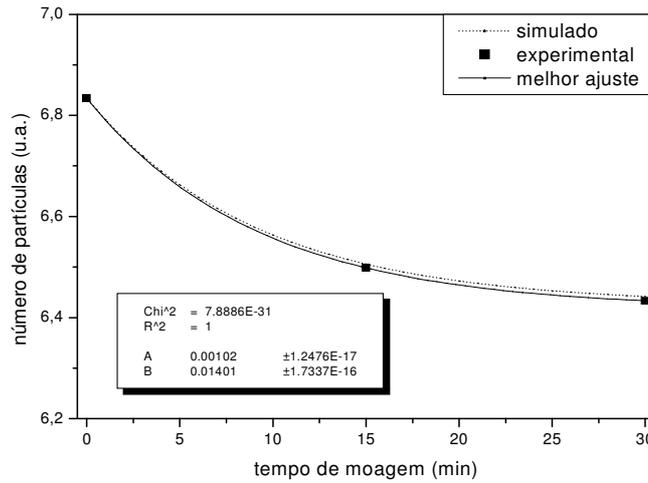


B

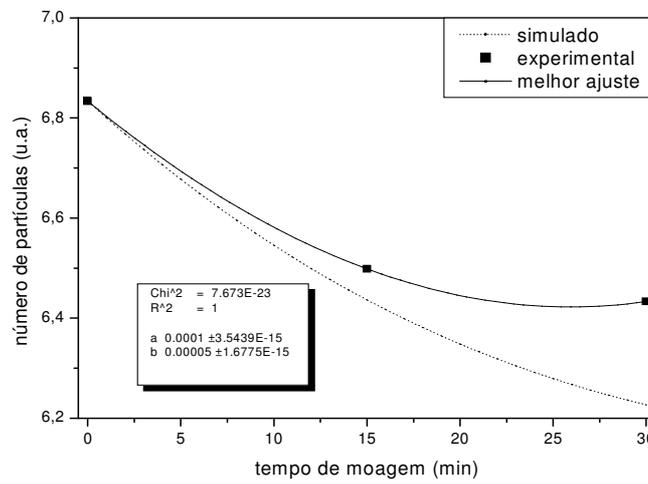


C

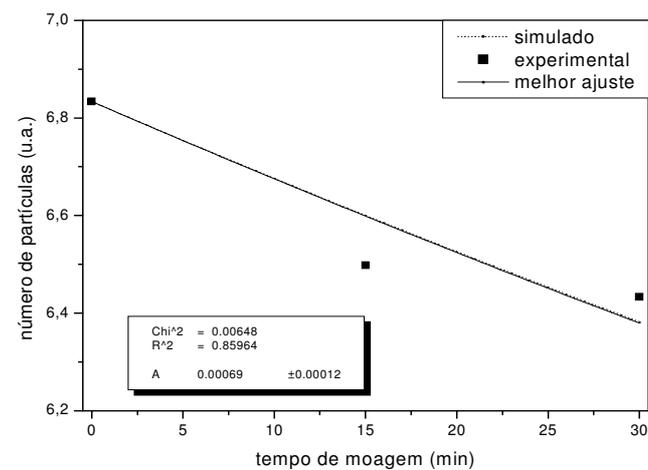
Figura 7.10 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo três; (c) Modelo seis. Aproximação a cilindros circulares.



A



B



C

Figura 7.11 - Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo três; (c) Modelo seis. Aproximação a cilindros circulares.

Muito embora na grande maioria dos casos a modelagem não tenha sido bem sucedida, a análise dos parâmetros cinéticos  $a$  e  $b$  pode ajudar para se inferir alguns aspectos dos efeitos dos parâmetros de processo sobre a cinética de aglomeração, haja vista o ajuste dos parâmetros pelo  $M_0$  ter sido de boa qualidade, excetuando-se o modelo cinco. As Tabelas 7.1 e 7.2 apresentam as tabelas com os valores dos parâmetros cinéticos  $a$  e  $b$  para as diferentes composições e condições de moagem.

Tabela 7.1 - Valores dos parâmetros cinéticos  $a$  e  $b$  obtidos pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos dois e cinco. Regime de aglomeração.

Condição de moagem	Modelo 2		Modelo 5	
	$a$ (Vp.min) <sup>-1</sup>	$b$ (min <sup>-1</sup> )	$a$ (Vp.min) <sup>-1</sup>	$b$ (min <sup>-1</sup> )
Fe 300RPM	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-	-
Fe-10Zn 250RPM	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-1}$
Fe-10Zn 300RPM	$5,7 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	0	$1,3 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-9}$
Fe-20Zn 250RPM	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-1}$
Fe-20Zn 300RPM	$1,1 \cdot 10^{-3} \pm 7 \cdot 10^{-5}$	0	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-1}$

Vp = volume de *cluster*.

Tabela 7.2 - Valores dos parâmetros cinéticos  $a$  e  $b$  obtidos pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos 3 e 6. Regime de aglomeração.

Condição de moagem	Modelo 3		Modelo 6
	$a$ (Vp.min) <sup>-1</sup>	$b$ (Vp.min) <sup>-1</sup>	$a$ (np.min) <sup>-1</sup>
Fe 300RPM	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-4} \pm 1,2 \cdot 10^{-4}$
Fe-10Zn 250RPM	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-3} \pm 6,5 \cdot 10^{-4}$
Fe-10Zn 300RPM	-	-	$9,9 \cdot 10^{-3} \pm 5,3 \cdot 10^{-3}$
Fe-20Zn 250RPM	-	-	$8,67 \cdot 10^{-3} \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$
Fe-20Zn 300RPM	$1,1 \cdot 10^{-3} \pm 7 \cdot 10^{-5}$	0	$1,78 \cdot 10^{-2} \pm 4,2 \cdot 10^{-3}$

np = número de partículas.

Para os modelos dois e cinco, os valores de  $a$  e  $b$  parecem estar correlacionados, pois muito embora os valores do parâmetro  $a$  pareçam ser um pouco maiores para as mecanossínteses a 300 RPM, fica claro também que o crescimento do mesmo é acompanhado de um aumento de  $b$ . No caso da cinética de fratura nula para o Fe-10Zn a

300RPM, o parâmetro  $a$  é comparativamente menor do que para as outras mecanossínteses a 300 RPM. Talvez uma quantidade maior de dados experimentais pudesse separar melhor o ajuste dos parâmetros  $a$  e  $b$ , reduzindo sua correlação. Para o modelo três, o conjunto de dados não permite nenhuma análise.

Para o modelo seis, a inexistência de um parâmetro cinético de fratura de partículas fornece valores condizentes com a lógica do processo: quanto maior o teor de Zn, maior o parâmetro cinético de aglomeração, pois se entende que a maior proximidade do ponto de fusão do material a ser cominuído com as condições de temperatura do processo aumenta sensivelmente os processos de aglomeração e de forjamento a frio; e, quanto maior a frequência de rotação, maior também o parâmetro cinético. Para as condições extremas de processamento (Fe e Fe-20Zn ambos a 300 RPM) a cinética de aglomeração chega a ser 25 vezes maior para o sistema contendo Zn. Ainda, para o Fe a 250 RPM, nem sequer um regime de aglomeração foi observado, naturalmente, para a aproximação a cilindros circulares aplicada.

A Figura 7.12 resume os efeitos dos parâmetros de processo sobre o parâmetro  $a$ . Nela, a abscissa é dada pelo inverso da temperatura de fusão ponderada da liga Fe-Zn, obtida a partir dos pontos de fusão individuais do Zn e do Fe.

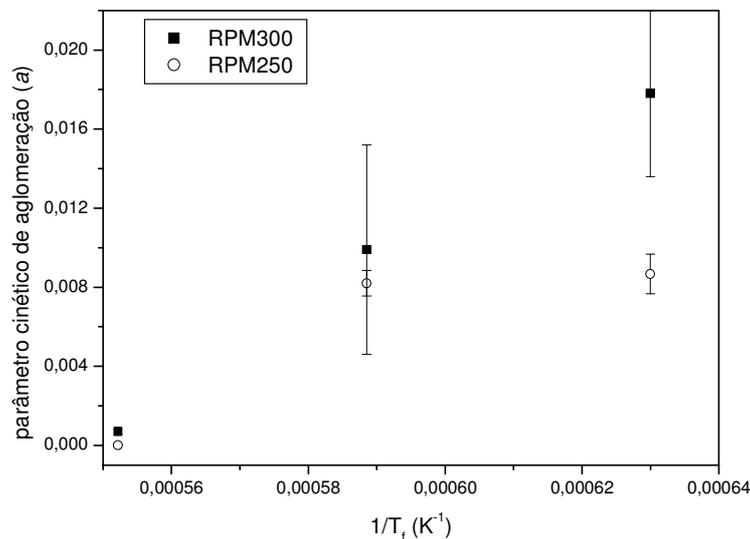
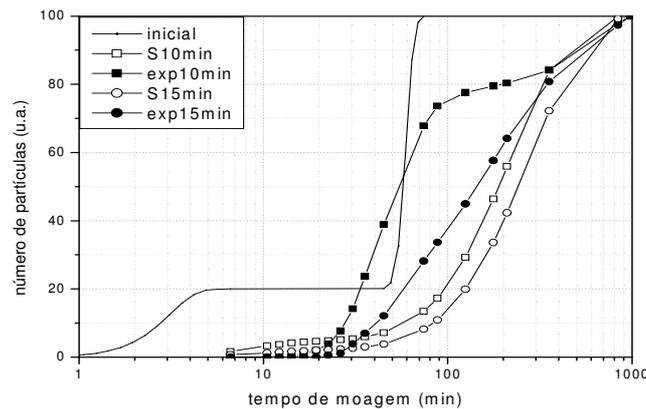


Figura 7.12 – Evolução do parâmetro cinético de aglomeração para o modelo seis em função do inverso da temperatura de fusão ponderada do sistema Fe-Zn. Domínio de aglomeração.

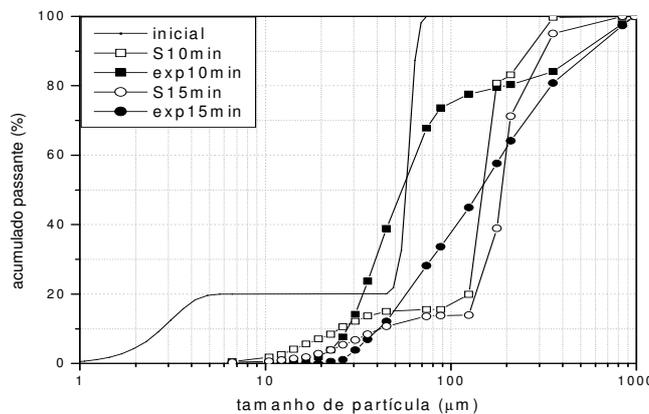
Na faixa de 0-10% em massa de Zn, a cinética de aglomeração é pouco influenciada pela frequência de rotação do moinho. O efeito principal é dado pela composição. Já para a faixa composicional de 10-20% de Zn, a frequência de rotação passa a ser o principal parâmetro para a elevação da cinética de aglomeração.

#### 7.4.1.2 – Aproximação morfológica a cilindros elípticos

Para tentar melhor descrever a DTP na região de domínio dos processos de aglomeração, empregou-se a aproximação a cilindros elípticos com aumento do valor de  $k$  ( $k = 0,80527$ ) para melhor descrever os tamanhos de partículas pequenas, notadamente do pó de Zn. As Figuras 7.13 e 7.14 apresentam os resultados obtidos para as simulações do sistema Fe-20Zn processado a 300RPM.

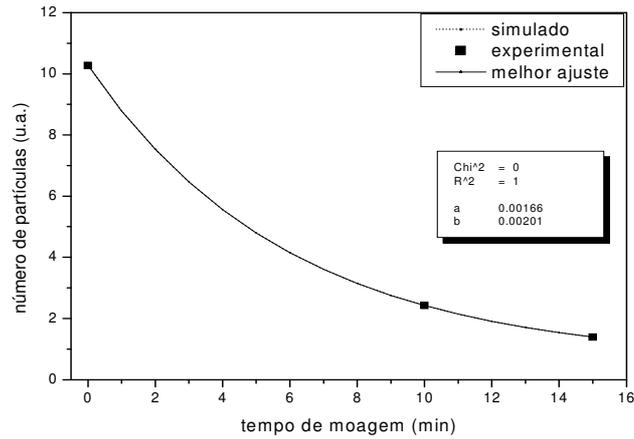


A

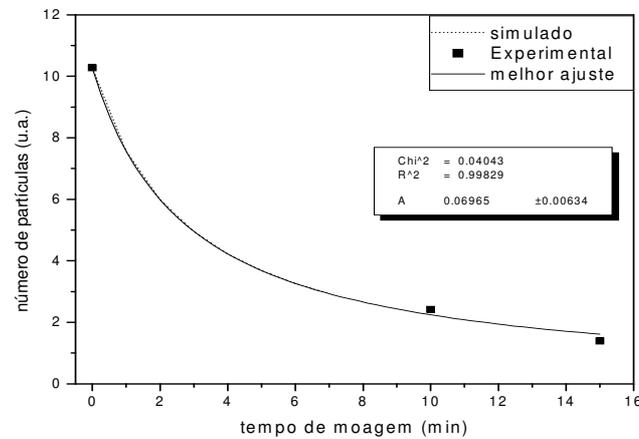


B

Figura 7.13 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-20Zn a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo seis. Aproximação a cilindros elípticos.



A



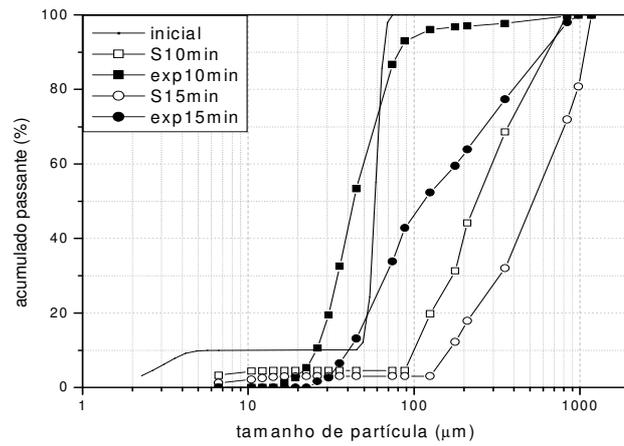
B

Figura 7.14 - Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-20Zn a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo seis. Aproximação a cilindros elípticos.

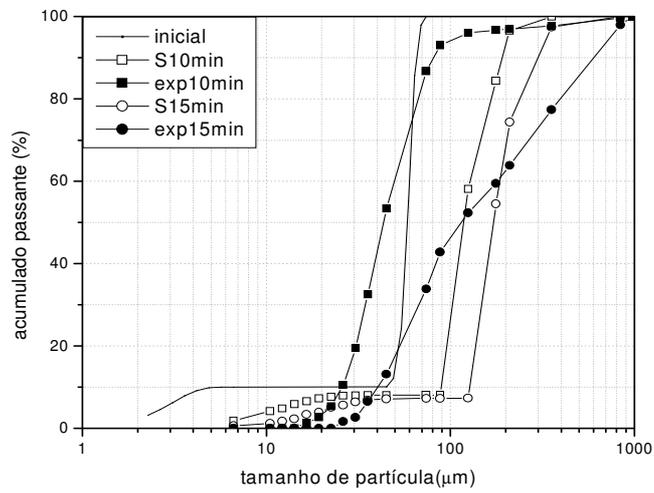
As curvas de DTP mostram que a cinética de aglomeração aumentou em relação ao mesmo sistema simulado para cilindros circulares, e nenhuma melhora foi alcançada.

As curvas de DTP e  $M_0$  para o sistema Fe-20Zn processado a 250 RPM apresentaram um perfil semelhante àsquelas do sistema processado a 300 RPM. Como a utilização da aproximação a cilindros elípticos, somada a uma melhor descrição dos tamanhos de partículas menores (maior  $k$ ), não resultou em uma melhor simulação da DTP do sistema Fe-20Zn (300 RPM), esta mesma abordagem não foi aplicada aos dados experimentais do Fe-20Zn a 250 RPM.

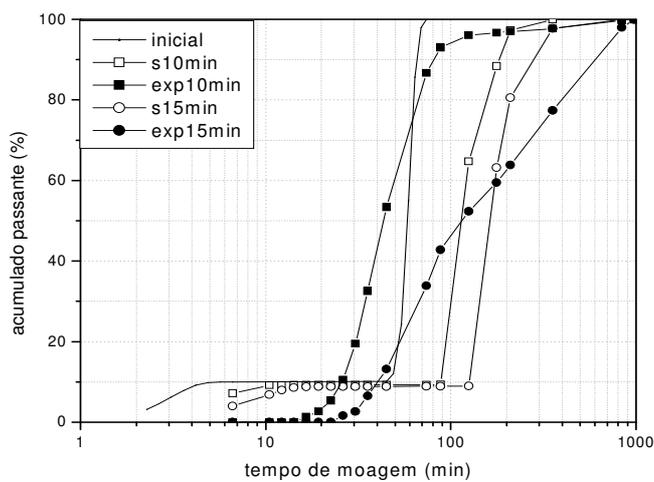
As Figuras 7.15 e 7.16 apresentam os resultados obtidos para as simulações do sistema Fe-10Zn processado a 300RPM.



A

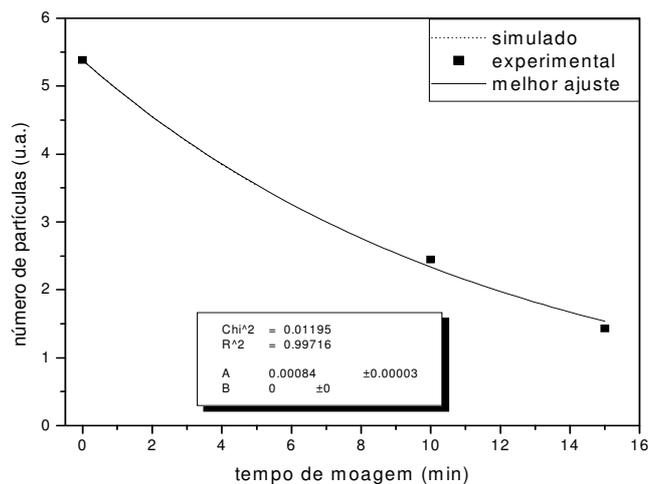


B

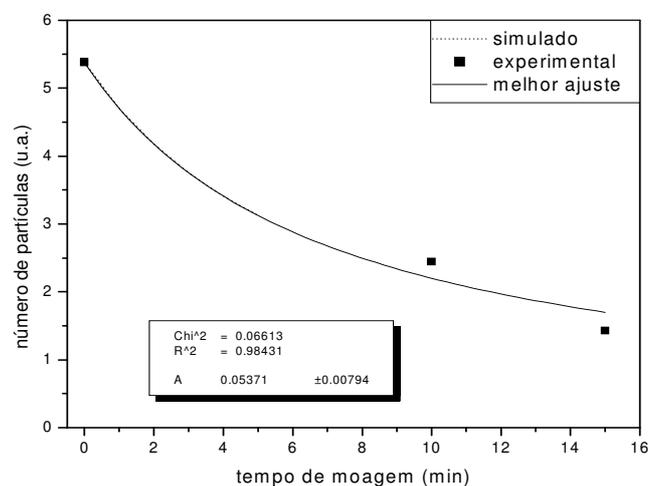


C

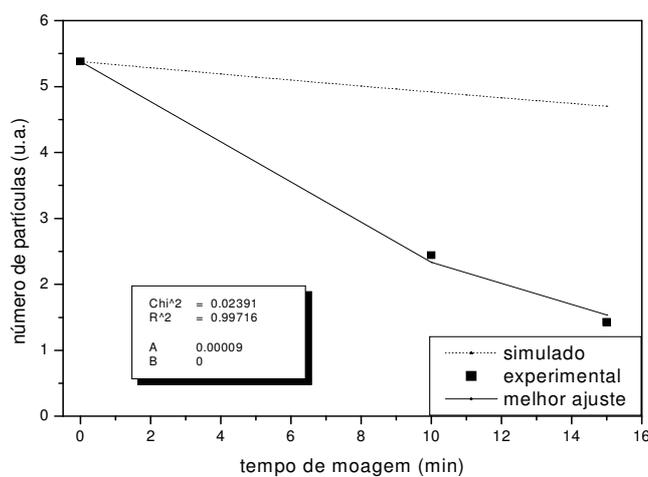
Figura 7.15 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-10Zn a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo seis; (c) Modelo três. Aproximação a cilindros elípticos.



A



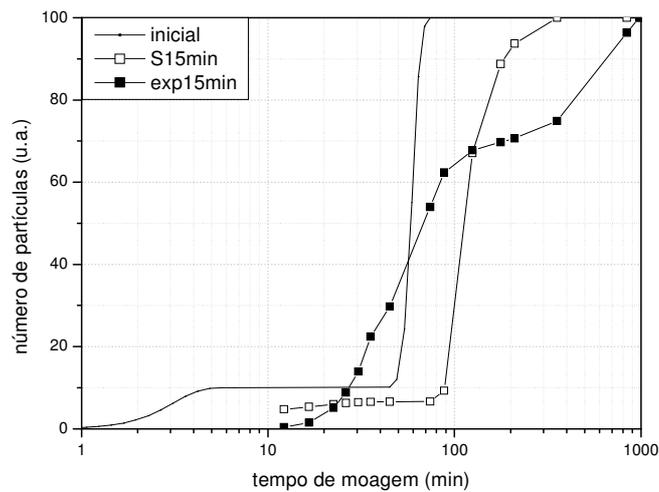
B



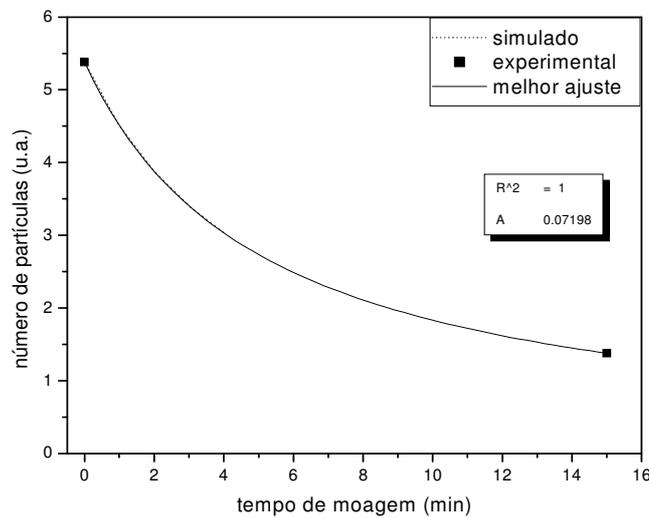
C

Figura 7.16 - Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-10Zn a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo seis; (c) Modelo três. Aproximação a cilindros elípticos.

Os resultados da simulação mais uma vez não foram satisfatórios. Para o modelo dois a cinética de aglomeração foi superestimada. Já para os modelos três e seis a cinética de formação de partículas de granulometria grosseira foi subestimada, enquanto que a aglomeração de partículas mais finas foi superestimada, de modo a perpetuar o perfil bimodal inicial. A Figura 7.17 apresenta os resultados obtidos para as simulações do sistema Fe-10Zn processado a 250RPM.



A



B

Figura 7.17 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP e da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-10Zn a 250 RPM no regime de aglomeração para o modelo seis: (a) DTP; (b)  $M_0$ . Aproximação a cilindros elípticos.

Nota-se que com o emprego de outra aproximação morfológica, no caso de cilindros elípticos, o tempo de aglomeração máxima passa de 30 para 15 minutos. Todavia, a DTP simulada não representou adequadamente os dados experimentais.

Assim como o Fe a 250 RPM, o sistema Fe processado a 300 RPM não mais apresenta um domínio de aglomeração nos instantes iniciais quando aproximado à morfologia de cilindros elípticos.

De um modo geral, a utilização da aproximação morfológica a cilindros elípticos somada a um fator de conversão maior não capacitou os modelos cinéticos a uma melhor descrição dos dados experimentais de DTP da mecanossíntese do sistema Fe-Zn.

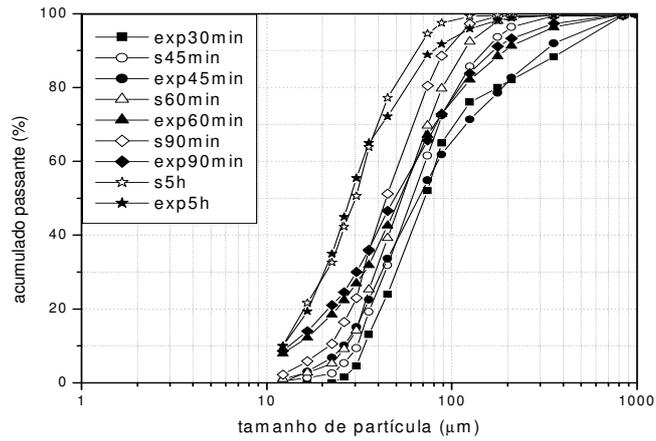
#### 7.4.2 - Regime de Fratura

Tendo em vista que o regime de fratura se caracteriza por uma menor variação da morfologia das partículas, especialmente no que se refere a razão de aspecto (Figura 4.7), a aproximação elíptica foi descartada. Foram testados os modelos um a cinco, empregando-se a aproximação a cilindros circulares, com fator de conversão  $k = 0,40263$ .

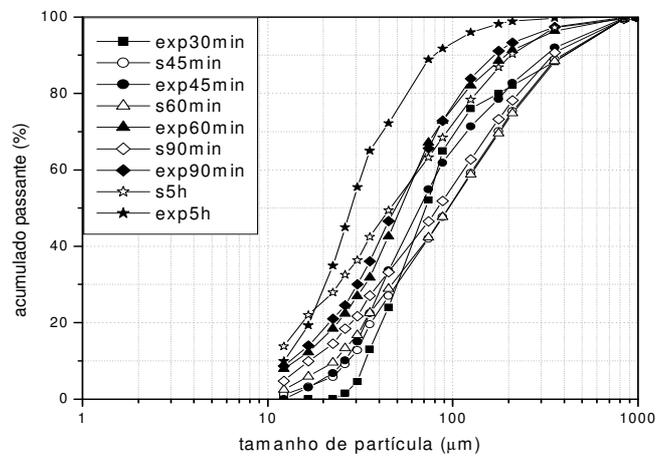
Para o modelo três, muito embora ótimos ajustes dos dados experimentais ( $R^2 \geq 0,90$ ) tenham sido conseguidos, as simulações inevitavelmente forneceram uma redução do  $M_0$  através do tempo – comportamento oposto ao esperado, típico dos processos de aglomeração vistos anteriormente. Sendo assim, as simulações a partir deste modelo foram desprezadas. Para o modelo quatro, obtiveram-se, invariavelmente, valores negativos para ambos os parâmetros.

A seguir, são apresentados os resultados das simulações para os modelos dois e cinco que na grande maioria dos casos ofereceram valores positivos para os parâmetros cinéticos de aglomeração ( $a$ ) e fratura ( $b$ ).

As Figuras 7.18 a 7.22 resumem os resultados das simulações realizadas para os sistemas Fe a 300 RPM, Fe-10Zn e Fe-20Zn a 250 e 300 RPM.



A



B

Figura 7.18 – Comparação Experimental vs Simulado da DTP para o sistema Fe a 300 RPM no regime de fratura: (a) Modelo dois ; (b) Modelo cinco.

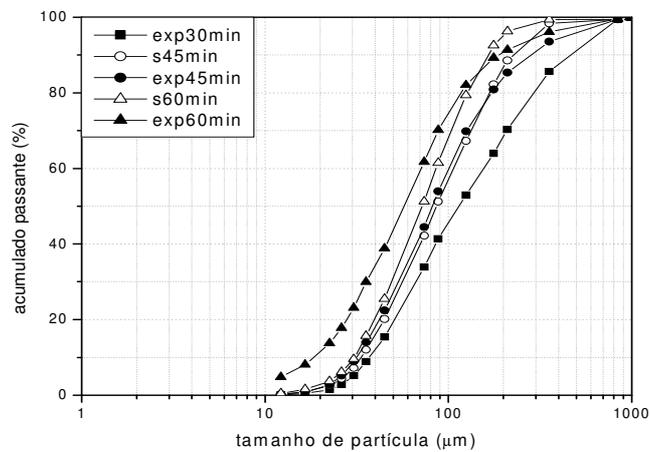


Figura 7.19 – Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-10Zn a 250 RPM no regime de fratura: Modelo dois.

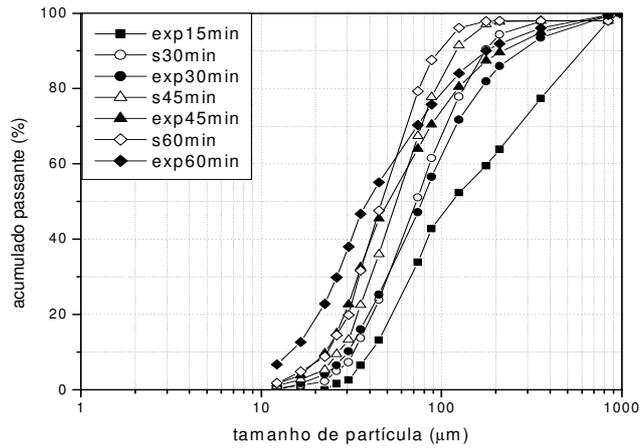
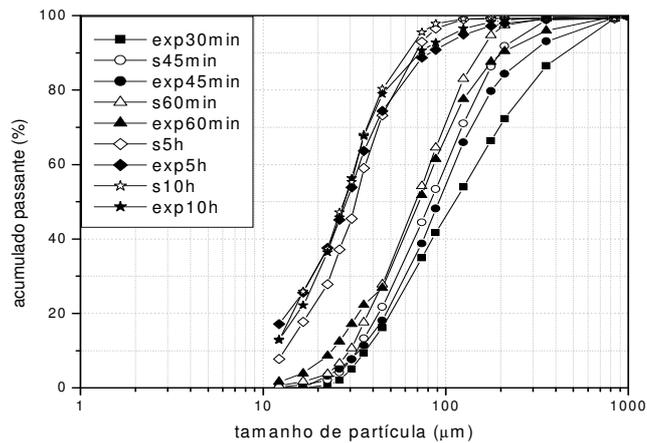
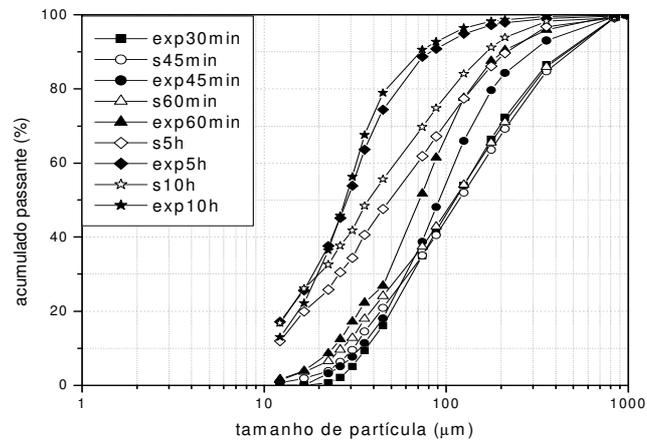


Figura 7.20 – Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-10Zn a 300 RPM no regime de fratura: Modelo dois.

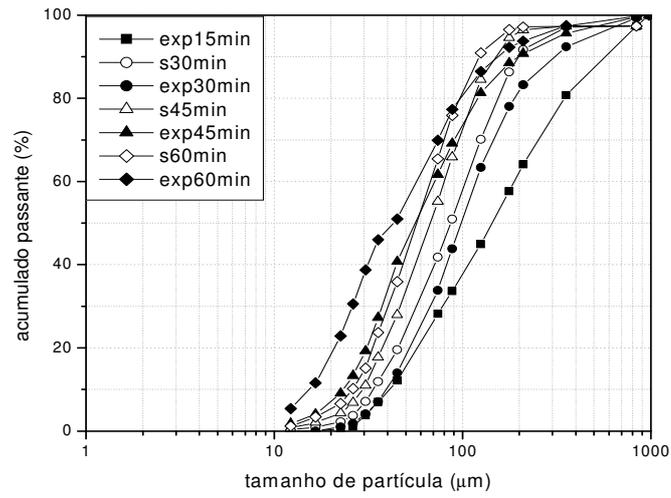


A

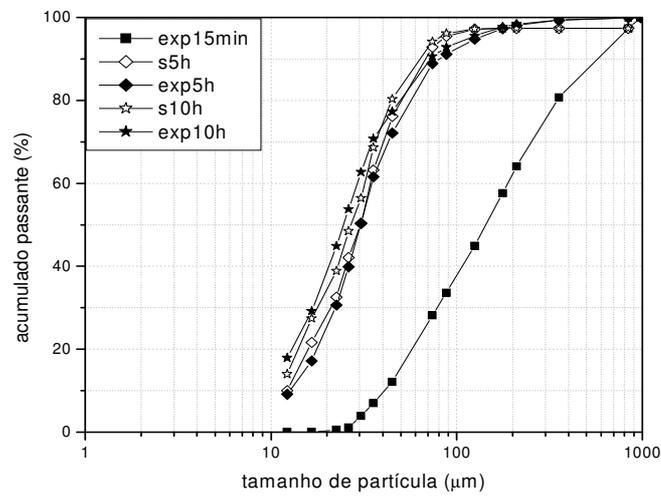


B

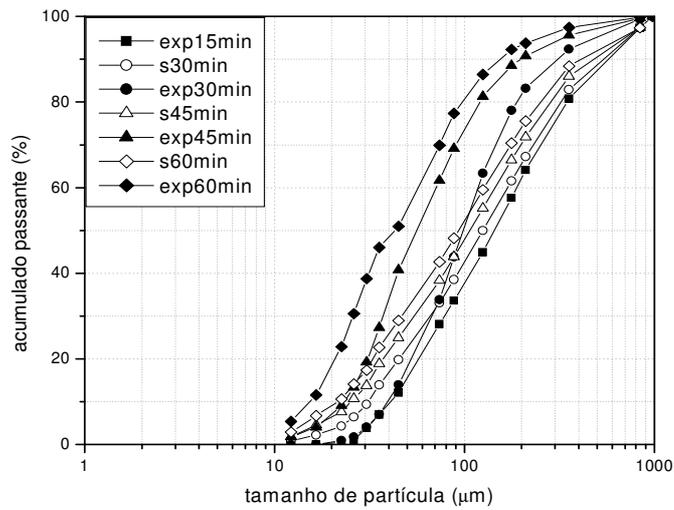
Figura 7.21 – Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-20Zn a 250 RPM no regime de fratura: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco.



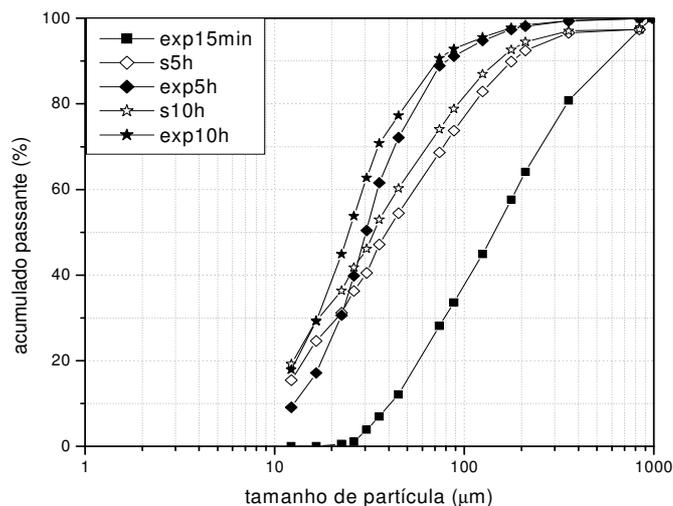
A



B



C

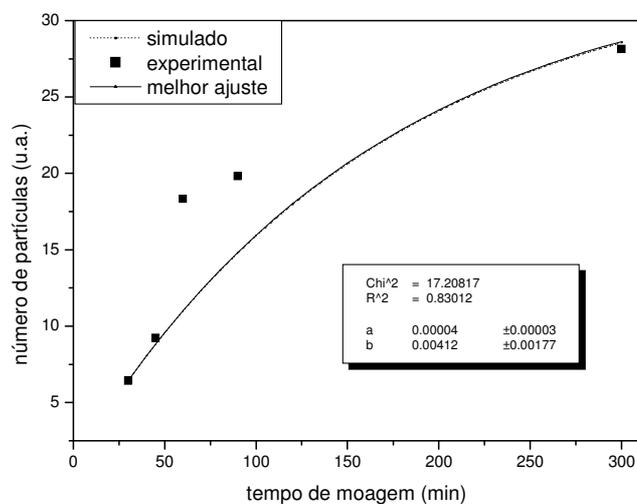


D

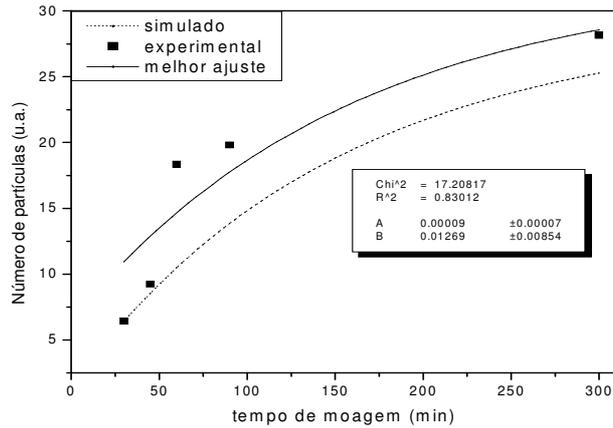
Figura 7.22 – Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Fe-20Zn a 300 RPM no regime de fratura: (a) e (b) Modelo dois; (c) e (d) Modelo cinco.

De um modo geral, o modelo dois apresenta resultados superiores aos do modelo cinco. Em especial para os sistemas Fe e Fe-20Zn (Figura 7.18A, Figura 7.21A e Figura 7.22A e B), o modelo dois descreve muito bem a evolução da DTP. Assim como para o regime de aglomeração, ele é o que melhor descreve a evolução da DTP durante o processo de mecanossíntese.

A seguir são apresentadas as curvas de evolução temporal do  $M_0$  para os modelos dois e cinco (Figuras 7.23 a 7.26).

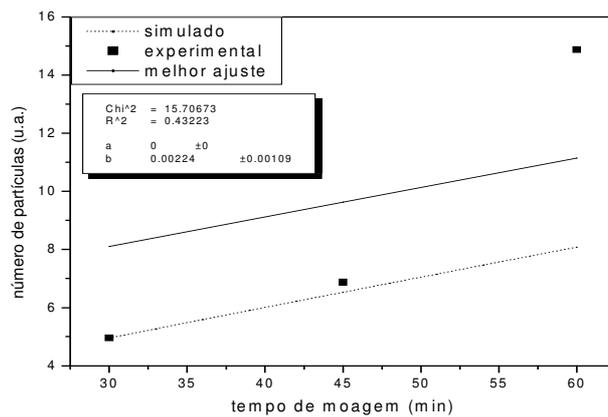


A

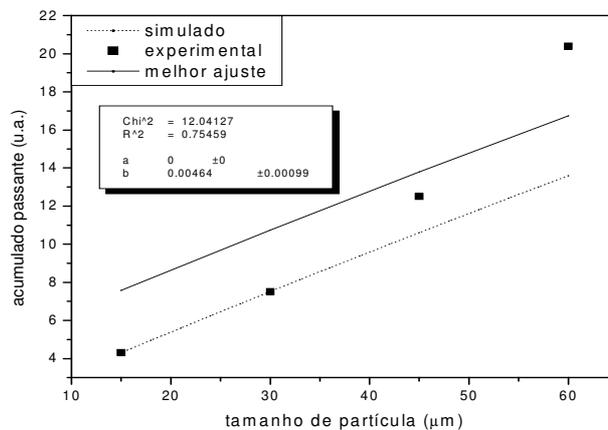


B

Figura 7.23 – Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe a 300 RPM no regime de fratura; (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco.

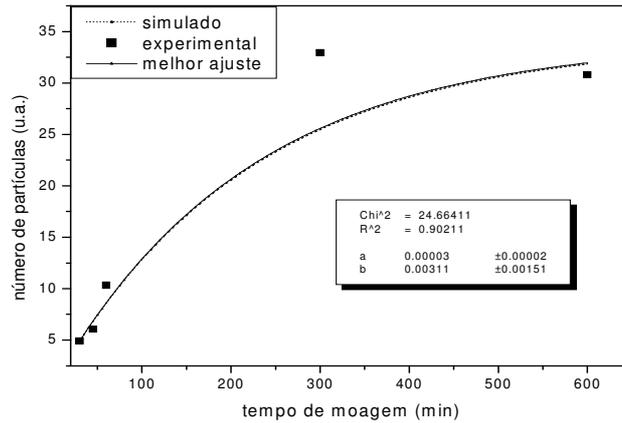


A

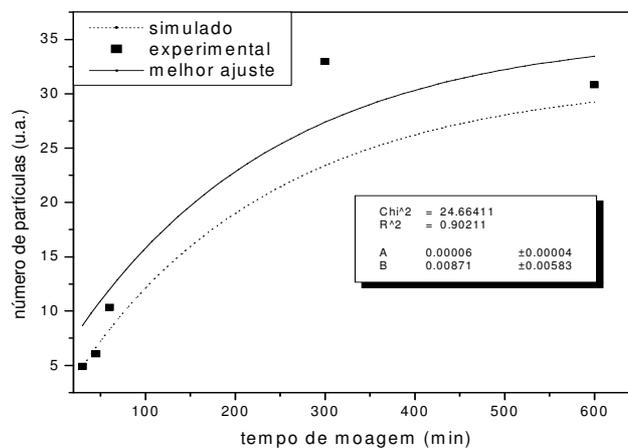


B

Figura 7.24 – Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-10Zn no regime de fratura: (a) a 250 RPM, Modelo dois; (b) a 300 RPM, Modelo dois.



A

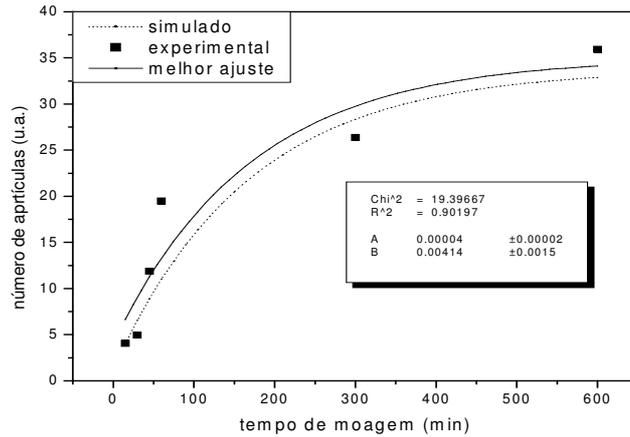


B

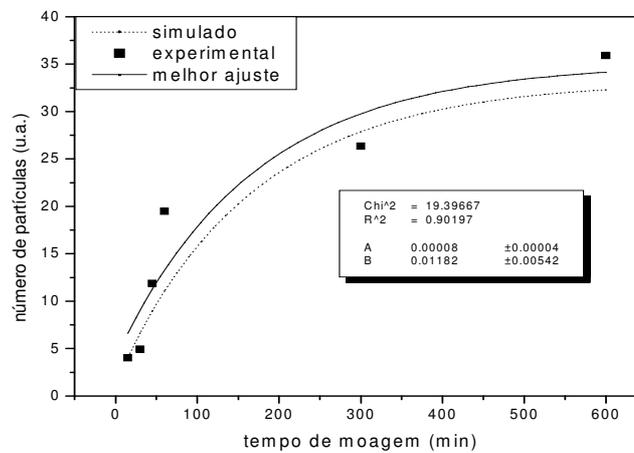
Figura 7.25 – Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-20Zn a 250 RPM no regime de fratura: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco.

De um modo geral, quanto melhor o coeficiente de correlação entre o  $M_0$  simulado e os dados experimentais, maior é a semelhança entre as DTP experimental e simulada. Quando o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos propostos foi ruim (Figura 7.24A e B), as DTP simuladas apresentaram as maiores discrepâncias em relação aos dados experimentais.

Cabe ressaltar que foi tentado o ajuste para o sistema Fe-10Zn a 250 RPM em regime de fratura aplicando-se a aproximação de forma elíptica. Todavia, o ajuste para o modelo dois não forneceu uma melhora substancial ( $R^2=0,56$ ) em relação ao da aproximação a discos finos (Figura 7.24A), sendo, então, descartado para simulação.



A



B

Figura 7.26 – Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Fe-20Zn a 300 RPM no regime de fratura: (a) Modelo dois; (b) Modelo cinco.

Para o modelo cinco, diferentemente do regime de aglomeração, onde a evolução do momento zero simulado é sempre distinta da evolução prevista pelo melhor ajuste, uma maior semelhança entre o  $M_0$  ajustado e o simulado pode ser observada no regime de fratura. Apesar disto, como dito anteriormente, muito embora o modelo cinco consiga com algum sucesso descrever a evolução da DTP através do tempo, o modelo dois continua a fornecer os melhores resultados de simulação. Assim, ao que parece, ao menos para os modelos dois e cinco no regime de fratura, uma avaliação prévia da qualidade do ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético é condição necessária e suficiente para uma predição do sucesso da simulação computacional da DTP pela equação de Smoluchowski.

A seguir, a Tabela 7.3 resume os valores dos parâmetros cinéticos  $a$  e  $b$  obtidos para os modelos dois e cinco. Já a Figura 7.27 resume os efeitos dos parâmetros de processo sobre o parâmetro  $b$ .

Tabela 7.3 - Valores dos parâmetros cinéticos  $a$  e  $b$  obtidos pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos dois e cinco. Regime de fratura.

Condição de moagem	Modelo 2		Modelo 5	
	$a$ (Vp.min) <sup>-1</sup>	$b$ (min <sup>-1</sup> )	$a$ (Vp.min) <sup>-1</sup>	$b$ (min <sup>-1</sup> )
Fe 300RPM	$4.10^{-5} \pm 3.10^{-5}$	$4,12.10^{-3} \pm 1,8.10^{-3}$	$9.10^{-5} \pm 7.10^{-5}$	$1,27.10^{-2} \pm 8,5.10^{-3}$
Fe-10Zn 250RPM	0	$2,24.10^{-3} \pm 1,1.10^{-3}$	-	-
Fe-10Zn 300RPM	0	$4,64.10^{-3} \pm 9,9.10^{-4}$	-	-
Fe-20Zn 250RPM	$3.10^{-5} \pm 2.10^{-5}$	$3,11.10^{-3} \pm 1,5.10^{-3}$	$6.10^{-5} \pm 4.10^{-5}$	$8,71.10^{-3} \pm 5,8.10^{-3}$
Fe-20Zn 300RPM	$4.10^{-5} \pm 2.10^{-5}$	$4,14.10^{-3} \pm 1,5.10^{-3}$	$8.10^{-5} \pm 4.10^{-5}$	$1,18.10^{-2} \pm 5,4.10^{-3}$

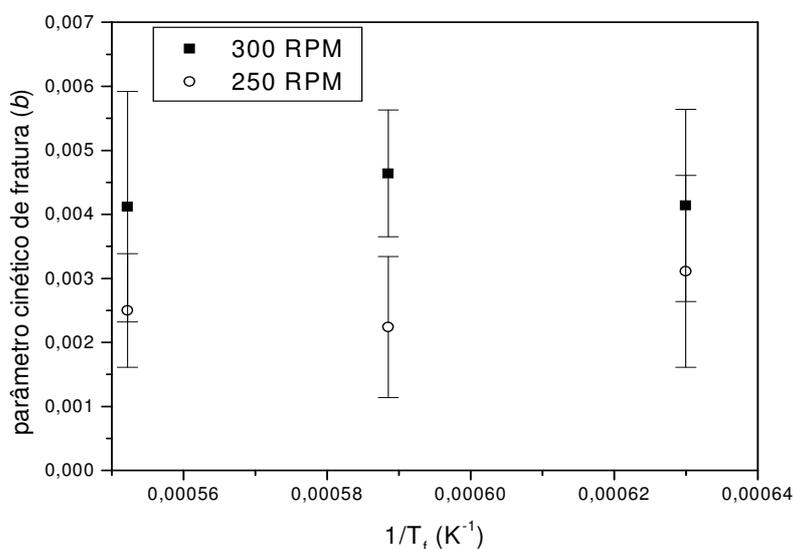


Figura 7.27 - Evolução do parâmetro cinético de fratura para o modelo dois em função da temperatura de fusão ponderada do sistema Fe-Zn. Domínio de fratura.

Observa-se, para o modelo dois, que o parâmetro cinético de fratura  $b$  pouco varia com a composição da liga, sendo de aproximadamente  $4,3.10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para as mecanossínteses conduzidas a 300 RPM. O parâmetro de aglomeração também apresenta comportamento semelhante, excetuando-se, naturalmente, a aplicação do

modelo dois ao sistema Fe-10Zn, quando este se anula. Por outro lado, quando confrontados em relação à frequência de rotação, evidencia-se uma variação de  $b$  em função da mesma. Para todas as composições estudadas, ambos os parâmetros de fratura possuem valores menores para os processamentos a 250 RPM. Logo, para o intervalo de composição estudado, e diferentemente do regime de aglomeração, conclui-se que a frequência de rotação é o fator primordial de alteração da cinética de redução do tamanho de partícula.

No tópico 4.3.3 foi visto que muito embora as evoluções temporais das microdurezas dos sistemas Fe-Zn estudados tenham sido distintas, ao que parece não afetaram sobremaneira a cinética de redução dos tamanhos de partículas, haja vista a adição de 20% em massa de Zn reduzir em aproximadamente 13% a microdureza Knoop final (após 5 horas) do pó obtido -550HK para o Fe puro, contra 480HK para o Fe-20Zn. Desta forma, no que se refere à cinética de fratura das partículas, entende-se que a variação da microdureza com a composição não foi capaz de proporcionar uma distinção entre os sistemas estudados.

## **7.5 – Sistema Zr-Nb**

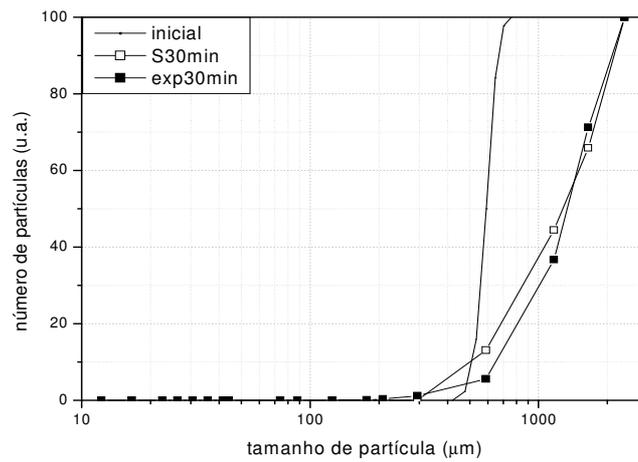
No estudo da simulação da DTP do sistema Zr-(5%at.)Nb, desprezou-se a granulometria das partículas de Nb no cômputo total da DTP inicial. Haja vista a grande diferença entre as granulometrias iniciais do Zr e do Nb e a pouca quantidade de pó de Nb empregada nas moagens, entende-se que tal aproximação pode ser assumida sem maiores comprometimentos.

### **7.5.1 – Regime de Aglomeração**

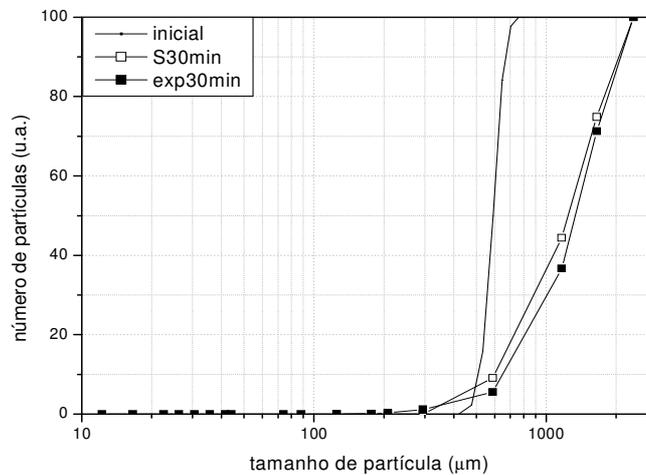
Por se tratar de um sistema com uma DTP inicial de partículas de granulometria grosseira (no caso o Zr), empregou-se um fator de conversão menor,  $k = 0,02013$ , para que o conjunto discretizado de volumes de cluster não gerasse um número muito elevado de equações diferenciais. As Figuras 7.28 e 7.29 apresentam os resultados obtidos para as simulações de DTP e  $M_0$  do sistema Zr-(5%at.)Nb a 300 RPM.

Os resultados mostram ótima correlação entre os dados experimental e simulados. O modelo seis, sem termo de cinética de fratura, mostrou-se ainda um pouco superior ao modelo dois.

A Tabela 7.4 resume os valores dos parâmetros cinéticos  $a$  e  $b$  obtidos para os modelos dois e seis no regime de aglomeração. Nota-se o maior módulo de  $a$  para este sistema em relação ao Fe-Zn.

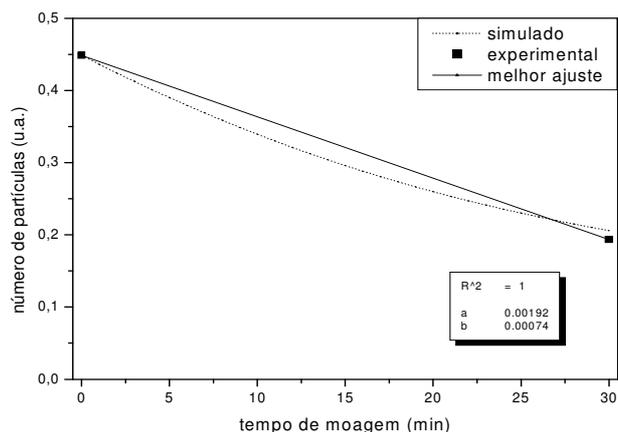


A

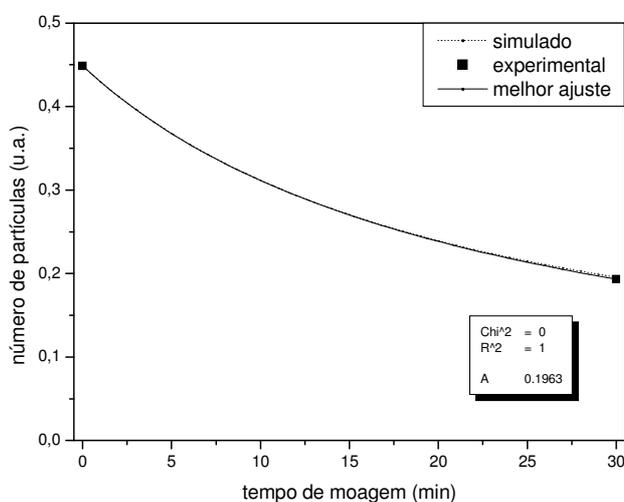


B

Figura 7.28 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP para o sistema Zr-(5%at.)Nb no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo seis.



A



B

Figura 7.29 - Comparação Experimental vs. Simulado da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) através do tempo para o sistema Zr-(5%at.)Nb a 300 RPM no regime de aglomeração: (a) Modelo dois; (b) Modelo seis.

Tabela 7.4 - Valores dos parâmetros cinéticos  $a$  e  $b$  obtidos pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos dois e seis ( $k = 0,04026$ ). Regime de aglomeração.

Condição de moagem	Modelo 2		Modelo 6
	$a$ (Vp.min) <sup>-1</sup>	$b$ (min) <sup>-1</sup>	$a$ (np.min) <sup>-1</sup>
Zr-Nb 300RPM	$1,99 \cdot 10^{-2}$	$3,87 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$

De modo a se tentar compreender o porquê do sucesso da descrição da aglomeração para o sistema Zr-Nb em contrapartida ao pouco sucesso para o sistema Fe-Zn, um levantamento dos valores de D50 foi realizado. A partir dos dados de D50 do

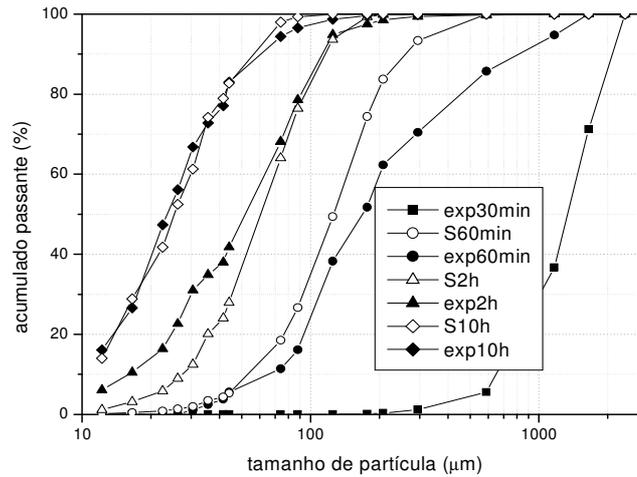
sistema Fe-Zn (Figura 4.4), e com auxílio dos gráficos da Figura 7.28, pode-se traçar um paralelo do nível de aglomeração promovida pela mecanossíntese: enquanto o sistema Zr-Nb vai de  $\sim 590\mu\text{m}$  para  $\sim 1300\mu\text{m}$  (aumento de aproximadamente 2,2 vezes), o Fe-Zn sofre um aumento de aproximadamente 1,2 a 2,5 vezes para o Fe e Fe-20Zn, respectivamente. Logo, a cinética de aglomeração apresentada pelo sistema Z-Nb é da mesma ordem que aquela apresentada para o sistema mais dúctil Fe-Zn e, por isso, não é capaz de explicar o insucesso da modelagem deste último. Outra possibilidade seria a presença de uma DTP bimodal inicial para o Fe-Zn. Todavia, para o sistema Fe puro, o qual não apresenta DTP inicial bimodal, a simulação também não foi muito bem sucedida.

Uma observação mais atenta das curvas experimentais de DTP do sistema Fe-Zn indica, como descrito no capítulo 4, que ao menos para o sistema Fe puro (Figura 4.2A e B), a despeito da formação de partículas maiores, partículas mais finas advindas de processos de fratura já são observadas nos primeiros instantes do processo. Como as soluções das equações 7.3, 7.5, 7.7, 7.9 e 7.11 apresentam uma evolução monotônica do  $M_0$ , uma hipótese é de que o aumento da dispersão das curvas de DTP, não é bem modelado pelos *kernels* empregados.

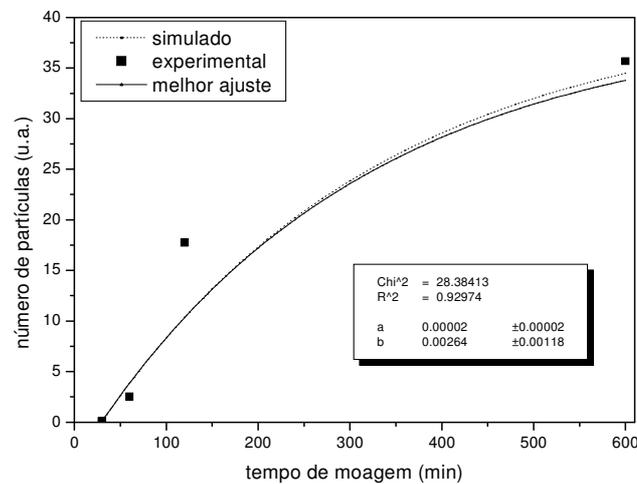
Assim, o insucesso na modelagem da DTP para o domínio de aglomeração do sistema Fe-Zn pode ser explicado por um lado pela DTP inicial bimodal (Fe-20Zn e Fe-10Zn), e, por outro lado, pelo sensível aumento da dispersão das curvas de DTP do sistema Fe puro.

#### 7.5.2 – Regime de Fratura

Para o regime de fratura, aplicou-se exclusivamente o modelo 2 (Figura 7.30). O modelo dois apresenta ótima correlação entre os dados experimentais e o simulado, notadamente para longos tempos de moagem.



A



B

Figura 7.30 - Comparação Experimental vs. Simulado da DTP e da evolução do número de partículas ( $M_0$ ) para o sistema Zr-(5%at.)Nb a 300 RPM no regime de fratura para o modelo dois: (a) DTP; (b)  $M_0$ .

A Tabela 7.5 resume os valores dos parâmetros cinéticos  $a$  e  $b$  obtidos para o modelo dois no regime de fratura. Ao contrário do domínio de aglomeração, onde o parâmetro  $a$  apresenta valores maiores, aqui o parâmetro de fratura do sistema Zr-Nb é comparativamente menor do que os do sistema Fe-Zn. O motivo disto é assunto para o próximo tópico que trata das correlações macroscópicas da mecanossíntese.

Tabela 7.5 - Valores dos parâmetros cinéticos  $a$  e  $b$  obtidos pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos dois ( $k = 0,04026$ ). Regime de fratura.

Condição de moagem	Modelo 2	
	$a$ (Vp.min) <sup>-1</sup>	$b$ (min <sup>-1</sup> )
Zr-Nb 300R PM	$2,0.10^{-5} \pm 2,0.10^{-5}$	$2,64.10^{-3} \pm 1,18.10^{-3}$

## 7.6 – Correlações Macroscópicas

Nos capítulos e tópicos anteriores, viu-se que os parâmetros de processo assumem diferentes níveis de relevância ao longo da mecanossíntese. Uma visão mais geral que permita uma avaliação global de todo o processo, e que desta forma traga para as mesmas bases sistemas distintos como, por exemplo, os sistemas Fe-Zn e Zr-Nb é assunto deste tópico.

Segundo ABDELLAOUI e GAFFET [16], a potência total de choque é o parâmetro de relevância na determinação do tipo de produto final obtido, se amorfo ou (nano)cristalino. Por outro lado, CHATOPADHYAY *et al.* [18] estabelece que a potência efetiva (potência total menos potência elástica), e não a potência total, é o parâmetro determinante da evolução microestrutural das partículas durante a mecanossíntese. Já LE BRUN *et al.* [17] afirma que a evolução cinética da mecanossíntese em moinhos planetários deve ser descrita pelos processos de atrito e desgaste, e não exclusivamente pelos processos de impacto como tratado pelos outros modelos [16, 18]. DALLIMORE e MCCORMICK [81] ao estudar a reação de deslocamento do sistema CuO/Ni concluíram que a cinética da mesma é descrita pela quantidade de energia total dissipada no sistema e não pelos seus componentes normal e tangencial.

Partindo do conjunto de equações (2.3 a 2.14), alguns parâmetros de interesse foram calculados para as três condições de moagem estudadas: Zr-Nb com seis esferas de WC a 300 RPM e Fe-Zn com vinte esferas de aço a 250 e 300 RPM. A Tabela 7.6 a seguir sumariza os valores de potência encontrados para essas condições de moagem.

Tabela 7.6 – Valores de potência total, elástica e efetiva para as moagens dos sistemas Zr-Nb e Fe-Zn.

Colisão	Potência (W)	ZrNb 300 RPM	FeZn 300 RPM	FeZn 250 RPM
Esfera-Parede	Total	61,3	108,3	62,7
	Elástica	47,7	88,0	54,8
	Efetiva	<u>13,6</u>	20,3	7,9
Esfera-Esfera	Total	61,3	108,3	62,7
	Elástica	57,2	91,2	56,8
	Efetiva	4,1	<u>17,1</u>	<u>5,9</u>

A princípio, assume-se que as melhores representações dos eventos de colisão para os sistemas Zr-Nb e Fe-Zn são dadas, respectivamente, por processos de colisão esfera contra a parede e esfera contra esfera. Isto porque, o nível de preenchimento do copos de moagem é bastante diferente, privilegiando para o caso do Fe-Zn as colisões entre esferas.

No item 7.5.1, demonstrou-se, a partir da variação do D50, que o nível de aglomeração sofrida pelo sistema Zr-Nb é semelhante ao do sistema Fe-20Zn processado a 300 RPM. Neste sentido, os valores de potência efetiva parecem estar melhor correlacionados às cinéticas de aglomeração e fratura, e conseqüentemente à evolução da DTP. Para a potência efetiva, os valores relativos aos sistemas Zr-Nb e Fe-Zn 300 RPM são mais próximos.

Os valores de potência unicamente não possibilitam uma análise efetiva dos efeitos, por exemplo, do tipo de material dos corpos de moagem sobre as cinéticas de aglomeração e fratura. Análise dimensional da equação 7.3 (modelo 2) revela que o parâmetro cinético  $b$  é uma medida com unidade de frequência ( $\text{min}^{-1}$ ). Propõe-se, então, a formulação de um número adimensional que retrate as condições de moagem empregadas (RCM, número de esferas, tipo do material das esferas, etc.) a partir dos valores de  $b$  gerados para o regime de fratura (Tabelas 7.3 e 7.5). Para tanto, torna-se necessário estimar o volume de pó envolvido em cada colisão. MAURICE e COURTNEY [9] propuseram uma formulação deste tipo para o moinho SPEX<sup>®</sup>. Aplicando-se os mesmos princípios geométricos, chegou-se a equação 7.14 para a colisão esfera contra a parede:

$$V_{pó} = \frac{16\pi}{3} nR^3 (2R_{copo} - 2R) \frac{\rho_{esfera}}{\rho_{pó} RCM} \frac{1}{[3h(2R_{copo})^2 - 16nR^3]} r_h^2 \quad (7.14),$$

sendo  $n$  o número de esferas e  $h$  a altura do copo de moagem cilíndrico.

A Tabela 7.7 resume os valores encontrados para as diferentes condições de processamento. A Equação 7.15 define o número adimensional  $FEm$  (fator de eficiência de moagem). Quanto maior o valor de  $Em$ , maior a eficiência do procedimento de moagem no que diz respeito a cinética de redução do tamanho de partícula.

Tabela 7.7 - Valores de volume de pó envolvido em cada colisão para as moagens dos sistemas Zr-Nb e Fe-Zn.

Tipo de colisão	Volume de pó por colisão (mm <sup>3</sup> )		
	Zr-(5%at)Nb 300 RPM	Fe-10Zn 300RPM	Fe-10Zn 250RPM
Esfera-parede	0,996	1,618	1,398
Esfera-esfera	0,202	0,295	0,255

$$FEm = \frac{b}{f RCM} \frac{V_{pó}}{V_{pó\_total}} \quad (7.15),$$

onde  $b$  é o parâmetro cinético de fratura,  $f$  é a frequência,  $RCM$  a razão de carga massa,  $V_{pó\_total}$  é o volume total de pó introduzido na moagem.

A Tabela 7.8 resume os valores obtidos para as diferentes condições de moagem. Os valores do parâmetro adimensional  $FEm$  revelam a forte influência da frequência de rotação sobre a cinética de fratura das partículas. Este resultado é esperado, pois a frequência de rotação é uma medida da energia transferida às partículas de pó. O que chama a atenção nos resultados do  $FEm$  é que a moagem do sistema Zr-Nb com esferas de WC forneceu em resultado de eficiência de moagem bem superior ao dos sistemas Fe-Zn.

Tabela 7.8 – Valores de  $FEm$  para as mecanossínteses dos sistemas Fe-Zn e Zr-Nb

Condição de Moagem	$FEm$ ( $10^{-9}$ )
Zr-Nb 300 RPM	3,1
Fe 300 RPM	0,96
Fe-10Zn 250 RPM	0,55
Fe-10Zn 300 RPM	1,1
Fe-20Zn 250 RPM	0,77
Fe-20Zn 300 RPM	0,98

Poderia-se pensar em uma característica de maior fragilidade do material a base de Zr, em relação ao Fe e Fe-Zn. Todavia, os resultados de microdureza apresentados (Figuras 4.8 e 5.17) revelam que o pó de Fe-Zn apresenta maior microdureza ao longo do processo de mecanossíntese. Entende-se, então, que a maior eficiência de cominuição do sistema Zr-Nb pode ser explicada pela maior energia advinda dos impactos entre a esfera de WC e a parede do copo, haja vista que o WC possui densidade muito superior a do aço ( $14,6$  contra  $7,8$   $g/cm^3$ ).

Desta forma, diferentemente do regime de aglomeração onde a potência efetiva parece ser o parâmetro determinante da cinética de evolução da DTP, para o regime de fratura, a energia individual de cada processo de colisão parece determinar a cinética de redução dos tamanhos de partícula.

### 7.7 – Considerações Finais

A divisão do processo de mecanossíntese em dois domínios temporais, um de predomínio da aglomeração de partículas, para tempos iniciais, e outro de fratura, para o tempo restante, é capaz de modelar, com algum sucesso, a evolução da DTP ao longo de todo o processo. Tal separação mostra-se útil mesmo para o sistema sem formação de partículas-compósito, típicas de processos de mecanossíntese multicomponentes.

Para o domínio de aglomeração, os *kernels* estudados não forneceram resultados satisfatórios para o sistema Fe-Zn, com exceção do modelo dois que apresentou os melhores resultados de descrição da DTP, tanto no domínio de aglomeração, quanto no regime de fratura. Para este último o modelo dois forneceu boa correlação entre os dados experimentais e simulados de DTP. Já os modelos um, três e, principalmente, o

modelo quatro apresentaram grande dificuldade de ajuste dos parâmetros cinéticos aos dados experimentais. No caso do modelo um, entende-se que um outro algoritmo de minimização deva ser utilizado.

Ainda com relação ao domínio de aglomeração, a cinética de aglomeração é pouco influenciada pela frequência de rotação do moinho na faixa de 0-10% em massa de Zn. O efeito principal é dado pela composição. Já para a faixa composicional de 10-20% de Zn, a frequência de rotação é o principal parâmetro de aumento da cinética de aglomeração.

Para o domínio de fratura, a composição da liga tem efeito desprezível. Neste regime, a frequência de rotação é novamente o fator primordial de alteração da cinética dos processos de fratura.

Já para o sistema Zr-Nb, os modelos dois e seis apresentaram ótima similaridade com os dados experimentais no regime de aglomeração. Para o regime de fratura manteve-se a mesma tendência: o modelo dois forneceu bons resultados.

Como observado por HARRIS *et al.* [4, 80], o modelo cinco não representa bem os processos de aglomeração, mesmo para o sistema Fe-20Zn, que apresentou as maiores taxas de aglomeração.

A modelagem da DTP da mecanossíntese de materiais dúcteis pela equação de Smoluchowski não é eficaz no caso de distribuições iniciais de tamanhos de partículas de caráter bimodal.

## 8 – CONCLUSÕES

A mecanossíntese foi capaz de estender o limite de solubilização sólida do zinco na estrutura cúbica (ccc) do ferro, dentro da faixa de composição estudada, tornando possível sua aplicação na produção de um pó com microestrutura homogênea. Estes resultados estão de acordo com a previsão termodinâmica do modelo de Miedema. A solubilização sólida do zinco no ferro promoveu um aumento do parâmetro de rede.

As cinéticas de endurecimento e formação de solução sólida mostraram-se temporalmente correlacionadas. A solubilização sólida do zinco no ferro ccc reduziu os valores finais de microdureza do material particulado.

Os resultados de DRX e MET indicam a formação da fase hc  $\epsilon$ -Fe. Isto sugere que sua formação se deve ao efeito de sinergia da redução do tamanho de cristalito (efeito em microescala) e da ação das tensões compressivas e cisalhantes desenvolvidas durante os eventos de colisão (efeito em macroescala), com uma possível contribuição de adições de Zn responsáveis pelo aumento do parâmetro de rede que precede a transformação alotrópica.

Para o sistema Zr-Nb, os resultados de DRX mostram que o Nb induz uma transformação alotrópica parcial do Zr durante a mecanossíntese. Trata-se, a princípio, de uma transformação  $\beta \rightarrow \omega$ , ambas hexagonais. A mecanossíntese do Zr puro não é capaz de promover tal fenômeno.

Observou-se uma transformação de fase do Zr hc para uma estrutura cfc (Fm3m) nas mecanossínteses com elevada contaminação de ferro advindo dos corpos de moagem. A hidrogenação dessas amostras forneceu o mesmo padrão de picos de Bragg deslocados para ângulos menores, evidenciando o aumento do parâmetro de rede para esta fase.

A frequência de rotação e a composição da liga se mostraram como os principais fatores da evolução cinética da microdureza e da redução do tamanho de cristalito do sistema Zr-Nb. Assim como para o sistema Fe-Zn, a incorporação de outro elemento químico fornece um material particulado com microdureza final inferior ao Zr puro.

Para o sistema pseudobinário Zr-Nb-V, a incorporação de Nb na estrutura da fase laves, substituindo parcialmente os átomos de vanádio, conduz à formação das fases de Laves cúbica C15 ( $x \leq 0,20$ ) e hexagonal C14 ( $0,35 \leq x \leq 0,65$ ) de acordo com a

previsão do diagrama de fase. Esta incorporação promove um aumento dos parâmetros de rede para ambas as fases.

A absorção de hidrogênio proporcionou um aumento relativo da razão  $c/a$  da fase C14 em aproximadamente 1,2%, atestando uma ligeira deformação da rede cristalina hexagonal hidrogenada em relação a estrutura original.

A incorporação de nióbio promoveu um aumento da estocagem de H para a fase Laves C15, a qual é melhor absorvedora de hidrogênio do que a fase C14. Já para a fase C14, a incorporação de Nb aumenta a capacidade de armazenamento de hidrogênio pela redução da fração molar da fase hexagonal, pois promove um aumento da fração molar das fases cúbicas Zr(Nb) e Nb.

A mecanossíntese do sistema Zr-Nb-V promoveu uma transformação de fase do sistema fase Laves para uma fase cfc de simetria Fm3m, para todo o intervalo de composição estudado, semelhante ao sistema Zr-Nb contaminado por Fe.

A mecanossíntese do sistema Zr-Nb-V promoveu uma redução da capacidade de estocagem de hidrogênio.

No que tange a modelagem da DTP, a divisão do processo de mecanossíntese em dois domínios temporais, um de predomínio da aglomeração de partículas, para tempos iniciais, e outro de fratura para o tempo restante, é capaz de modelar, com algum sucesso, a evolução da DTP ao longo de todo o processo. O *kernel* número dois ( $a_{r,s} = a(r+s)$  e  $b_{r,s} = b$ ) apresentou os melhores resultados de simulação. A modelagem da DTP da mecanossíntese de materiais dúcteis pela equação de Smoluchowski não é eficaz no caso de distribuições iniciais de tamanhos de partículas de caráter bimodal.

Para o domínio de fratura, a composição da liga apresentou um efeito desprezível. Neste regime, a frequência de rotação é o fator primordial de alteração da cinética dos processos de fratura.

Os resultados de modelagem energética dos sistemas Fe-Zn e Zr-Nb sugerem ser a potência efetiva o parâmetro energético determinante da cinética de evolução da DTP durante o regime de aglomeração. Já para o regime de fratura, a energia individual dos processos de colisão parece determinar a cinética de evolução da DTP.

O estudo da mecanossíntese de ligas metálicas binárias a partir de princípios termodinâmicos (Modelo de Miedema), mecanísticos (dinâmica das colisões) e microestruturais mostrou-se relevante e consistente. A partir dos mesmos, um grau de previsibilidade desejado pôde ser alcançado, senão para todos os sistemas, ao menos

para aquele termodinamicamente favorecido – com entalpia de formação positiva, caso do Fe-Zn.

No que tange as correlações macroscópicas e microscópicas, tendo em consideração que a frequência de rotação do moinho nada mais é que uma medida da dose de energia aplicada às partículas de pó durante a mecanossíntese, alguns resultados merecem destaque:

1. A evolução da microdureza durante a mecanossíntese foi descrita com sucesso por uma equação logística. Observou-se, tanto para o sistema Fe-Zn quanto para o Zr-Nb, que a frequência de rotação do moinho não influencia na evolução da microdureza, ao menos para a faixa energética estudada. De fato, a composição da liga demonstrou ser o principal parâmetro de evolução da microdureza para ambos os sistemas;
2. Da mesma forma, a evolução do parâmetro de rede como medida da cinética de solubilização sólida do Zn no Fe não é influenciada pela frequência de rotação do moinho, sendo também descrita com sucesso por uma equação logística. Mostrou-se que as cinéticas de endurecimento e solubilização sólida são correlacionadas temporalmente;
3. Por outro lado, verificou-se que a cinética de redução do tamanho de cristalito é fortemente influenciada pela frequência de rotação do moinho, como pôde ser visto para o sistema Zr-Nb. Aqui a composição também se mostrou um parâmetro importante.
4. Da mesma forma, a cinética de fratura das partículas no domínio de fratura mostrou-se fortemente influenciada pela ação da frequência de rotação do moinho para o sistema Fe-Zn. Neste período da mecanossíntese, a composição da liga não se mostrou influente na cinética do processo.

Neste sentido, pôde-se comprovar que um mesmo parâmetro de processo como a frequência de rotação influencia de maneira distinta os diferentes níveis da matéria durante a mecanossíntese.

Com relação aos aspectos macroscópicos da mecanossíntese, os resultados dos sistemas Fe-Zn e Zr-Nb sugerem ser a potência efetiva o parâmetro energético determinante da cinética de evolução da DTP durante o regime de aglomeração. Já para o regime de fratura, a energia individual dos processos de colisão parece determinar a cinética de evolução da DTP.

## 9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

[1] AUSTIN, L.G., KLIMPEL, R.R., LUCKIE, P.T., *Process Engineering of Size Reduction*. 2 ed. New York, AIME, 1984.

[2] NAPIER-MUNN, T.J., MORREL, S., MORRISON, R.D., KOJOVIC, T., *Mineral Comminution Circuits: their operation and optimization*. 1 ed. Queensland, The University of Queensland, 1996.

[3] HOGG, R., “Breakage mechanisms and mill performance in ultrafine grinding”, *Powder Technology*, v. 105, pp. 135-140, 1999.

[4] HARRIS, J.R., WATTIS, J.A.D., WOOD, J.V., “A Comparison of Different Models for Mechanical Alloying”, *Acta Materialia*, v. 49, pp. 3991-4003, 2001.

[5] AIKIN, B.J.M., COURTNEY, T.H., “Modeling of particle size evolution during mechanical milling”, *Metallurgical Transactions A*, v. 24, pp. 2465-2471, 1993.

[6] SURYANARAYANA, C., “Mechanical Alloying of Materials”, *Progress in Materials Science*, v. 46, pp. 1-184, 2001.

[7] BENJAMIN, J.S., “Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying”, *Metallurgical Transactions*, v. 1, pp. 2943-2951, 1970.

[8] BENJAMIN, J.S., VOLIN, T.E., “The Mechanism of Mechanical Alloying”, *Metallurgical Transactions*, v. 5, pp. 1929-1931, 1974.

[9] MAURICE, D.R., COURTNEY, T.H., “The Physics of Mechanical Alloying: A First Report”, *Metallurgical Transactions A*, v. 21A, pp. 289-303, 1990.

[10] MAURICE, D.R., COURTNEY, T.H., “Modeling of Mechanical Alloying: Part I. Deformation, Coalescence and Fragmentation Mechanisms”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 25A, pp. 147-158, 1994.

- 
- [11] MAURICE, D.R., COURTNEY, T.H., “Modeling of Mechanical Alloying: Part II. Development of Computational Modeling Programs”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 26A, pp. 2431-2435, 1995.
- [12] MAURICE, D.R., COURTNEY, T.H., “Modeling of Mechanical Alloying: Part III. Applications of computational Programs”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 26A, pp. 2437-2444, 1995.
- [13] DAVIS, R.M., MCDERMOTT, B., KOCH, C.C., “Mechanical Alloying of Brittle Materials”, *Metallurgical Transactions A*, v. 19A, pp. 2867-2874, 1988.
- [14] SCHAFFER, G.B., MCCORMICK, P.G., “On the Kinetics of Mechanical Alloying”, *Metallurgical Transactions A*, v. 23A, pp. 1285-1290, 1992.
- [15] GAFFET, E., “Planetary ball-milling: an experimental parameter phase diagram”, *Materials Science and Engineering A*, v. 132, pp. 181-193, 1991.
- [16] ABDELLAOUI, M., GAFFET, E., “The Physics of Mechanical Alloying in a Planetary Ball Mill: Mathematical Treatment”, *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 43, n. 3, pp. 1087-1098, 1995.
- [17] LE BRUN, P., FROYEN, L., DELAEY, L., “The Modelling of the Mechanical Alloying Process in a Planetary Ball Mill: Comparison Between Theory and *in-situ* Observations”, *Materials Science and Engineering A*, v. 161, pp. 75-82, 1993.
- [18] CHATTOPADHYAY, P.P., MANNA, I., TALAPATRA, S. *et al*, “A Mathematical Analysis of Milling Mechanics in a Planetary Ball Mill”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 68, pp. 85-94, 2001.
- [19] GAFFET, E., ABDELLAOUI, M, MALHOUROUX-GAFFET, N., “Formation of nanostructured materials induced by mechanical processing”, *Materials Transaction, JIM*, v. 36, n. 2, pp. 198-209, 1995.

---

[20] TIMOSHENKO, S.P., GOODIER, J.N., *Theory of Elasticity*. 3 ed. New York, McGraw-Hill, 1970.

[21] FECHT, H.J., “Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition”, *Nanostructured Materials*, v. 1, pp. 125-130, 1992.

[22] KOCH, C.C., “Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities”, *NanoStructured Materials*, v. 9, pp. 13-22, 1997.

[23] ECKERT, J., HOLZER, J.C., KILL, C.E., et al., *Journal of Materials Research*, v. 7, pp. 1751-1754, 1992.

[24] KOCH, C.C., “Mechanical Milling and Alloying”, *Materials Science and Technology – Processing of Metals and Alloys*, v. 15, pp. 193-245, 1991.

[25] DE BOER, F.R., BOOM, R., Miedema, A.R. *et al*, *Cohesion in Metals (Transition Metal Alloys)*, *Cohesion and Structure*. 1 ed. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1988.

[26] BAKKER, H., “Enthalpies in Alloys: Miedemas’ Semi-Empirical Model”, *Materials Science Foundations*, v. 1, pp. 1-62, 1998.

[27] WEEBER, A.W., BAKKER, H., “Amorphization by ball milling. A review”, *Physica B*, v. 153, pp. 93-135, 1988.

[28] MODDER, I.W., KUIN, M.J., BAKKER, H., “Estimates of the formation enthalpies of point defects in intermetallic compounds with the C15 structure and comparison with experiments”, *Intermetallics*, v. 6, pp. 537-546, 1998.

[29] BABANOV, Y.U.A., SCHVETSOV, V.R., SIDORENKO, A.F., “Atomic structure of binary amorphous alloys by combined EXAFS and X-ray scattering”, *Physica B*, v. 208-209, pp. 375-376, 1995.

---

[30] LIN, C.K., LEE, P.Y., YANG, J.L., TUNG, C.Y., CHENG, N.F., HWU, Y.K., “EXAFS studies of amorphous Fe<sub>50</sub>Ta<sub>50</sub> powders during mechanical alloying”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 232-234, pp. 520-525, 1998.

[31] GERASIMOV, K.B., MYTNICHENKO, S.V., PAVLOV, S.V. *et al*, “Structural study of mechanically alloyed Cu<sub>30</sub>Cr<sub>70</sub> by anomalous X-ray diffraction and EXAFS-spectroscopy”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 252, pp. 179-183, 1997.

[32] GAFFET, E., TACHIKART, M., ELKEDIM, O. *et al*, “Nanostructural materials formation by mechanical alloying: Morphologic analysis based on transmission and scanning electron microscopic observations”, *Materials Characterization*, v. 36, pp. 185-190, 1996.

[33] WIPF, *Hydrogen in Metals III: Properties and Applications*. Topics in Applied Physics v. 75. 1 ed. Berlin, Springer-Verlag, 1997.

[34] BARNES, R.G., *Hydrogen Storage Energy*. 2 ed. New York, Ashgate Publishing Company, 1988.

[35] FUKAI, Y., *The Metal-Hydrogen System*. Springer Series in Materials Science v. 21. 2 ed. Tokyo, Springer-Verlag, 1993.

[36] BUGAEV, V.N., GAVRILJUK, V.G., PETROV, Y., *et al*, “Mechanism of hydrogen-induced phase transformations in metals and alloys”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 22, pp. 213-218, 1997.

[37] DOS SANTOS, D.S., BOUODINA, M., FRUCHART, D., “Structural and thermodynamic properties of the pseudo-binary TiCr<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub> compounds with 0<x<1.2”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 340, pp. 101-107, 2002.

[38] JAYALAKSHMI, S., KIM, K.B., FLEURY, E., “Effect of hydrogenation on the structural, thermal and mechanical properties of Zr<sub>50</sub>-Ni<sub>27</sub>-Nb<sub>18</sub>-Co<sub>5</sub> amorphous alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, aceito para publicação.

- 
- [39] OKADA, O., KURIIWA, T., KAMEGAWA, A., “Role of intermetallics in hydrogen estorage materials”, *Materials Science and Engineering A*, v. 329-331, pp. 305-312, 2002.
- [40] AKIBA, E., IBA, H., “Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution”, *Intermetallics*, v. 6, pp. 461-470, 1998.
- [41] YANG, X., LEI, Y., WANG, *et al*, “Influence of amorphization on electrode performances of AB<sub>2</sub> type hydrogen storage alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 265, pp. 264-268, 1998.
- [42] LIU, W., WU, H., LEI, Y., *et al*, “Amorphization and electrochemical hydrogen storage properties of mechanically alloyed Mg-Ni”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 252, pp. 234-237, 1997.
- [43] CHEN, L., WU, F., TONG, M., *et al*, “Advance nanocrystalline Zr-based AB<sub>2</sub> hydrogen storage electrode materials for NiMH EV batteries”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 293-295, pp. 508-520, 1999.
- [44] TANAKA, K., SOWA, M., KITA, Y., *et al*, “Hydrogen storage properties of amorphous and nanocrystalline Zr-Ni-V alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 330-332, pp. 732-737, 2002.
- [45] DANTZER, P., “Properties of Intermetallics Compounds Suitable for Hydrogen Storage Applications”, *Materials Science & Engineering A*, v. 329-331, pp. 313-320, 2002.
- [46] ZHU, Y., PAN, H., GAO, M., *et al.*, “Influence of annealing treatment on Laves phase compound containing a V-based BCC solid solution”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 28, pp.389-394, 2003.

---

[47] WESTBROOK, J.H., *Intermetallic Compounds*, 2 ed. New York, Plenum Press, 1977.

[48] MAJER, G., KAESS, U., STOLL, M., *et al.*, “Hydrogen Diffusion in the Laves-Phase Compounds  $ZrV_2H_x$ ” *Journal of Defect and Diffusion Forum*, v. 143-147, pp. 957-962, 1997.

[49] LEE, S.M., LEE, H., YU, J.S., *et al.*, “The activation characteristics of a Zr-based hydrogen storage alloy electrode surface-modified by ball-milling process”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 292, pp. 258-265, 1998.

[50] JOUBERT, J-M, SUN, D., LATROCHE, M., PERCHERON-GUÉGAN, A., “Electrochemical performance of  $ZrM_2$  (M=V, Cr, Mn, Ni) Laves phases and the relation to microstructures and thermodynamical properties”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 253-254, pp.564-569, 1997.

[51] JURCZYK, M., RAJEWSKI, W., WÓJCIK, G., MAJCHRZYCKI, W., “Metal Hydride Electrodes Prepared by Mechanical Alloying of  $ZrV_2$ -type Materials”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 285, pp.250-254, 1999.

[52] YUKAWA, H., TAKAGI, M., TESHIMA, A., *et al.*, “Alloying Effects on the Stability of Vanadium Hydrides”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 330-332, pp. 105-109, 2002.

[53] MORINAGA, M., YUKAWA, H., “Nature of chemical bond and phase stability of hydrogen storage compounds”, *Materials Science and Engineering A*, v. 329-331, pp. 268-275, 2002.

[54] AUSTIN, L.G., SHAH, I., “A Method for Inter-Conversion of Microtrac and Sieve size Distributions”, *Powder Technology*, v. 35, pp. 271-278, 1983.

---

[55] DE LIMA, J.C., BORBA, E.C., PADUANI, C., *et al.*, “Mechanical Alloying of Fe and Zn: Phase Analysis and Mössbauer Studies”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 234, n. 1, pp. 43-47, 1996.

[56] ZHOU, F., CHOU, Y.T., LAVERNIA, E.J., “Formation of Supersaturated Single-Phase bcc Solid Solutions in Fe-Zn Binary System by Mechanical Alloying”, *Materials Transactions*, v. 42, n. 8, pp. 1566-1570, 2001.

[57] WINFIT, version 1.2.1 1997.

[58] DONG, C., “Powder-X: Windows-95-based program for powder X-ray diffraction data processing”, *Journal of Applied Crystallography*, V. 32, PP. 832-838, 1999.

[59] LMGP-Suite Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments, by Jean laugier and Bernard Bochu, ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46. 38042 Saint Martin d'Hères, France. <http://www.inpg.fr/LMGP> and <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>.

[60] *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985.

[61] CASPERSEN, K.J., LEW, A., ORTIZ, M., *et al.*, “Importance of Shear in the bcc-to-hcp Transformation in Iron”, *Physical Review Letters*, v. 93, n.11, pp.92-102, 2004.

[62] RUEFF, J.P., KRISCH, M., CAI, Y.Q., *et al.*, “Magnetic and structural alpha-epsilon phase transition in Fe monitored by x-ray emission spectroscopy”, *Physical Reviews B*, v. 60, n. 21, pp. 14510-14512, 1999.

[63] LIN, C.K, LEE, P.Y., YANG, J.L., *et al.*, “EXAFS studies of amorphous Fe<sub>50</sub>Ta<sub>50</sub> powders during mechanical alloying”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 232-234, pp. 520-525, 1998.

---

[64] BADMOS, A.Y., BHADSHIA, H.K.D.H., “The Evolution of Solutions: a Thermodynamic Analysis of Mechanical Alloying”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 28, pp. 2189-2194, 1997.

[65] FOGAGNOLO, J.B., VELASCO, F., ROBERT, M.H., *et al.*, “Effect of Mechanical Alloying on the Morphology, Microstructure and Properties of Aluminium Matrix Composite Powders”, *Materials Science and Engineering A*, v. 342, pp. 131-143, 2003.

[66] ARIK, H., TURKER, M., “Production and characterization of in situ Fe-Fe<sub>3</sub>C composite produced by mechanical alloying”, *Materials & Design*, aceito para publicação.

[67] CALKA, A., WEXLER, D., ZHOU, J., *et al.*, “Nitrogenation During Ball Milling of Stainless Steel”, *Materials Science Forum*, v. 269-272, pp. 265-270, 1998.

[68] TIMOSHENKO, S.P., GOODIER, J.N., *Theory of Elasticity*. 3 ed. New York, McGraw-Hill, 1970.

[69] CHATTOPADHYAY, P.P., PABI, S.K., MANNA, I., “A metastable allotropic transformation in Nb induced by planetary ball milling”, *Materials Science and Engineering A*, v. 304-306, pp. 424-428, 2001.

[70] ZHAO, Y., ZHANG, J., PANTEA, C., *et al.*, “Thermal Equations of State of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\omega$  Phases of Zirconium”, *Physical Review B*, v. 71, pp. 1098-2003, 2005.

[71] ZHANG, J., ZHAO, Y., PANTEA, C., *et al.*, “Experimental constrains on the phase diagram of elemental zirconium”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 66, pp. 1213-1219, 2005.

[72] MANNA, I., CHATTOPADHYAY, P.P., BANHART, F., FECHT, H.J., “Formation of face-centered-cubic zirconium by mechanical attrition”, *Applied Physics Letters*, v. 81, pp. 4136-4138, 2002.

---

[73] PAIVA-SANTOS, C.O., *Aplicações do Método de Rietveld*. 1 ed. Araraquara, IQ-UNESP, 2002.

[74] LARSON, A.C., VON DREELE, R.B., *General Structure Analysis System, GSAS*. Los Alamos National Laboratory, University of California, 2000.

[75] GUINIER, A., *X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. 1 ed. New York, Dover Publications, Inc., 1994.

[76] KAREN, P., WOODWARD, PM., “Liquid-Mix Disorder in Crystalline Solids:ScMnO<sub>3</sub>”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 141, pp.78-88, 1998.

[77] Comunicação Privada: e-mail de resposta do Prof. Carlos Paiva-Santos, IQ-UNESP de Araraquara (SP), de 29/07/2005, acerca dos parâmetros  $U_{iso}$  das fases do sistema Zr-Nb-V.

[78] CALLISTER JR., W.D., *Materials Science and Engineering an Introduction*. 4 ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1997.

[79] KUBASCHEWSKI, O., *et al.*, *Materials Thermo-Chemistry*. 6 ed. New York, Pergamon Press, 1993.

[80] HARRIS, J.R., *Mathematical Modelling of Mechanical Alloying*. Ph.D. dissertation, The University of Nottingham, Nottingham, United Kingdom, 2002.

[81] DALLIMORE, M.P., MCCORMICK, P.G., “Distinct Element Modeling of Mechanical Alloying in a Planetary Ball Mill”, *Materials Science Forum*, v. 235-238, pp. 5-14, 1997.