

OSVALDO MITSUYUKI CINTHO

**OBTENÇÃO DE CROMO E DE CARBETOS DE
CROMO UTILIZANDO MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

**Tese Apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a
Obtenção do Título de Doutor em
Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

**CONSULTA
FT-1840**

**São Paulo
2003**

OSVALDO MITSUYUKI CINTHO

**OBTENÇÃO DE CROMO E DE CARBETOS DE
CROMO UTILIZANDO MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

**Tese Apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a
Obtenção do Título de Doutor em
Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

**Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

**Orientador:
Professor Titular Dr.
José Deodoro Trani Capocchi**

**São Paulo
2003**



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
TERMO DE JULGAMENTO
DE
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos 03 dias do mês de julho de 2003, às 13:30 horas, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada pelos Senhores Professores Doutores José Deodoro Trani Capocchi, orientador do candidato, Francisco Ambrózio Filho, Roberto Tomasi, Egon Antonio Torres Berg e Francisco José Moura, iniciou-se a Defesa de Tese de Doutorado do(a)Sr(a)

OSVALDO MITSUYUKI CINTHO

Título da Tese: "OBTENÇÃO DE CROMO E DE CARBETOS DE CROMO UTILIZANDO MOAGEM DE ALTA ENERGIA"

Concluída a arguição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão Julgadora considerado (a) candidato(a):

- Prof. Dr. José Deodoro Trani Capocchi.....(aprovado)
Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho.....(aprovado)
Prof. Dr. Roberto Tomasi.....(aprovado)
Prof. Dr. Egon Antonio Torres Berg.....(Aprovado)
Prof. Dr. Francisco José Moura.....(Aprovado)

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pela Secretária de Pós-Graduação.

São Paulo, 03 de julho de 2003.
A COMISSÃO JULGADORA

Handwritten signatures of the commission members on horizontal lines.

Secretária: Elisabete Apª F.S.Ramos
Obs.: Resolução 4476, de 17.09.1997 Altera dispositivos do Regimento Geral da USP Art.109 - Imediatamente após o encerramento da arguição da dissertação ou da tese cada examinador expressará seu julgamento em sessão secreta, considerando o candidato aprovado ou reprovado.
Homologado pela C.P.G. em reunião realizada 18/08/03.

163p.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Titular Dr. José Deodoro Trani Capocchi pela magnífica orientação;

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela Bolsa PICDT – Programa Institucional de Capacitação Docente e Técnico;

Ao Prof. Dr. Roberto Tomasi (DEMA/UFSCar) e ao Prof. Dr. Hugo R. Z. Sandin (DEMAR/FAENQUIL) pelo auxílio nas etapas iniciais deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão (PMT/POLI/USP) pelo empréstimo de equipamentos de laboratório;

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo;

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

Este trabalho contou com o suporte dos Auxílios à Pesquisa da FAPESP Processo nº 01/08494-3 – “OBTENÇÃO DE COMPOSTOS POR MEIO DE MECANO-SÍNTESE” e Processo nº 00/03988-7 – “ESTUDO TERMODINÂMICO E CINÉTICO DA REDUÇÃO ALUMINIOTÉRMICA DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO” outorgados ao Prof. Dr. José Deodoro Trani Capocchi. A maior parte das imagens por microscopia eletrônica de varredura foi obtida no equipamento do Projeto Temático Processo nº 99/10796-8 “OTIMIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA, DA MICROTEXTURA E DA MESOTEXTURA DE MATERIAIS FERROSOS AVANÇADOS” sob coordenação do Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha.

RESUMO

Foram estudadas a redução de óxido de cromo e a síntese de carbetos de cromo utilizando moagem de alta energia e tratamentos térmicos. As moagens foram conduzidas em um moinho SPEX 8000 Mixer/Mill com utensílios de moagem de aço, em atmosfera de argônio e poderes de moagem de 7,5:1 e 5:1. As reações estudadas foram a redução de óxido de cromo por alumínio metálico, a síntese de carbetos de cromo a partir de cromo metálico e grafita e a síntese de carbetos de cromo a partir do processamento de óxido de cromo com alumínio metálico e grafita. A redução do óxido de cromo foi obtida por dois caminhos distintos: por moagem por tempos superiores a 8 horas de processamento e por moagem por tempos de até 2 horas, seguidas de tratamento térmico. Estas rotas resultaram em produtos de morfologias muito diferentes. A síntese de carbetos de cromo foi realizada a partir do processamento de cromo metálico e grafita seguido de tratamento térmico. Verificou-se que o tipo de carbeto formado é dependente do teor de carbono da mistura e da temperatura do tratamento. A síntese de carbetos de cromo por moagem da mistura de óxido de cromo, alumínio metálico e grafita só foi conseguida após tratamento térmico dos produtos de moagem. Similarmente à reação de redução do óxido de cromo, duas rotas foram adotadas: o tratamento térmico a elevadas temperaturas dos produtos de moagem por curtos períodos, que resultou em cromo metálico e carbetos via reação auto-propagante; enquanto que, para longos períodos de moagem, não foi verificado este tipo de reação. No caso de moagem de longa duração verificou-se que o teor de carbono e a temperatura de tratamento térmico influenciam no tipo de carbeto formado. A morfologia observada dos produtos apresenta grandes diferenças de acordo com a rota adotada.

ABSTRACT

The reduction of chromium oxide and the synthesis of chromium carbides via high energy milling followed by heat treatments were studied. The milling was carried out in a SPEX 8000 Mixer/Mill with hardened steel utensils, under argon atmosphere and 7.5:1 and 5:1 balls-to-powder ratios. The reduction of chromium oxide by aluminium, the synthesis of chromium carbides from pure elements and the synthesis of chromium carbides from chromium oxide, aluminium and graphite mixtures were the investigated reactions. The reduction of chromium oxide was evaluated by two routes: by milling for more than 8 hours and by milling up to 2 hours and then submitting the samples to heat treatments. The products obtained by these two ways presented very different morphologies. The synthesis of chromium carbides from respective elements was achieved only after annealing the milling products. The chromium carbide formed is dependent of the the carbon content on mixture and temperature of the heat treatment. The synthesis of chromium carbide starting from chromium oxide, aluminium and graphite mixtures was achieved only after annealing the milling products. Likely the reduction of chromium oxide, two routes were followed: high temperature treatment of mixtures after milling for short times (self-propagating reactions). The type of chromium carbide formed depends on the carbon content of the starting mixtures and on the annealing temperature, in the case of the long duration milling. The observed morphology of the products are quite different according to the route.

ERRATA

Página	Linha	Onde se lê	Leia-se
40	no gráfico	DTA	TG
40	no gráfico	TG	DTA
45	7 ^a	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
54	4 ^a	Este fato	Este resultado
67	17 ^a	Figuras 2.21 e 4.22	Figuras 4.21 e 4.22
90	4 ^a	700°C	780°C
108	no gráfico	Tamanho de Partícula	Tamanho de Cristalito
125	na legenda	nas amostras amostras	nas amostras



SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. Introdução	3
2.2. Materiais Nanoestruturados	4
2.3. Tipos de Moinho de Alta Energia.....	5
2.4. Moagem de Alta Energia	9
2.4.1. Moagem de Alta Energia de Mistura de Componentes Dúcteis	9
2.4.2. Moagem de Alta Energia de Misturas de Componentes Frágeis	10
2.4.3. Moagem de Alta Energia de Mistura de Materiais Dúcteis e Frágeis	10
2.5. Reações por Moagens de Alta Energia	11
2.6. Reações por Ativação Mecânica e Tratamento Térmico	13
2.7. Reações no Sistema do Cromo	15
2.7.1. Redução do Óxido de Cromo.....	15
2.7.2. Síntese de Carbetos de Cromo por Meio de Moagem de Alta Energia ...	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1. Equipamentos Utilizados	24
3.1.1. Sistema de Moagem.....	24
3.1.2. Sistema de Tratamento Térmico	26
3.1.3. Análises dos reagentes e produtos	28
3.1.3.1. Análises termogravimétricas.....	28
3.1.3.2. Análises por difração de raios-x	29
3.1.3.3. Microscopia eletrônica.....	29
3.1.3.4. Determinação de tamanho de partículas e análise química semi- quantitativa por fluorescência de raios-x	30
3.2. Reagentes Utilizados.....	30
3.3. Métodos e Procedimentos.....	30
3.3.1 Moagem	30
3.3.2. Determinação de Tamanho de Cristalitos.....	33
3.3.3 Tratamentos Térmicos.	33
3.4. Caracterização dos reagentes	34

3.5. Gases utilizados	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1. Reação $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$	45
4.1.1. Resultados Obtidos Após Moagem.....	45
4.1.2. Resultados Obtidos Após Moagem e Tratamentos Térmicos.....	59
4.2. Reação $\text{Cr} + \text{C}$	76
4.2.1. Resultados Obtidos Após Moagem.....	76
4.2.2. Resultados Obtidos Após Moagem e Tratamentos Térmicos.....	88
4.3. Reação $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al} + \text{C}$	102
4.3.1. Resultados Obtidos Após Moagem.....	102
4.3.2 - Resultados Obtidos Após Moagem e Tratamento Térmico.....	114
4.3.2.1. Análise da Amostras Sem Moagem e Moídas por 1, 2 e 4 horas e Tratadas Termicamente.....	114
4.3.2.2. Análise da Amostras Moídas por 8 e 16 horas e Tratadas Termicamente	130
5. CONCLUSÕES	142
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	145

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Representação esquemática do moinho do tipo planetário ⁷³	7
Figura 2. 2- Representação esquemática do moinho do tipo por atrito "Attritor" ⁷⁴	7
Figura 2. 3 - Representação esquemática do moinho do tipo vibratório "SPEX" ²⁹	8
Figura 2. 4 - Representação do moinho do tipo vibratório desenvolvido por Basset e outros ³⁴	9
Figura 2. 5 - Variação da temperatura do frasco de moagem em função do tempo na redução do óxido de nióbio por alumínio ¹²¹	12
Figura 2. 6 - Variação da temperatura do frasco de moagem em função do tempo na síntese de carbetos de tungstênio ³	13
Figura 2. 7 - Análise térmica diferencial da mistura de Cr ₂ O ₃ + 2Al sem moagem ¹⁰	14
Figura 2. 8 - Análise térmica diferencial da mistura de Cr ₂ O ₃ +Al após moagem por 30 minutos ¹⁰	15
Figura 2. 9 - Diagrama de Equilíbrio Al-Cr ¹²³	17
Figura 2. 10 – Difração de raios-X de produtos da moagem de Cr ₂ O ₃ com Al metálico para vários tempos de processamento ¹⁰ : a) 8min; b)15 min; c)23min; d)30min; e)45min; f)60min; g)90min e h)180min.	17
Figura 2. 11 – Diagrama de Equilíbrio Cr-C ¹²⁴	18
Figura 2. 12 - Síntese de Cr ₇ C ₃ . Difração de R-X para amostras processadas por (a)0hs, (b)48hs, (c)96hs, (d)192hs seguido de recozimento a 550°C por 70min ¹¹	20
Figura 2. 13 - Síntese mecanicamente ativada de Cr ₃ C ₂ . Difração de R-X para amostras processadas por (a)0hs, (b)6hs, (c)10hs, (d)16hs, (e)20hs e (f)20 hs seguido de recozimento a 800°C por 70min ¹¹	20
Figura 2. 14 - Síntese mecanicamente ativada de carbetos de cromo ¹² . Difração de R-X p/ amostras após moagem por 40 min. (1,3,5) Difração de R-X p/ amostras após moagem e	

recozimento a 800°C por 3h.(2,4,6)(1,2) 80Cr/20C; (3,4) 70Cr/30C e (5,6) 60Cr/40C.....	21
Figura 2. 15 - Efeito da temperatura de tratamento de carbeto formado após ativação mecânica em “SPEX” por 25 horas ¹³ . Tratados termicamente por 10 horas.....	22
Figura 3. 1 – Instalações do moinho SPEX 8000 Mixer/Mill utilizado nas moagens.	24
Figura 3. 2 – Montagem do sistema de leitura e armazenamento de dados instalado nas paredes externas do recipiente de moagem. A = “data logger”, B = termopar conectado no recipiente de moagem.....	25
Figura 3. 3 – Dispositivo para tratamento térmico em atmosfera dinâmica utilizado. Componentes: A = amostras, B = cavacos de titânio metálico, C = tubo de quartzo, D = válvula de controle da entrada de argônio, E = conexão de entrada de argônio, F = válvula de alívio, G = válvula de controle do vácuo e E = conexão para a bomba de vácuo.	27
Figura 3. 4 – Sistema de tratamento térmico com atmosfera dinâmica construído. Componentes: A = dispositivo de atmosfera dinâmica, B = forno e C = controlador de temperatura.	27
Figura 3. 5 – Vista geral das instalações do equipamento de análises térmicas.	28
Figura 3. 6 - Difratoograma de amostra de óxido de cromo. Picos identificados de acordo com a ficha JCPDS 38-1479.....	36
Figura 3. 7 - Difratoograma de amostra de cromo metálico. Picos identificados de acordo com a ficha JCPDS 06-0694.....	36
Figura 3. 8 - Difratoograma de amostra de óxido de alumínio. Picos identificados de acordo com a ficha JCPDS 43-1484.....	37
Figura 3. 9 - Difratoograma de amostra de alumínio metálico. Picos identificados de acordo com a ficha JCPDS 04-0787.....	37
Figura 3. 10 - Difratoograma de amostra de Grafite01. Picos identificados de acordo com a ficha JCPDS 41-1487.	38

Figura 3. 11 - Difratoograma de amostra de Grafite02. Picos identificados de acordo com a ficha JCPDS 26-1080.	38
Figura 3. 12 – Análise Termogravimétrica de amostra do Grafite01.	39
Figura 3. 13 - Análise Termogravimétrica de amostra do Grafite02.....	40
Figura 3. 14 – Micrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura dos Reagentes Utilizados. (a) Alumínio Metálico, (b) Cromo Metálico, (c) Óxido de Cromo e (d) Grafite02.	42
Figura 4. 1 – Difração de raios-x da mistura de Cr_2O_3+Al após moagens por vários tempos com poder de moagem 7,5:1.	46
Figura 4. 2 – Evolução do tamanho de partículas, determinado por espalhamento de raios laser de baixo ângulo, com o tempo de moagem da composição $Cr_2O_3 + Al$, utilizando poder de moagem de 7,5:1.	47
Figura 4. 3 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários, da mistura $Cr_2O_3 + Al$ processada por: (a)1 hora, (b)4 horas e (c)16 horas.	48
Figura 4. 4 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários, da mistura $Cr_2O_3 + Al$ processada por: (a)1 hora, (b)4 horas e (c)16 horas.	49
Figura 4. 5 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários, da mistura $Cr_2O_3 + Al$ processada por: (a)1 hora, (b)4 horas e (c)16 horas.	50
Figura 4. 6 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários, da mistura $Cr_2O_3 + Al$ processada por: (a)1 hora, (b)4 horas e (c)16 horas.	51
Figura 4. 7 – Micrografia por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons retroespalhados de amostra do material processado por 4 horas com análises por espectroscopia por energia dispersiva em regiões distintas.	53
Figura 4. 8 – Evolução típica da temperatura durante as moagens da mistura $Cr_2O_3 + Al$. Curva obtida para moagem por 8 horas.	54

Figura 4. 9 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de uma partícula da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ processada por 16 horas.....	55
Figura 4. 10 – Padrão de difração de elétrons obtido em uma partícula da mistura de $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ processada por 16 horas determinada por microscopia eletrônica de transmissão.	56
Figura 4. 11 – Difração de raios-x da mistura de $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ após moagens por vários tempos com poder de moagem 5:1.	58
Figura 4. 12 – Evolução dos tamanhos médios de cristalitos em função do tempo de processamento da mistura de $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$. Os cálculos foram realizados considerando o plano (104) do Cr_2O_3	59
Figura 4. 13 – Curvas obtidas pela análise térmica diferencial em atmosfera de argônio, de amostra da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ com e sem moagem com poder de moagem de 7,5:1.....	60
Figura 4. 14 – Curvas obtidas pela análise térmica diferencial em atmosfera de argônio, de amostra da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ com e sem moagem com poder de moagem de 5:1.....	61
Figura 4. 15 – Difratoograma da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ moída por 1 hora com poder de moagem 7,5:1, e aquecida até 600 e 780°C em atmosfera inerte.....	62
Figura 4. 16– Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$, moídas por 1 hora com poder de moagem de 7,5:1 e tratadas termicamente em atmosfera inerte a (a) 600°C e (b) 780°C.....	64
Figura 4. 17 - Difração de raios-x da mistura de $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ após moagens por tempos entre 1 a 16 horas, com poder de moagem 7,5:1 e tratadas termicamente a 800°C por 2 horas.	65
Figura 4. 18 – Difratoogramas de amostras da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$, moídas por 1 hora e tratadas termicamente a 800°C por tempos de 0,5, 1 e 2 horas em atmosfera de argônio.....	66

Figura 4. 19 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários, de amostras da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ moídas por 1 hora e tratadas termicamente a 800°C em atmosfera inerte por: (a) 0,5 hora, (b) 1 hora e (c) 2 horas.	68
Figura 4. 20 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostra da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ moída por 1 hora e tratada termicamente em atmosfera inerte a 800°C por 2 horas. Imagens obtidas por: (a) elétrons secundários e (b) elétrons retro-espalhados.	69
Figura 4. 21 - Análise química por espectroscopia por dispersão de energia das estruturas esféricas da amostra de $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$, moída por 1 hora e tratada termicamente a 800°C por 2 horas.....	70
Figura 4. 22 - Análise química por espectroscopia por dispersão de energia do substrato da amostra de $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ moída por 1 hora e tratada termicamente a 800°C por 2 horas.	70
Figura 4. 23 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de estruturas dendríticas da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ moída por 1 hora e tratada termicamente a 800°C por 2 horas. (a) vista geral de colônias de dendritas, (b) vista de uma colônia e (c) detalhes de uma colônia.	72
Figura 4. 24- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de estruturas filamentosas (“whiskers”) na mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ moída por 1 hora e tratada termicamente a 800°C por 1 hora. Imagens obtidas por elétrons secundários. (a) vista geral da formação de “whiskers”, (b) detalhes da formação de “whiskers” e (c) detalhes dos “whiskers”.	73
Figura 4. 25 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de estruturas filamentosas (“whiskers”) na mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ moída por 1 hora e tratada termicamente a 800°C por 1 hora. Imagem obtida por elétrons retro-espalhados.	74
Figura 4. 26 – Imagens obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra moída por 16 horas e tratada termicamente a 800°C	

por 2 horas. (a) imagem obtida por elétrons secundários; (b) imagem obtida por elétrons retro-espalhados.	74
Figura 4. 27 – Difratoformas de raios-x da mistura 2Cr + C com poder de moagem 7,5:1 por tempos de moagem de 0 a 25 horas.	77
Figura 4. 28 – Difratoformas de raios-x da mistura 23Cr + 6C com poder de moagem 7,5:1 por tempos de moagem de 0 a 16 horas.	78
Figura 4. 29 – Difratoformas de raios-x da mistura 3Cr + 2C com poder de moagem 7,5:1 por tempos de moagem de 0 a 16 horas.	79
Figura 4. 30 – Difratoformas de raios-x da mistura 3Cr + 4C com poder de moagem 7,5:1 por tempos de moagem de 0 a 16 horas.	80
Figura 4. 31 - Difratoformas de raios-x da mistura 3Cr + 2C com poder de moagem 5:1 por tempos de moagem de 0 a 16 horas.	81
Figura 4. 32 - Evolução típica da temperatura do jarro durante as moagens da mistura Cr + C.	82
Figura 4. 33 – Variação do tamanho de partícula por espalhamento de raios-laser dos produtos de moagem da mistura com relação 2Cr+1C.	82
Figura 4. 34 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura 3Cr +2C com poder de moagem 7,5:1. Tempos de moagem : (a)1 hora, (b)2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas e (e) 16 horas.	85
Figura 4. 35 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura 3Cr +2C com poder de moagem 7,5:1. Tempos de moagem : (a)1 hora, (b)2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas e (e) 16 horas.	86
Figura 4. 36 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura 3Cr +2C com poder de moagem 7,5:1. Tempos de moagem : (a)1 hora, (b)2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas e (e) 16 horas.	87
Figura 4. 37 - Evoluções dos tamanhos dos cristalitos medidos por meio de difração de raios-x, em função do tempo de moagem para as misturas processadas com poder de moagem 7,5:1.	

Medidas realizadas por meio do pico correspondente ao plano (110) do cromo metálico.....	88
Figura 4. 38 – Análises térmicas diferenciais da mistura 23Cr + 6C moídas com poder de moagem de 7,5:1 e por vários tempos. Análises realizadas em atmosfera de argônio.....	89
Figura 4. 39 – Difratoramas das amostras da misturas 23Cr+6C moídas por 16 horas e tratadas termicamente a 600 e 780°C.....	90
Figura 4. 40 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura 23Cr+6C moída por 16 horas e tratadas em atmosfera inerte a 600 e 780°C. (a) partícula tratada a 600°C, (b) detalhe da partícula tratada a 600°C, (c) partícula tratada a 780°C e (d)detalhe da partícula tratada a 780°C.....	91
Figura 4. 41 – Análises térmicas diferenciais da mistura 3Cr + 2C moídas com poder de moagem de 7,5:1 e por vários tempos. Análises realizadas em atmosfera de argônio.....	92
Figura 4. 42 – Difratoramas das amostras da misturas 3Cr+2C moídas por 8 horas e tratadas termicamente a 680 e 780°C.....	93
Figura 4. 43 – Análises térmicas diferenciais da mistura 3Cr + 4C moídas com poder de moagem de 7,5:1 por vários tempos. Análises realizadas em atmosfera de argônio.....	95
Figura 4. 44 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura 3Cr+2C moída por 8 horas e tratadas a 680 e 780°C. (a) partícula tratada a 680°C, (b) detalhe da partícula tratada a 680°C, (c) partícula tratada a 780°C e (d)detalhe da partícula tratada a 780°C.....	96
Figura 4. 45 – Difrátogramas de raios-x de amostras da mistura 23Cr + 6C moídas por 16 horas e tratadas termicamente em atmosfera inerte por 2 horas a 600, 800 e 1000°C.....	97
Figura 4. 46 – Difrátogramas de raios-x de amostras da mistura 3Cr + 2C moídas por 16 horas e tratadas termicamente em atmosfera inerte por 2 horas a 600, 800 e 1000°C.....	98

Figura 4. 47 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras da mistura $23\text{Cr} + 6\text{C}$ tratadas por 2 horas a 800°C . (a) Imagem obtida por elétrons secundários e (b) imagem da mesma região obtida por elétrons retro-espalhados.	99
Figura 4. 48 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras da mistura $23\text{Cr} + 6\text{C}$ tratadas por 2 horas a 800°C . (a) Imagem obtida por elétrons secundários e (b) imagem da mesma região obtida por elétrons retro-espalhados.	100
Figura 4. 49 - Difrátogramas de raios-x da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$ processada com poder de moagem 7,5:1 por tempos de moagem de 0 a 40 horas.....	102
Figura 4. 50 - Difrátogramas de raios-x da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ processadas com poder de moagem 7,5:1 por tempos de moagem de 0 a 16 horas.....	103
Figura 4. 51 - Difrátogramas de raios-x da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 2,7\text{C}$ processadas com poder de moagem 7,5:1 por tempos de moagem de 0 a 16 horas.....	104
Figura 4. 52 - Evolução típica da temperatura durante as moagens da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$	106
Figura 4. 53 - Variação do tamanho de partícula por espalhamento de raios-laser dos produtos de moagem da mistura com relação $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$	107
Figura 4. 54- Evoluções dos tamanhos dos cristalitos em função do tempo de moagem para os processamentos com poder de moagem 7,5:1 e 5:1. Os cálculos foram realizados utilizando os picos dos planos (104) do Cr_2O_3	108
Figura 4. 55 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ com poder de moagem 7,5:1. Tempos de moagem : (a)1 hora, (b)2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas e (e) 16 horas.	109

Figura 4. 56 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ com poder de moagem 7,5:1. Tempos de moagem : (a)1 hora, (b)2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas e (e) 16 horas.	110
Figura 4. 57 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ com poder de moagem 7,5:1. Tempos de moagem : (a)1 hora, (b)2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas e (e) 16 horas.	111
Figura 4. 58 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ com poder de moagem 7,5:1. Tempos de moagem : (a)1 hora, (b)2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas e (e) 16 horas.	112
Figura 4. 59 - Análises térmicas diferenciais da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$ moídas com poder de moagem de 7,5:1 por vários tempos. Análises realizadas em atmosfera de argônio.....	113
Figura 4. 60 - Análises térmicas diferenciais da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moídas com poder de moagem de 7,5:1 por vários tempos. Análises realizadas em atmosfera de argônio.....	113
Figura 4. 61 – Foto das amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moídas por 0, 1, 2 e 4 horas e tratadas a 600°C por 2 horas.	114
Figura 4. 62 – Foto das amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ sem moagem e moídas por 1, 2 e 4 horas e tratadas a 800°C por 2 horas.	115
Figura 4. 63 – Foto das amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ sem moagem e moídas por 1, 2 e 4 horas e tratadas a 1000°C por 2 horas.	116
Figura 4. 64 - Difratoogramas de raios-x de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moídas por tempos de 0 a 4 horas e tratadas termicamente em atmosfera inerte por 2 horas a 600°C	117
Figura 4. 65 - Difratoogramas de raios-x de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moídas por tempos de 0 a 4 horas e tratadas termicamente em atmosfera inerte por 2 horas a 800°C	118

Figura 4. 66 - Difratoogramas de raios-x de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moídas por tempos de 0 a 4 horas e tratadas termicamente em atmosfera inerte por 2 horas a 1000°C	119
Figura 4. 67 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ sem moagem. (a), (c) e (e) imagens obtidas por elétrons secundários após tratamento a $600, 800$ e 1000°C , respectivamente. (b), (d) e (f) imagens obtidas por elétrons retro-espalhados após tratamento a $600, 800$ e 1000°C , respectivamente.	121
Figura 4. 68 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ com moagem por 1 hora. (a), (c) e (e) imagens obtidas por elétrons secundários após tratamento a $600, 800$ e 1000°C , respectivamente. (b), (d) e (f) imagens obtidas por elétrons retro-espalhados após tratamento a $600, 800$ e 1000°C , respectivamente.	123
Figura 4. 69 – Micro-análise por dispersão de energia de amostra da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$, moída por 1 hora e tratada a 800°C por 2 horas. (a) micro-análise do substrato e (b) micro-análise das esferas.	124
Figura 4. 70 – Estruturas do tipo “ <i>hollow shell</i> ” encontrado nas amostras amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moída por 2 horas e tratada termicamente a 1000°C por 2 horas.	125
Figura 4. 71 - “ <i>Whiskers</i> ” formados em amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moídas e tratadas termicamente a 1000°C por 2 horas. (a) e (b) amostras moídas por 2 horas; (c) amostra moída por 1 hora.	126
Figura 4. 72 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ com moagem por 2 horas. (a), (c) e (e) imagens obtidas por elétrons secundários após tratamento a $600, 800$ e 1000°C , respectivamente. (b), (d) e (f) imagens obtidas por elétrons	

retroespalhados após tratamento a 600, 800 e 1000°C, respectivamente.....	128
Figura 4. 73 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ com moagem por 4 horas. (a), (c) e (e) imagens obtidas por elétrons secundários após tratamento a 600, 800 e 1000°C, respectivamente. (b), (d) e (f) imagens obtidas por elétrons retroespalhados após tratamento a 600, 800 e 1000°C, respectivamente.....	129
Figura 4. 74 - Difratomogramas de raios-x de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 +$ $2,2\text{Al} + 1\text{C}$ moídas por 16 horas e tratadas termicamente em atmosfera inerte por 2 horas a 600, 800 e 1000°C.....	131
Figura 4. 75 - Difratomogramas de raios-x de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 +$ $2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moídas por 16 horas e tratadas termicamente em atmosfera inerte por 2 horas a 600, 800 e 1000°C.....	132
Figura 4. 76 - Difratomogramas de raios-x de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 +$ $2,2\text{Al} + 2,7\text{C}$ moídas por 16 horas e tratadas termicamente em atmosfera inerte por 2 horas a 600, 800 e 1000°C.....	133
Figura 4. 77 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando elétrons secundários, da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} +$ $1,3\text{C}$ moída por 16 horas e tratada a 600°C por 2 horas em atmosfera inerte.....	135
Figura 4. 78 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando elétrons retro-espalhados, da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 +$ $2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moída por 16 horas e tratada a 600°C por 2 horas em atmosfera inerte.....	136
Figura 4. 79 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando elétrons secundários, da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} +$ $1,3\text{C}$ moída por 16 horas e tratada a 800°C por 2 horas em atmosfera inerte.....	137
Figura 4. 80 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando elétrons retro-espalhados, da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 +$	

2,2Al + 1,3C moída por 16 horas e tratada a 800°C por 2
horas em atmosfera inerte. 138

Figura 4. 81 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura,
utilizando elétrons retro-espalhados, da mistura 1Cr₂O₃ +
2,2Al + 1,3C moída por 16 horas e tratada a 1000°C por 2
horas em atmosfera inerte. 139

Figura 4. 82 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura,
utilizando elétrons secundários e retro-espalhados, da mistura
1Cr₂O₃ + 2,2Al + 1,3C moída por 16 horas e tratada a
1000°C por 2 horas em atmosfera inerte. 140

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 - Exemplos de compostos e ligas obtidas por moagem de alta energia.....	11
Tabela 2. 2 - Valores de Entalpia de Formação e Variação de Energia de Gibbs de Formação de Carbetos de Cromo ¹²⁵	19
Tabela 3. 1 – Proporção de Reagentes Utilizadas nas Moagens.....	31
Tabela 3. 2 – Tempos e poderes de moagem de moagens realizadas para cada mistura.....	32
Tabela 3. 3– Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios-x do cromo e do alumínio metálicos.....	35
Tabela 3. 4 - Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios-x do óxido de cromo e do óxido de alumínio.....	35
Tabela 3. 5 – Análise química por fluorescência de raios-X dos resíduos do grafite.....	41
Tabela 3. 6 – Tamanho de partículas dos reagentes.....	41
Tabela 4. 1– Dados da Análise do Padrão de Difração de Elétrons Obtidos por Meio de Microscopia e Eletrônica de Transmissão.....	56

LISTA DE SÍMBOLOS

B_C	Largura de pico a meia altura corrigido
B_M	Largura de pico a meia altura do material moído
B_P	Largura de pico a meia altura do material recozido
D	Tamanho médio de cristalitos
d	Distância interplanar
λ	Comprimento de onda
λL	Constante de câmara
θ	Ângulo de Bragg

LISTA DE EQUAÇÕES

$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$	Eq. 2.1	16
$B_C = 0,9 \lambda / D \cdot \cos\theta$	Eq. 3.1.....	33
$B_C^2 = B_M^2 + B_P^2$	Eq. 3.2	33

1. INTRODUÇÃO

A moagem de alta energia abrange um conjunto de processos mecânicos que têm sido intensivamente estudados como uma rota para a obtenção de uma grande gama de compostos¹. Esta classe de processos permite a síntese de compostos em tamanhos nanométricos que exibem características peculiares devido ao tamanho reduzido e à quantidade de energia interna¹.

A obtenção de carbetos de vários metais por estes processos tem sido estudada a partir das substâncias elementares², ou a partir do processamento do óxido do metal com um agente redutor e carbono^{3,4}. Tais estudos têm demonstrado que para a obtenção destes compostos por meio da moagem de alta energia, podem-se adotar caminhos distintos que devem ser investigados para cada material. A síntese destes compostos pode se dar durante a moagem de forma rápida com a ignição da reação ou de forma gradual ocorrendo com o tempo de processamento. Para outras situações, é necessária a realização de tratamentos térmicos para a efetivação da reação.

A terminologia para a classificação dos processos^{4,5,6,7} envolvendo a moagem de alta energia ainda não se apresenta padronizada e várias expressões têm sido utilizadas. Neste trabalho serão adotadas as expressões: “síntese por moagem de alta energia” para processamentos com reação durante a moagem e “síntese por ativação mecânica e tratamento térmico” para processamentos com efetivação da reação com tratamento térmico após a moagem

Embora alguns trabalhos já apresentem dados sobre o processamento do sistema do cromo^{8,9,10,11,12,13}, existem vários aspectos importantes que ainda não foram abordados. A obtenção de cromo metálico pela redução do óxido de cromo por alumínio tem sido realizada a partir dos elementos puros utilizando apenas a moagem. A redução deste óxido por tratamento térmico da mistura apenas ativada mecanicamente e efetivada por tratamento térmico se apresenta até o momento, como um campo a ser investigado.

As características dos carbeto de cromo^{14,15,16}, como alta dureza e elevada resistência à corrosão, aliadas às características particulares dos produtos obtidos por meio da moagem de alta energia tornam importante o estudo das condições de obtenção destes compostos.

A síntese de carbeto de cromo a partir do processamento do seu óxido com alumínio e carbono ainda não foi apresentada na literatura e é de grande interesse pelas propriedades de interesse tecnológico que os compósitos de carbeto de cromo em matriz de alumina exibem. Estudos têm mostrado que compósitos de carbeto de cromo e alumina apresentam alta resistência ao desgaste por abrasão, elevada tenacidade e aumenta a resistência mecânica e a condutividade elétrica em relação à alumina monolítica^{17,18,19,20,21,22,23,24}.

Neste contexto, o trabalho aqui descrito é um estudo da síntese de carbeto de cromo a partir do processamento de seu óxido com alumínio metálico e carbono, utilizando moagem de alta energia.

Para este estudo, é investigada, inicialmente, a redução do óxido de cromo pelo alumínio e a síntese de carbeto de cromo a partir de substâncias elementares. A redução do óxido foi estudada por meio da síntese por moagem de alta energia e por meio da síntese mecanicamente ativada e tratamento térmico. Os resultados destas reações são relacionados e discutidos com a obtenção de carbeto de cromo a partir do processamento do óxido de cromo, do alumínio metálico e do carbono.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão sobre moagem de alta energia com uma abordagem sobre a aplicação deste processo a sistemas contendo cromo.

2.1. Introdução

Embora a literatura apresente indícios de sua utilização por volta de 400 A.C.²⁵, os processos ativados por energia mecânica têm encontrado grande destaque⁵ a partir do início da década de 1970 a partir de trabalhos relacionados com a elaboração mecânica de ligas²⁶ (“*mechanical alloying*”). A expressão “*Mechanical Alloying*” tem sido desde então, utilizada na referência aos processos que envolvem a moagem de alta energia, mesmo para os não relacionados com o processamento de ligas metálicas¹. Embora existam algumas tentativas de padronização, não existe uma padronização para a terminologia das classificações^{1,5,6,7,27} deste processo e várias expressões têm sido utilizadas.

Para as reações que ocorrem durante a moagem são utilizadas as expressões: mecano-síntese^{2,28,29,30,31}, síntese mecano-química³², moagem reativa³³ ou ainda síntese por moagem de alta energia³⁴. Para o caso específico de reações com ignição durante a moagem e auto-propagante é utilizada a sigla MSR^{35,36} originária da expressão em inglês: “*Mechanically Induced Self-Propagating Reactions*”. A literatura apresenta a expressão síntese (ou reação) por ativação mecânica^{37,38} ou ainda a sigla M2A (*Mechanically Activated Annealing*)^{39,40} para as situações onde a reação é efetivada após a realização de tratamentos térmicos nos produtos de moagem, embora ocorra ativação mecânica nas reações que ocorrem durante a moagem. Para certas situações, podem ocorrer reações auto-propagantes nos tratamentos térmicos dos produtos de moagem de curta duração e, para estes casos, o processo é conhecido pela sigla MASHS (*Mechanically-Activated Self-Propagating High-Temperature Synthesis*)^{40,41,42}.

Os processos apenas mecanicamente ativados e efetivados pelos tratamentos térmicos, têm se apresentado^{40,41,43,44,45,46,47} como uma interessante rota para os processos de moagem de alta energia pela redução da contaminação dos produtos de moagem e pela economia energética que este caminho pode proporcionar.

Convém destacar que a expressão ativação mecânica por moagem de alta energia também tem sido utilizada para processos de hidrometalurgia^{48,49} para o aumento da velocidade de reações por realização prévia da moagem de alta energia.

Como descrito anteriormente, são adotadas neste trabalho as expressões “síntese por moagem de alta energia” para processamentos com reação durante a moagem e “síntese por ativação mecânica e tratamento térmico” para processamentos com efetivação da reação com tratamento térmico após a ativação mecânica proporcionada pela moagem.

2.2. Materiais Nanoestruturados

Os processos de moagem de alta energia despertaram o interesse para materiais de tamanhos nanométricos por estes apresentarem um conjunto de características peculiares em suas propriedades em função de suas dimensões muito reduzidas e também em função do aumento da energia interna ocasionada pelo aumento da quantidade de defeitos nas partículas^{50,51}.

Os materiais nanométricos ou nanoestruturados são definidos como os materiais que apresentam pelo menos uma de suas dimensões compreendidas entre 1 e 100 nanômetros¹. Estas dimensões extremamente pequenas acarretam a concentração de uma grande fração de átomos na superfície dos grãos, proporcionando maior difusividade, reatividade, resistência mecânica, dureza, ductilidade, entre outras propriedades, em relação aos materiais de tamanho de grão convencionais. Estas características são atribuídas principalmente à diminuição do percurso para difusão; aumento da quantidade de defeitos internos e aumento da

energia superficial gerados durante as moagens de alta energia^{50,51,52,53,54} que levam ao aumento da energia interna.

Estas peculiaridades nas propriedades dos materiais nanoestruturados manifestam-se de várias formas como, por exemplo: aumento da solubilidade em ligas metálicas^{55,56,57,58,59,60,61}, amorfização de materiais cristalinos^{55,56,58,59,62,63,64,65}, diminuição de temperaturas críticas de reação e indução de reações no estado sólido^{25,32,66,67,68,69,70}, sendo seus mecanismos extensivamente pesquisados para vários sistemas.

Em relação às demais técnicas de obtenção de materiais nanoestruturados como, por exemplo: condensação em gás inerte, solidificação rápida, “*sputtering*”, cristalização de fases amorfas e processos químicos; a moagem de alta energia é a mais largamente utilizada⁷¹. A aceitação desta classe de processos se deve à sua alta versatilidade que possibilita a produção de uma grande variedade de materiais nanoestruturados. A simplicidade dos processos de moagem de alta energia e o relativo baixo custo dos equipamentos utilizados também contribuem para o aumento dos trabalhos nesta área. Esta simplicidade facilita o aumento da escala de processamento, o que consiste em uma vantagem de caráter tecnológico em relação aos demais processos^{71,72}.

A principal desvantagem da moagem de alta energia é a contaminação que é ocasionada pelos utensílios utilizados ou ainda pela atmosfera de moagem. Estes fatores negativos podem ser minimizados com a utilização de utensílios de material similar aos processados; adição de substâncias lubrificantes ou surfactantes, também conhecidos como agentes de controle de processo; e a utilização de atmosfera de moagem inerte^{5,28}.

2.3. Tipos de Moinho de Alta Energia

Os processos de moagem de alta energia envolvem a utilização de equipamentos cujos projetos devem seguir alguns critérios^{31,34} que possibilitem a obtenção de materiais nanométricos e a ocorrência de reações. Dentre os principais

critérios podem-se destacar: a velocidade de impacto dos corpos moedores de no mínimo 3 metros por segundo e a alta frequência de impacto. Apresenta-se como ponto de referência para a frequência de impactos, um valor em torno de 17 Hertz^{31,34}. Uma outra característica apresentada como importante no projeto de moinho de alta energia é a possibilidade de aumento de sua escala de processamento uma vez que alguns modelos se mostram mais dedicados à escala laboratorial.

Vários tipos moinhos de alta energia foram desenvolvidos para o estudo da obtenção de produtos por este processo. Dentre estes, são apresentados a seguir os principais equipamentos utilizados nas moagens de alta energia:

- Moinho Planetário. Este tipo de moinho consiste em frascos de moagem que apresentam movimentos de rotação e translação simultaneamente⁷³. O movimento de translação submete os frascos e os corpos moedores a uma força centrífuga que combinada com o movimento de rotação, promove a moagem por um processo semelhante ao de um moinho de bolas convencional, porém, com a aceleração equivalente à gravitacional aplicada no plano horizontal e com muito maior intensidade. Este tipo de moinho possibilita o processamento de pequenos e médios volumes, permite a realização de moagens com atmosfera controlada e é produzido comercialmente. A Figura 2.1 é uma representação esquemática do moinho tipo planetário⁷³.

- Moinho por Atrito. Este moinho é baseado em um processo de movimentação de esferas em um frasco por meio de uma haste giratória com braços transversais^{53,74,75}. A alta rotação proporciona a alta energia de moagem. Este tipo de equipamento é produzido comercialmente, sendo conhecido como “Attritor”, e possibilita o processamento de pequenos a grandes volumes de material⁷⁴. Neste equipamento há a possibilidade de processamento sob atmosfera controlada e variação da energia de moagem por meio do controle de rotação. A Figura 2.2 é uma representação esquemática deste moinho⁷⁴.

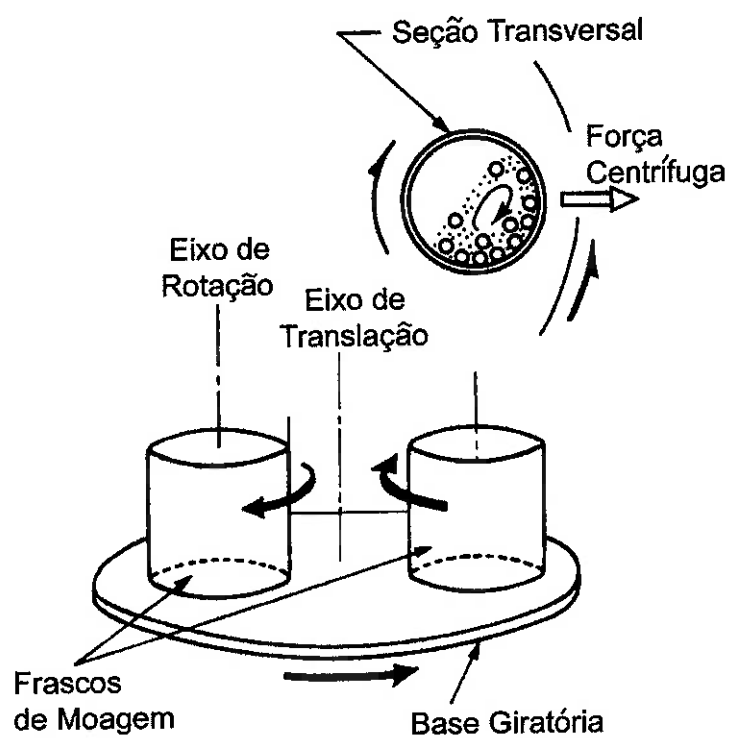


Figura 2. 1 - Representação esquemática do moinho do tipo planetário⁷³.

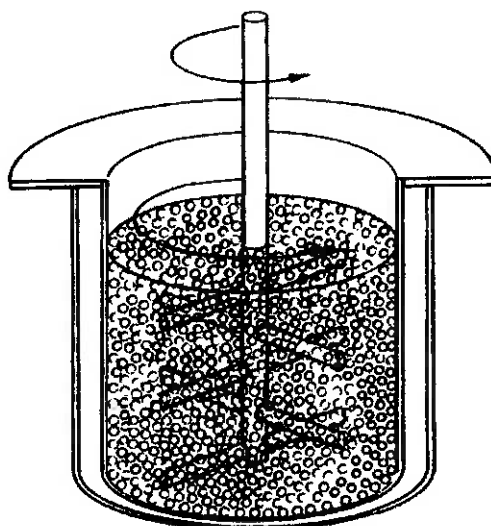


Figura 2. 2- Representação esquemática do moinho do tipo por atrito "Attritor"⁷⁴.

- Moinho Vibratório I . Existem dois tipos básicos de moinhos vibratórios mais utilizados. O primeiro tipo consiste em um sistema mecânico que oscila um frasco de moagem em movimentos circulares e o agita tridimensionalmente de modo simultâneo⁵³. Este tipo de moinho é produzido comercialmente sendo usualmente conhecido como “SPEX”. Sua capacidade de processamento é pequena, porém, a energia de moagem aplicada é elevada devido à alta frequência e velocidade de impacto^{53,29}. Há a possibilidade de realização de moagem com atmosfera controlada uma vez que a câmara de moagem é vedada. É um dos moinhos mais utilizados em trabalhos de pesquisa em moagem de alta energia. A Figura 2.3 ilustra esquematicamente a movimentação do jarro deste moinho²⁹.
- Moinho Vibratório II. Este outro tipo de moinho vibratório foi desenvolvido mais recentemente por Basset, Matteazzi e Miani³⁴ e consiste em um sistema que oscila, verticalmente e em alta frequência, uma câmara contendo os corpos moedores juntamente com o material a ser processado. Este sistema possibilita a aplicação de alta energia de moagem e o seu projeto permite, segundo os autores, uma fácil ampliação de escala. A Figura 2.4 apresenta um desenho esquemático deste moinho³⁴.

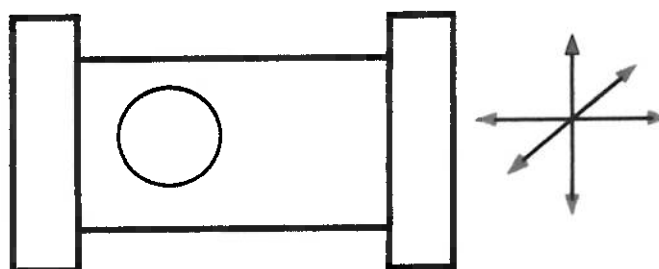


Figura 2. 3 - Representação esquemática do moinho do tipo vibratório “SPEX”²⁹.

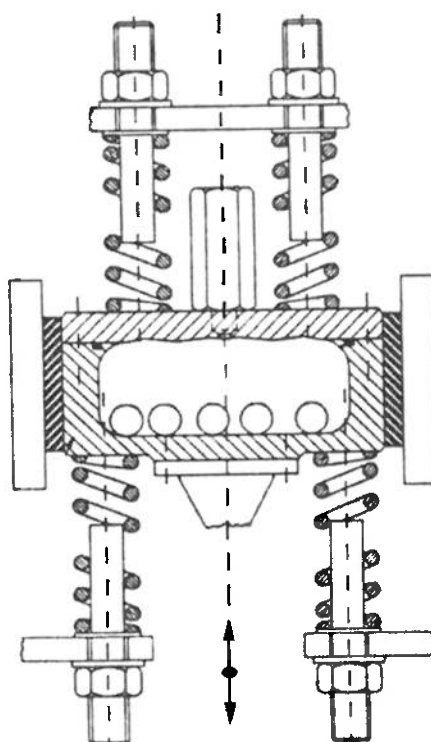


Figura 2. 4 - Representação do moinho do tipo vibratório desenvolvido por Basset e outros³⁴.

2.4. Moagem de Alta Energia

Na moagem de alta energia, a atuação mecânica dos corpos moedores ocasiona seqüências de deformação, fratura e soldagem a frio das partículas em função dos parâmetros de processo e das características do material processado.

2.4.1. Moagem de Alta Energia de Mistura de Componentes Dúcteis

Na moagem de materiais dúcteis, o material processado é submetido a seqüências de processos de deformação e soldagem a frio formando partículas de forma achatada ou ainda partículas formadas pela soldagem de várias partículas de forma achatada. A soldagem das partículas pode levar a um aumento do tamanho

médio das partículas^{76,77} numa etapa inicial. Uma parte do material processado pode aderir aos corpos moedores, formando uma camada que diminui o contato entre bolas e pode auxiliar a diminuição da contaminação da mistura^{78,79}.

No prosseguimento da moagem, os repetidos impactos levam ao aumento do encruamento e a fragilização do material processado, ocasionando seqüências de soldagens e fraturas que resultam em partículas de formas próximas da equiaxial. As partículas resultantes apresentam uma grande densidade de defeitos internos e podem apresentar deformações na rede ocasionadas pelo processamento⁸⁰.

2.4.2. Moagem de Alta Energia de Misturas de Componentes Frágeis

A moagem de alta energia de materiais frágeis pode resultar na formação de soluções sólidas dos componentes do material processado; em compostos intermetálicos ou ainda em ligas amorfas^{81,82}.

Neste sistema, as partículas se fragmentam com o andamento da moagem até a estabilização em um tamanho muito reduzido. No processamento de misturas de materiais frágeis, o componente mais frágil tende a ser envolto pelo componente menos frágil. Com as pequenas dimensões desta etapa, o transporte de massas das reações ocorre com o aumento localizado de temperatura, deformações de superfície, micro-deformações em volumes livres de defeitos e estados de tensão hidrostáticos⁸¹.

2.4.3. Moagem de Alta Energia de Mistura de Materiais Dúcteis e Frágeis

Na moagem de alta energia de misturas de materiais dúcteis e frágeis tem-se inicialmente a formação de partículas achatadas a partir do componente dúctil e a fragmentação das partículas do componente frágil. As partículas frágeis são aprisionadas e soldadas entre as partículas achatadas formando uma estrutura lamelar que, com a seqüência dos processos de deformação, soldagem e fratura; levam ao

refinamento desta estrutura com diminuição das distâncias interlamelares. Recentemente foi proposto um modelo no qual, no estágio estacionário, a microestrutura sofre um grande refinamento com partículas aleatoriamente orientadas e com os contornos de interface pouco visíveis⁸³ por microscopia ótica.

2.5. Reações por Moagens de Alta Energia

A elaboração de compostos por meio de reações que ocorrem em processos de moagem de alta energia, a temperaturas relativamente próximas à do meio ambiente² (menores que 100°C) e em sistemas a seco têm sido observadas para vários sistemas como: síntese de compostos intermetálicos, redução de óxidos metálicos aos seus respectivos metais, síntese de carbetos a partir de elementos puros, síntese de carbetos a partir da redução de óxidos.

A Tabela 2.1 mostra alguns exemplos de compostos elaborados por este processamento apresentados pela literatura:

Tabela 2. 1 - Exemplos de compostos e ligas obtidas por moagem de alta energia.

Compostos Intermetálicos	NbB ⁶⁴ , NbB ₂ ⁶⁴ , CrSi ₂ ⁶⁴ , Cr ₂ Nb ⁶⁴ , AlNi ⁶⁸ , AlNi ₃ ⁶⁸ , MoSi ₂ ⁸⁴ , NbSi ₂ ⁸⁴ , CrSi ⁸⁵ , Cr ₅ Si ₃ ⁸⁵ , Cr ₃ Si ⁸⁵ , TiB ₂ ^{86,87} , Al ₃ Fe ₃ ⁸⁸ , Al ₃ Nb ⁸⁸ , ZrAl ⁸⁸ , Zr ₂ Al ₃ ⁸⁸
Metais Obtidos a Partir da Redução de Óxidos	Fe ^{69,89,90,91,92} , Zn ^{70,93} , Cr ^{8,9,10} , Nb ^{4,94} , Ti ⁹ , Cu ^{91,95,96,97}
Carbetos Obtidos a Partir de Elementos Puros	TiC ^{2,30,98,99,100} , VC ^{101,102} , V ₂ C ^{101,102} , SiC ^{102,103} , ZrC ¹⁰⁴ , Fe ₃ C ^{2,105} , Cr ₂ C ₃ ^{11,12,13} , WC ¹⁰⁶
Carbetos Obtidos a Partir de Óxidos Metálicos	TiC ³³ , WC ³
Ligas metálicas	Al-Ni ^{57,107} , Al-Ti ^{107,108,109} , Nb-Si ¹¹⁰ , Nb-V-Al ¹¹¹ , Al-Fe-Nb ¹¹² , Fe-Si-B ⁵⁷ , W-Fe ⁵⁸ , CuW ⁵⁹ , Mg-Ni ¹¹³ , Ti-Mg ¹¹⁴ , Fe-Si-Nb ¹¹⁵ , NiTi ¹¹⁶

Resultados experimentais têm mostrado que as reações que ocorrem na moagem de alta energia podem ocorrer de forma auto-sustentada e auto-propagante conforme se verifica pelo monitoramento da temperatura do frasco de moagem^{117,118,119,120}. Um exemplo de reação auto-propagante e auto-sustentada é ilustrada pela Figura 2.5, obtida na redução do óxido de nióbio (Nb_2O_5) por alumínio metálico resultando em alumina (Al_2O_3) e nióbio metálico¹²¹.

Na reação auto-propagante e auto-sustentada verifica-se uma elevação abrupta da temperatura e a existência de um tempo de moagem característico para o início da reação para uma dada condição de processamento. Este tempo de ignição da reação pode estar relacionado com o aumento da difusividade ocasionada pelo aumento da densidade de defeitos das partículas e pela grande redução de seu tamanho, aliado a um ligeiro aumento da temperatura produzido pelo impacto dos corpos moedores, que possibilitaria a ativação das reações.

Um outro comportamento verificado no acompanhamento da temperatura nas reações é apresentado na Figura 2.6³.

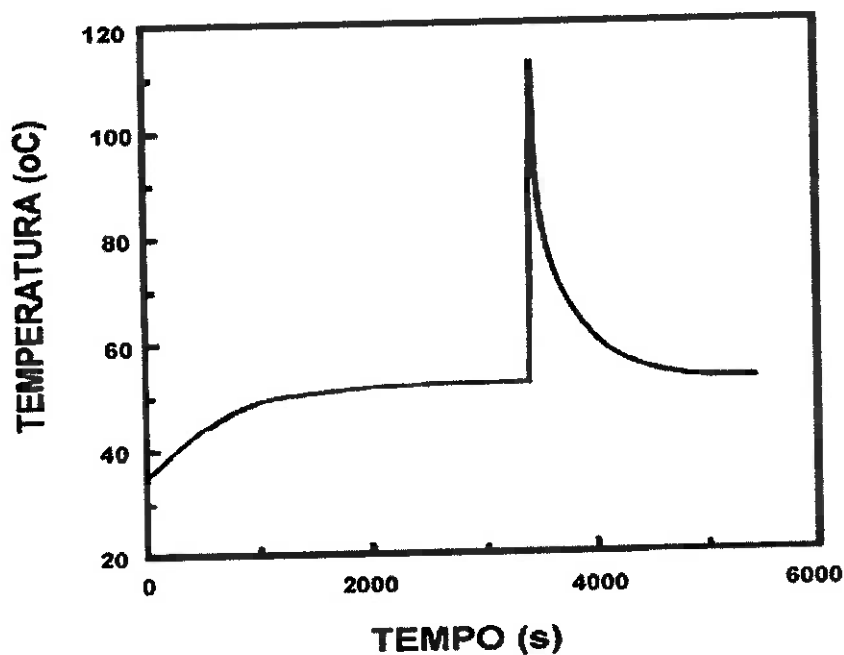


Figura 2.5 - Variação da temperatura do frasco de moagem em função do tempo na redução do óxido de nióbio por alumínio¹²¹.

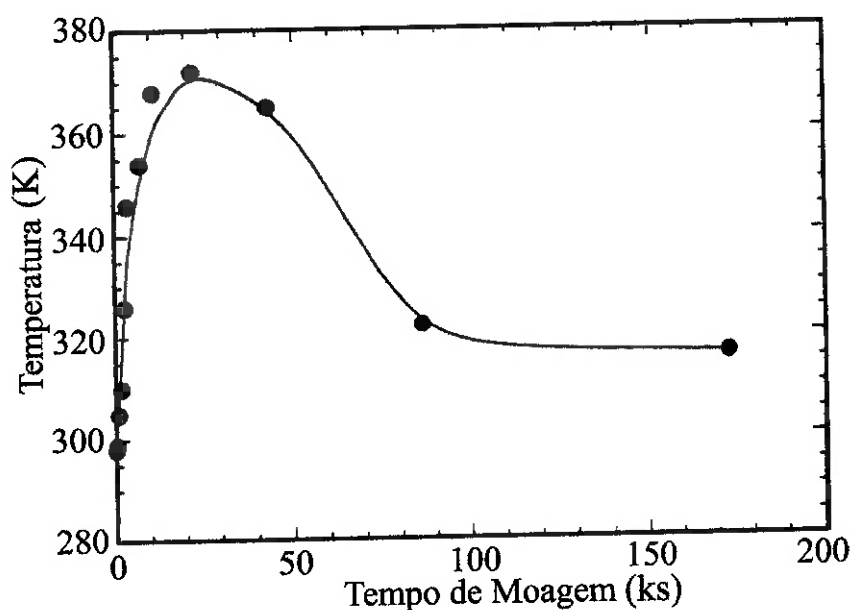


Figura 2. 6 - Variação da temperatura do frasco de moagem em função do tempo na síntese de carbeto de tungstênio³.

Na reação sem ignição e não auto-propagante, a temperatura não se eleva abruptamente indicando que a reação ocorre de forma mais contínua durante o processo de moagem. Esta característica foi verificada para síntese do carbeto de titânio⁹⁸ (TiC) a partir dos elementos puros e na elaboração do carbeto de tungstênio (WC) a partir da moagem do óxido de tungstênio³ (WO₃) juntamente com magnésio metálico e carbono.

2.6. Reações por Ativação Mecânica e Tratamento Térmico.

Em muitas situações a moagem de alta energia pode não levar à ocorrência de reações ou ainda, estas podem ocorrer somente após períodos muito longos de moagem. Nestas situações, a realização de tratamentos térmicos após a moagem por um período de moagem relativamente curto, pode promover a ocorrência das reações em temperaturas muito abaixo das encontradas para os materiais sem o prévio processamento mecânico. Este processo de síntese de

compostos por meio de tratamentos térmicos após processamento mecânico é conhecido como síntese ativada mecanicamente^{37,38}.

Este fato pode ser verificado¹⁰ pelas Figuras 2.7 e 2.8 nas quais são apresentadas curvas de análise térmica diferencial (DTA) para uma mistura de Cr_2O_3 e alumínio metálico nas condições: sem moagem, ou seja, sem ativação mecânica, e com moagem por 30 minutos, respectivamente.

Observa-se na Figura 2.7 a ocorrência de um pico endotérmico em torno de 660°C , correspondente à fusão do alumínio e a 1050°C , um pico exotérmico correspondente à redução do óxido de cromo pelo alumínio líquido. Na Figura 2.8 verifica-se que a moagem provocou profundas mudanças com o deslocamento do pico exotérmico correspondente à redução do óxido de cromo em temperaturas em torno de 600°C ¹⁰.

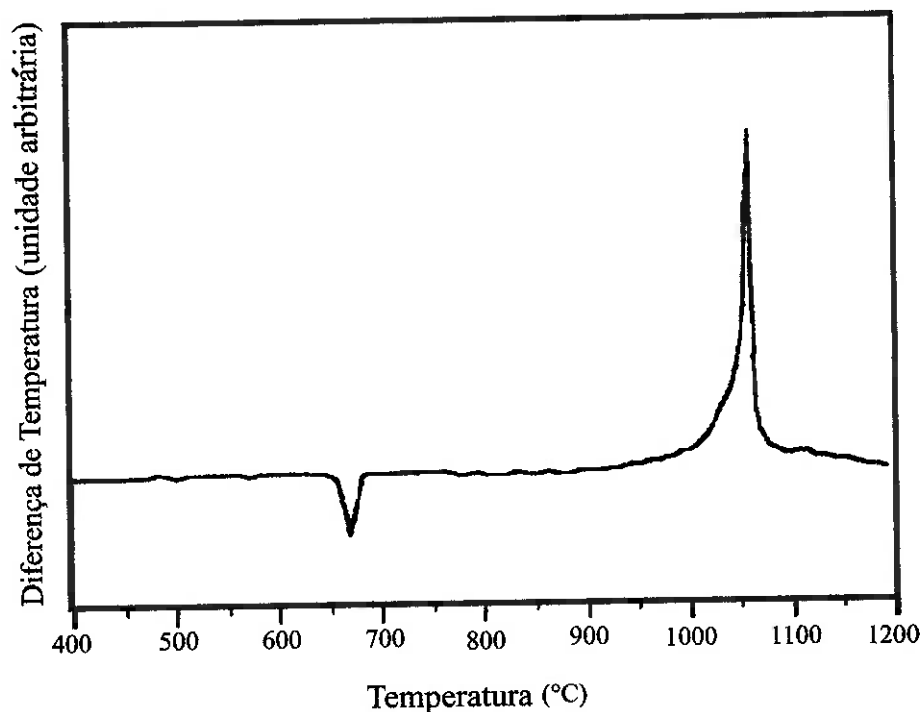


Figura 2. 7 - Análise térmica diferencial da mistura de $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ sem moagem¹⁰.

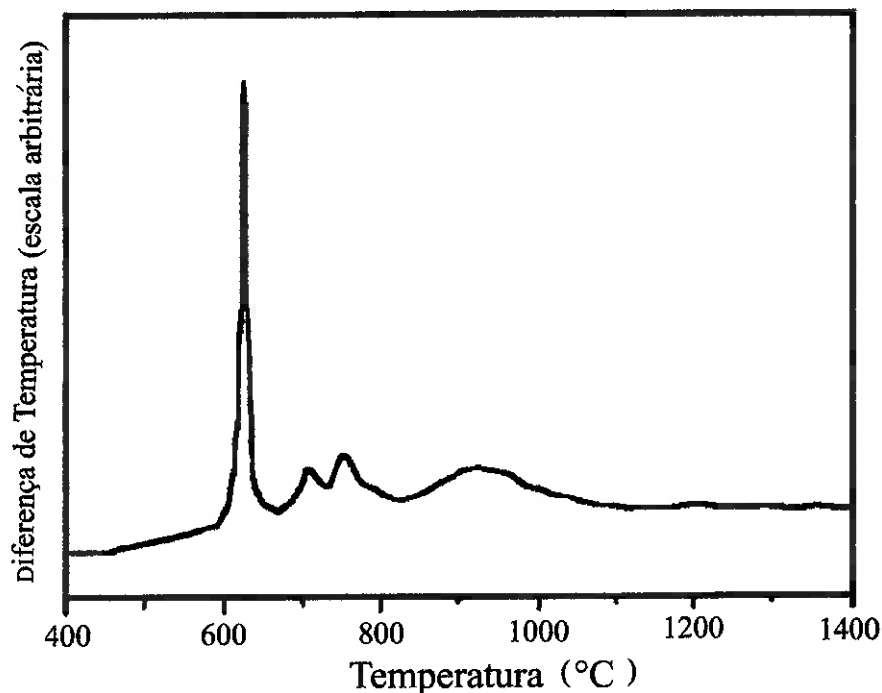


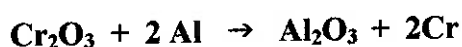
Figura 2. 8 - Análise térmica diferencial da mistura de Cr₂O₃+Al após moagem por 30 minutos¹⁰.

Este fato é devido ao processo de redução passar a ocorrer no estado sólido como consequência da grande redução do tamanho de partículas que, juntamente com um grande aumento na densidade de defeitos, aumenta a difusividade no material. Com isso a reação que ocorria no estado líquido com a fusão do alumínio, passa a ocorrer no estado sólido como função da difusão de curta distância como verificado para outros sistemas. Na seqüência, para temperaturas entre 650°C e 750°C, verifica-se a formação de compostos intermetálicos do tipo Al₇Cr e Al₆Cr que não são formados na reação sem ativação mecânica¹⁰.

2.7. Reações no Sistema do Cromo

2.7.1. Redução do Óxido de Cromo

Uma das possibilidades da redução do óxido de cromo é a realização por meio de alumínio metálico que é dada pela reação:



Eq. 2 1

Para esta reação, a variação da energia de Gibbs de formação a 298K é -12,7 kJ/mol¹²², a entalpia de reação é de -535 kJ/mol a 298 K e a temperatura adiabática é de 2584 K sendo necessário a utilização de um excesso do agente redutor para um melhor rendimento da reação¹⁰, em função da formação da camada de óxido na superfície. Este excesso, porém, pode levar à formação de compostos de alumínio e cromo conforme mostrado pelo diagrama de equilíbrio¹²³ apresentado na Figura 2.9.

A redução do óxido de cromo ao cromo metálico pelo alumínio pode ser realizada por meio de moagem de alta energia, conforme é ilustrado pela Figura 2.10, obtida em moinho planetário com esferas de aço de 15 mm de diâmetro para diversos tempos de moagem^{8,9}.

Esta reação também pode ser obtida por meio de um moinho do tipo "SPEX" com frascos e esferas de aço inoxidável para tempos superiores a 100 minutos⁸.

Para estas duas situações, verifica-se que os picos referentes ao cromo metálico obtido na difração de raios-X, formam-se de forma gradual e se apresentam com grande largura e relativa baixa intensidade. Este fato indica que a reação não sofre auto-ignição e auto-propagação e o cromo metálico formado é constituído de partículas de tamanho muito pequeno e com grande quantidade de defeitos.

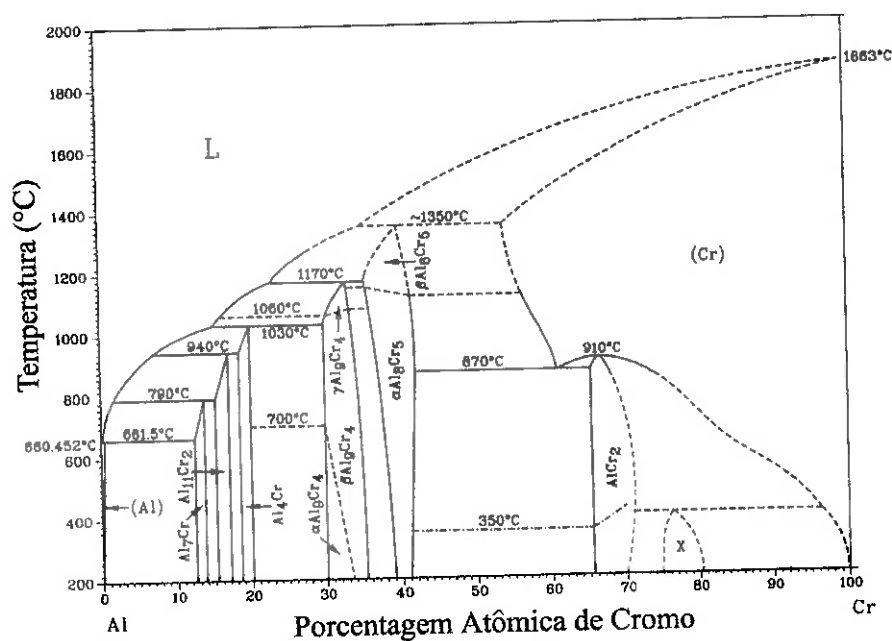


Figura 2. 9 - Diagrama de Equilíbrio Al-Cr¹²³.

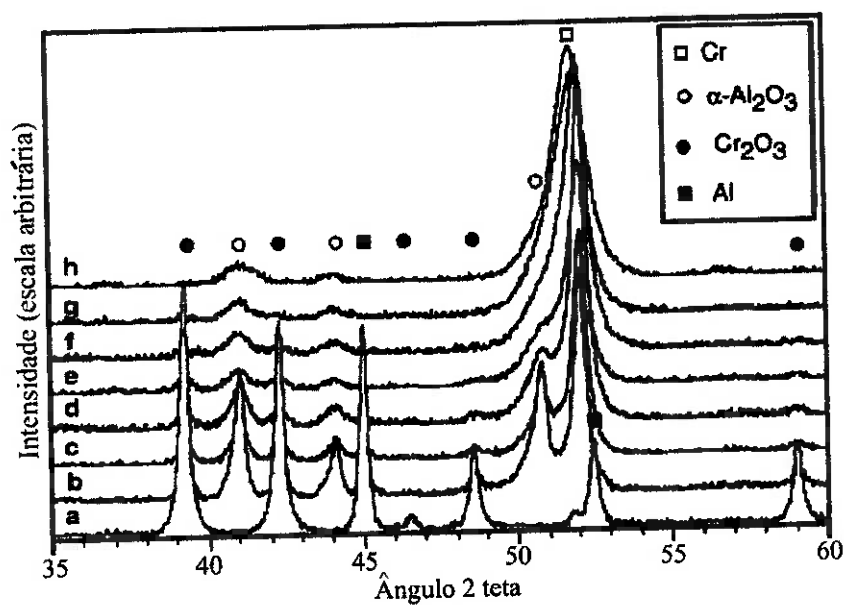


Figura 2. 10 – Difração de raios-X de produtos da moagem de Cr_2O_3 com Al metálico para vários tempos de processamento¹⁰: a) 8min; b)15 min; c)23min; d)30min; e)45min; f)60min; g)90min e h)180min.

2.7.2. Síntese de Carbetos de Cromo por Meio de Moagem de Alta Energia

O sistema composto por cromo e carbono exibe como principais compostos formados, três tipos de carbetos conforme pode ser observado pelo respectivo diagrama de equilíbrio¹²⁴ apresentado na Figura 2.11.

A Tabela 2.2 apresenta os valores de entalpia de formação e variação de energia livre de Gibbs de formação destes carbetos¹²⁵.

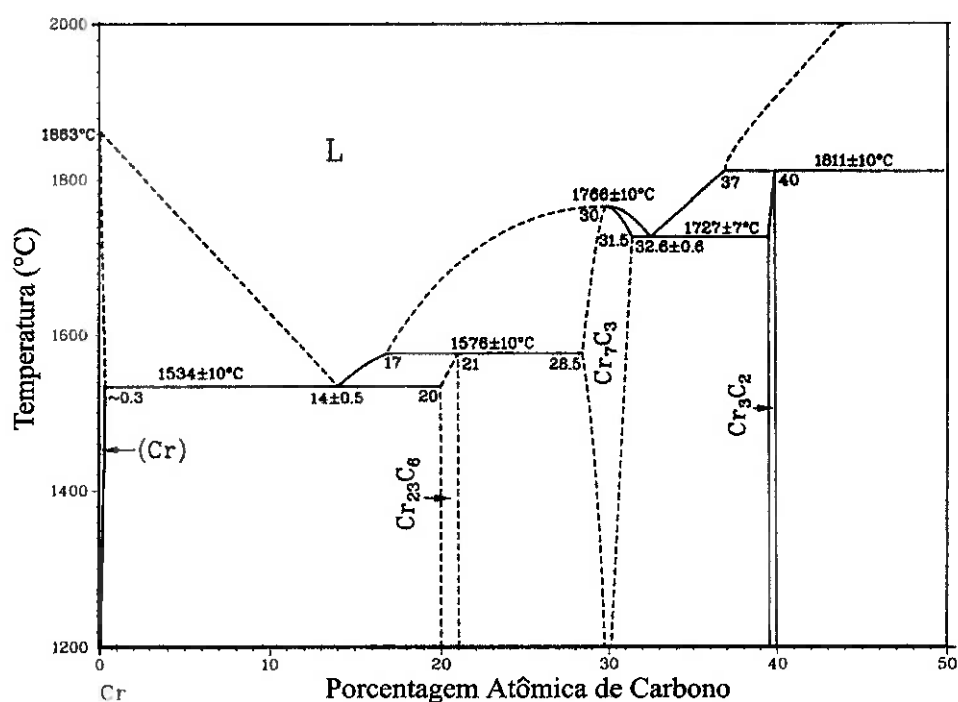


Figura 2. 11 – Diagrama de Equilíbrio Cr-C¹²⁴.

Tabela 2. 2 - Valores de Entalpia de Formação e Variação de Energia de Gibbs de Formação de Carbetos de Cromo¹²⁵.

Carbeto	Entalpia de formação(298K) (J/mol)	Energia de Gibbs de formação (J/mol)	Energia de Gibbs de formação(298K) (J/mol)
Cr_{23}C_6	-343.900	-236.331 – 86,2T (± 10.000)	-262.019
Cr_7C_3	-144.400	-92.067 – 41,5T (± 2.800)	-104.434
Cr_3C_2	-72.000	-54.344 – 19,57T (± 9.400)	-60.155

A síntese de carbetos de cromo por meio de moagens de alta energia a partir dos elementos puros pode ser realizada, sendo que vários tipos de carbetos podem ser formados em função da relação estequiométrica da carga processada. A Figura 2.12¹¹ mostra a formação por moagem de alta energia de carbetos de cromo do tipo Cr_7C_3 obtida em um moinho do tipo vibratório para cargas de moagem com relação atômica de 70% de cromo e 30 % de carbono.

A Figura 2.13 mostra a formação de carbetos do tipo Cr_3C_2 utilizando um moinho “SPEX” com uma relação atômica de carga de moagem de 60% de cromo e 40 % de carbono¹¹.

Verifica-se nos dois casos, que a moagem de alta energia produz carbetos cujos respectivos picos na difração de raios-x se apresentam de forma pouco definida, indicando também, um tamanho de partículas muito pequeno e grande quantidade de defeitos.

Observa-se ainda nestas figuras, que a realização de tratamentos de recozimento nos produtos de moagem efetivam as reações com o aumento da intensidade dos picos e diminuição de suas larguras. Analogamente à redução do óxido de cromo por alumínio, este fato também indica a síntese de carbetos de cromo por meio da ativação mecânica e tratamento térmico como um método mais efetivo para a obtenção destes compostos.

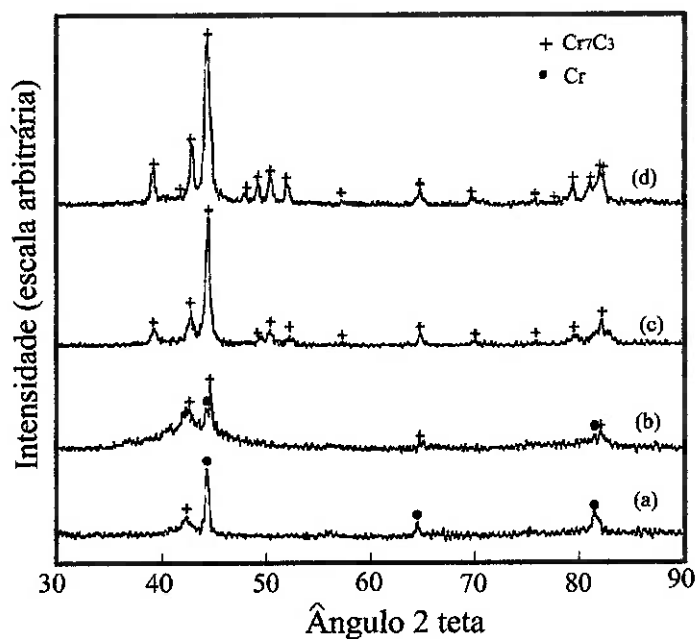


Figura 2. 12 - Síntese de Cr_7C_3 . Difração de R-X para amostras processadas por (a)0hs, (b)48hs, (c)96hs, (d)192hs seguido de recozimento a 550°C por 70min^{11} .

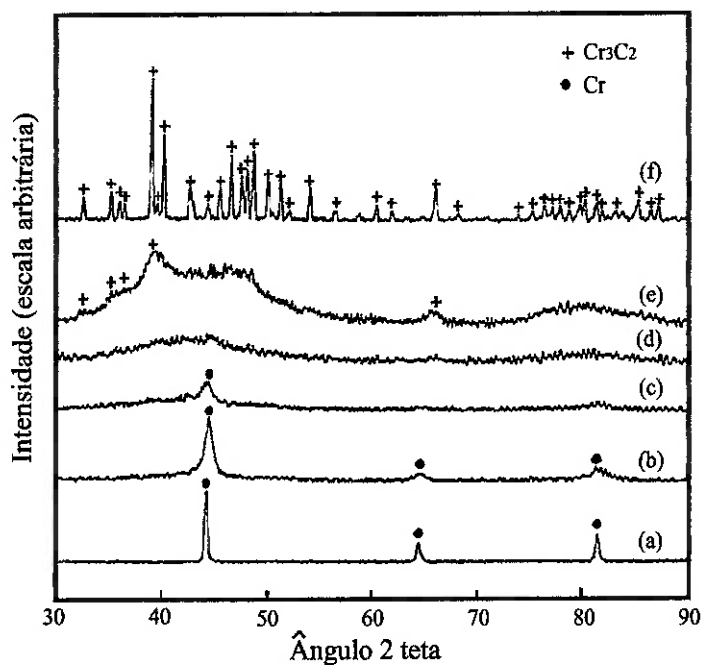


Figura 2. 13 - Síntese mecanicamente ativada de Cr_3C_2 . Difração de R-X para amostras processadas por (a)0hs, (b)6hs, (c)10hs, (d)16hs, (e)20hs e (f)20 hs seguido de recozimento a 800°C por 70min^{11} .

A relação estequiométrica da carga de moagem em processos de síntese mecanicamente ativada de carbeto de cromo tem grande influência no tipo de carbeto formado conforme se observa na Figura 2.14¹². Neste caso, cargas de moagem com relações atômicas de 80% de cromo e 20% de carbono; 70% de cromo e 30% de carbono; e 60% de cromo e 40% de carbono, foram processadas e um moinho tipo planetário por 40 minutos e recozidas por 3 horas a 800°C gerando 3 tipos de distintos de carbeto de cromo.

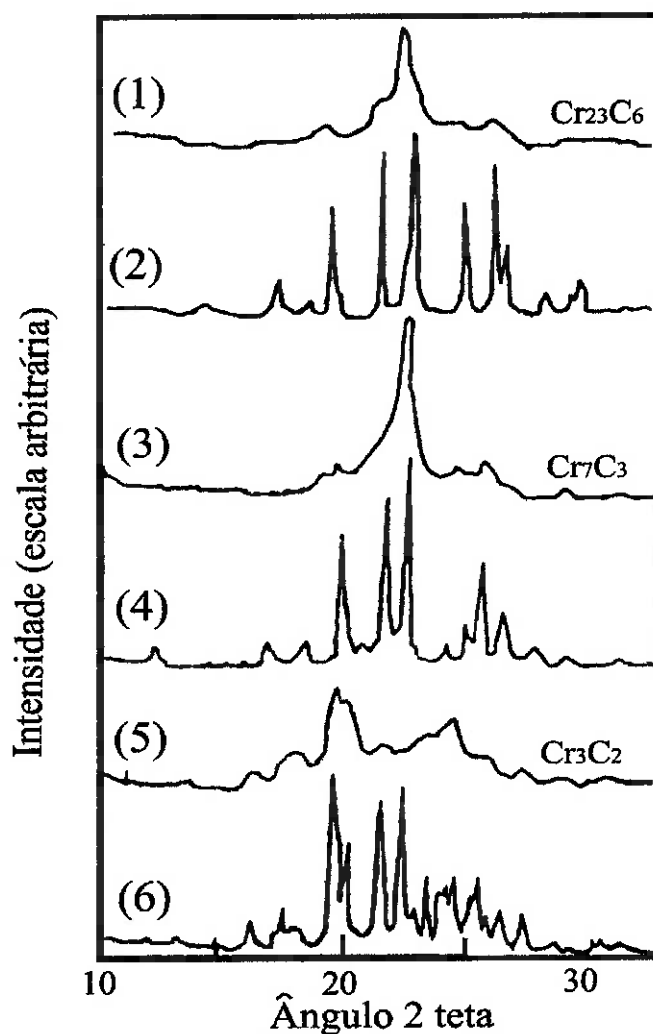


Figura 2. 14 - Síntese mecanicamente ativada de carbeto de cromo¹². Difração de R-X p/ amostras após moagem por 40 min. (1,3,5) Difração de R-X p/ amostras após moagem e recozimento a 800°C por 3h.(2,4,6)(1,2) 80Cr/20C; (3,4) 70Cr/30C e (5,6) 60Cr/40C.

A temperatura do tratamento térmico realizado no material processado também tem grande influência no tipo de carbeto de cromo formado¹³ conforme observado na Figura 2.15, onde verifica-se, por meio da difração de raios-x, a formação de carbetos dos tipos $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 e Cr_3C_2 por ativação mecânica conforme a temperatura de tratamento. Esta ativação consistiu no processamento de uma carga com relação atômica de 50% de cromo e 50% de carbono, em um moinho “SPEX” por 25 horas.

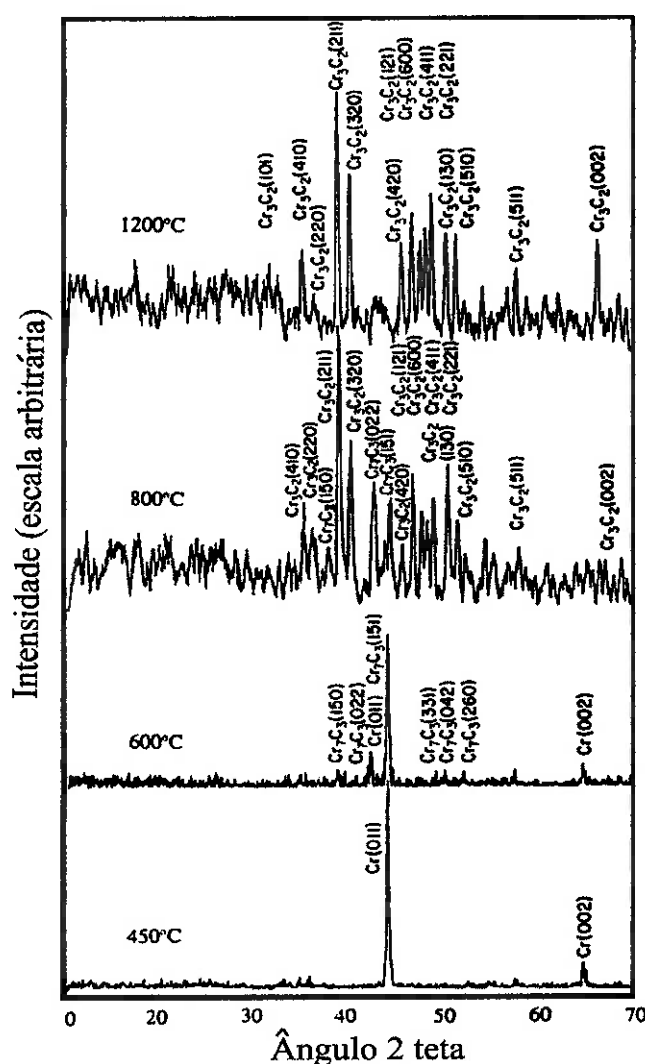


Figura 2. 15 - Efeito da temperatura de tratamento no tipo de carbeto formado após ativação mecânica em “SPEX” por 25 horas¹³. Tratados termicamente por 10 horas.

A moagem de alta energia é apresentada como um campo promissor para o processamento de materiais que possibilita a obtenção de compostos nanoestruturados e a ocorrência de reações por rotas não convencionais.

Uma grande variedade de sistemas metálicos, cerâmicos e mistos é atualmente estudada em função da versatilidade deste processo e dos vários modelos de equipamentos existentes.

O estudo da utilização da moagem de alta energia no processamento do sistema do cromo apresenta campos a serem investigados de grande interesse tecnológico.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada uma breve descrição dos equipamentos, acessórios e dispositivos utilizados neste trabalho. É apresentada a caracterização das matérias-primas e das técnicas utilizadas nas análises das matérias-primas e dos produtos obtidos .

3.1. Equipamentos Utilizados

3.1.1. Sistema de Moagem

As moagens foram realizadas em um moinho marca SPEX CertPrep, modelo 8000 Mixer/Mill. Este moinho foi acondicionado em uma cabine com revestimento de camadas de espumas de poliuretano para absorção e uma camada de chumbo metálico para isolamento do ruído gerado. Uma das camadas de espuma possui uma forma superficial que otimiza a absorção do ruído gerado. Este revestimento apresenta também características de isolamento térmico, que tornou necessário a instalação de um sistema exaustão para renovação do ar da cabine e evitar um aquecimento excessivo do seu interior. A Figura 3.1 apresenta a vista geral deste sistema montado.

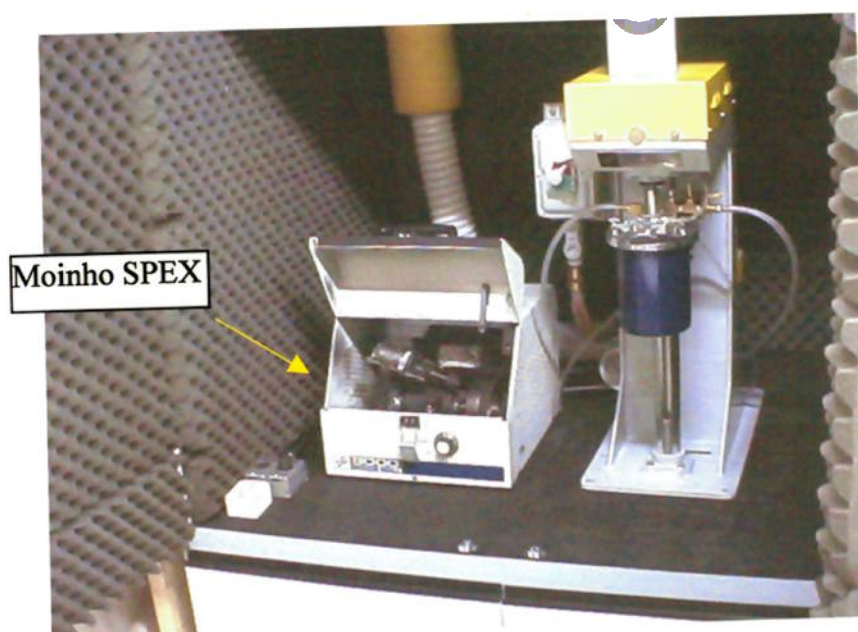


Figura 3. 1 – Instalações do moinho SPEX 8000 Mixer/Mill utilizado nas moagens.

As moagens foram realizadas em recipientes de aço-ferramenta fornecidos pelo fabricante do moinho. Estes recipientes são cilíndricos e possuem um volume útil de 40 ml. Para todas as moagens, utilizaram-se conjuntos de corpos moedores compostos de duas esferas de 12,7 mm de diâmetro e quatro esferas de 6,4 mm de diâmetro confeccionadas em aço-cromo SAE 52100.

Utilizou-se atmosfera de argônio para todas as moagens as quais foram obtidas com a utilização de um sistema composto de uma cabine de manipulação do tipo “*glove box*” e de uma bomba de vácuo.

A evolução da temperatura do recipiente de moagem durante o processamento foi acompanhada por um sistema de leitura e armazenamento dados do tipo “*Data Logger*” marca Delta Ohm, modelo DO 9416. As medidas foram realizadas com a fixação de um termopar do tipo K junto à superfície externa das paredes do recipiente de moagem. Este sistema é mostrado na Figura 3.2.

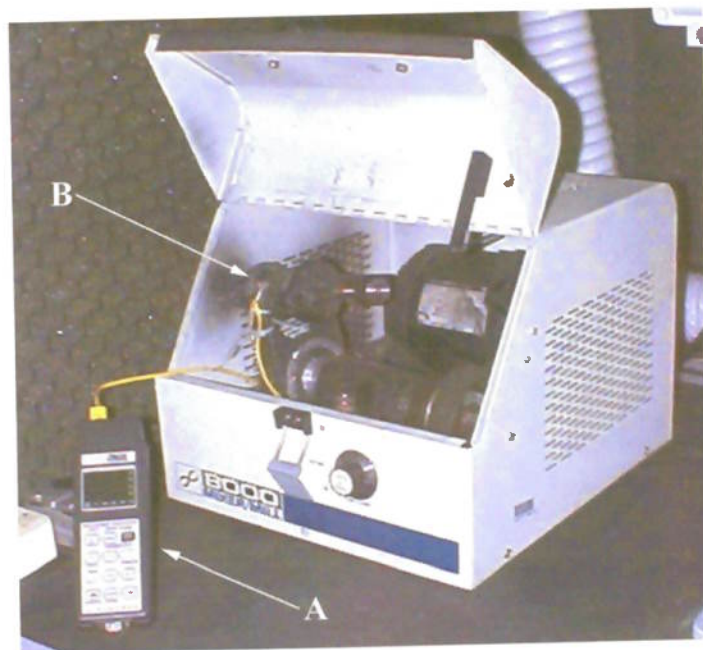


Figura 3. 2 – Montagem do sistema de leitura e armazenamento de dados instalado nas paredes externas do recipiente de moagem. A = “*data logger*”, B = termopar conectado no recipiente de moagem.

3.1.2. Sistema de Tratamento Térmico

Para a realização dos tratamentos térmicos, os produtos de moagens foram conformados na forma de pastilhas de 8 mm de diâmetro e 3 mm de altura. Foi utilizada uma carga de conformação de 2000 kgf resultando em uma pressão de conformação de aproximadamente 4000 kgf/cm².

Os tratamentos foram realizados sob vácuo ou atmosfera dinâmica de argônio com o encapsulamento das amostras em tubos de quartzo de 10 mm de diâmetro. Para uma maior garantia da ausência de oxigênio em contato com as amostras, foram introduzidos cavacos de titânio metálico nos interior das cápsulas.

Os tratamentos térmicos dos produtos de moagem foram realizados em um forno elétrico tubular de 2 kVA de potência construído para temperaturas de até 1300 °C. Este forno foi construído com uma câmara tubular de mulita envolta em resistência solenoidal de Khantal A1. Utilizou-se uma camada isolante de manta refratária silico-aluminosa de aproximadamente 150 mm de espessura e revestimento externo de aço inoxidável AISI 304. Na extremidade externa do tubo de mulita foi instalado um suporte para o dispositivo de controle de atmosfera de tratamento.

A atmosfera dinâmica de tratamento foi obtida com a construção de um dispositivo que consiste em um tubo de quartzo fechado em uma das extremidades e com conexões para uma bomba de vácuo e a uma rede de argônio na outra. A amostra é colocada dentro do tubo junto à extremidade fechada, a qual é aquecida dentro de um forno, enquanto o controle da atmosfera de tratamento é realizado na outra extremidade posicionada fora do forno. O dispositivo possui uma válvula de alívio que mantém uma pressão interna em atmosfera de argônio ligeiramente superior à pressão externa. A Figura 3.3 mostra o dispositivo construído.

A Figura 3.4 mostra o dispositivo de tratamento térmico construído em posição para a realização dos tratamentos. A extremidade fechada do tubo de quartzo se encontra dentro do forno enquanto a outra extremidade se encontra conectada à rede de argônio fora da zona de aquecimento.

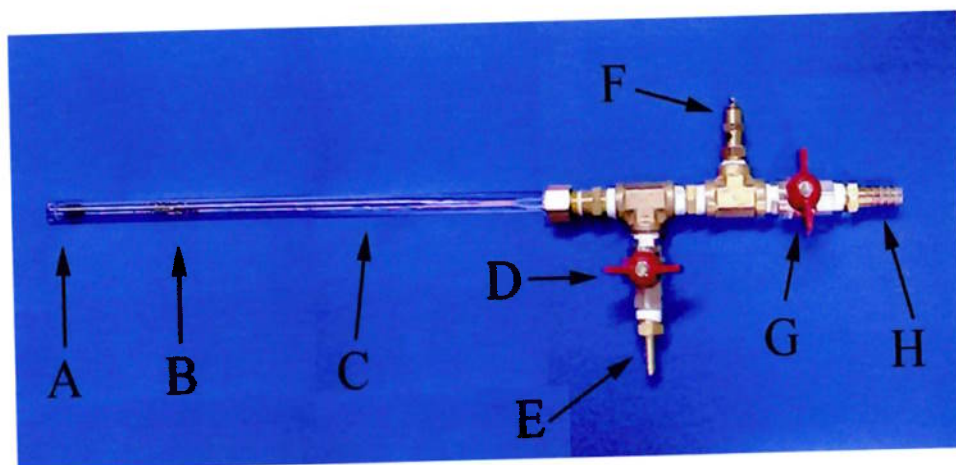


Figura 3.3 – Dispositivo para tratamento térmico em atmosfera dinâmica utilizado. Componentes: A = amostras, B = cavacos de titânio metálico, C = tubo de quartzo, D = válvula de controle da entrada de argônio, E = conexão de entrada de argônio, F = válvula de alívio, G = válvula de controle do vácuo e H = conexão para a bomba de vácuo.

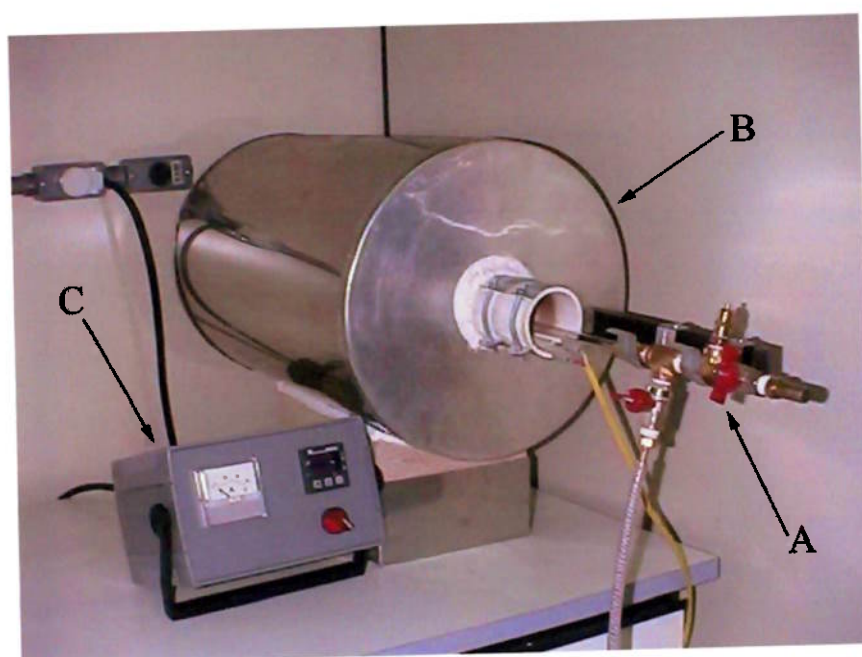


Figura 3.4 – Sistema de tratamento térmico com atmosfera dinâmica construído. Componentes: A = dispositivo de atmosfera dinâmica, B = forno e C = controlador de temperatura.

Os equipamentos descritos nos sub-capítulos 3.1.1. e 3.1.2. encontram-se instalados no Laboratório de Moagem de Alta Energia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica – USP.

3.1.3. Análises dos reagentes e produtos

3.1.3.1. Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento DTA/TG marca Netzsch, modelo STA 409 do Laboratório de Processos de Altas Temperaturas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica – USP. A massa das amostras analisadas foi de 20 mg e utilizou-se a mesma massa de alumina como material de referência. A taxa de aquecimento adotada foi de 10°C por minuto para todas as análises. As análises da grafita foram realizadas em atmosfera de ar sintético e as análises dos produtos de moagem foram realizadas com argônio com grau de pureza 5.0. Este equipamento foi devidamente calibrado e avaliado previamente à realização das análises do presente trabalho¹²⁶. A Figura 3.5 mostra a uma vista geral deste equipamento instalado no laboratório.



Figura 3. 5 – Vista geral das instalações do equipamento de análises térmicas.

3.1.3.2. Análises por difração de raios-x

As difrações de raios-x foram realizadas em um difratômetro de raios-X marca Philips modelo MPD 1880 do Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica-USP e um difratômetro marca Siemens, modelo D-5000, do CCDM- Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais em São Carlos (SP).

Para ambos os equipamentos, as difrações de raios-x foram realizadas utilizando tubo de cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) com tensão do filamento de 40 kV e corrente de 40 mA. O tamanho de passo utilizado em todas as difrações foi de $0,03^\circ$.

3.1.3.3. Microscopia eletrônica

As observações e análises por microscopia eletrônica de varredura foram feitas em um equipamento marca Leica, modelo Stereoscan 440 com sistema de micro-análise por dispersão de energia, marca Oxford, do Laboratório de Caracterização Tecnológica –LCT do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica-USP; e um equipamento marca Philips, modelo XL30 com sistema de micro-análise por dispersão de energia, marca EDAX, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica –USP. Nestes equipamentos foram utilizadas as técnicas de formação de imagens por elétrons secundários e retro-espalhados. Foram realizadas análises químicas de micro-regiões por espectroscopia por dispersão de energia em algumas das amostras analisadas. As amostras na forma de pastilhas foram previamente recobertas com carbono ou com ouro para aumentar a condutividade elétrica da superfície a ser analisada.

Observações por microscopia eletrônica de transmissão e análises por difração de elétrons foram realizadas em um equipamento marca Phillips, modelo CM120, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

3.1.3.4. Determinação de tamanho de partículas e análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios-x

O tamanho de partículas dos reagentes e dos produtos de moagem foram obtidos por meio de um equipamento de determinação de tamanho de partícula por espalhamento de raios laser de baixo ângulo marca Malvern , modelo Mastersize Microplus V.2.19.

Utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios-x marca Philips, modelo PW 2404, para análise química análises dos reagentes. Estes equipamentos são do Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica- USP.

3.2. Reagentes Utilizados

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: cromo metálico na forma de fragmentos; óxido de cromo (Cr_2O_3) , óxido de alumínio (Al_2O_3), alumínio metálico e grafite, adquiridos na forma de pós, sendo que a grafite utilizada foi adquirida de duas fontes distintas e assim, caracterizadas separadamente e identificadas como Grafite01 e Grafite02. Os reagentes foram caracterizados por meio de difração de raios-X, análise química semi-quantitativa por meio de fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, determinação de tamanho de partícula por espalhamento de laser de baixo ângulo e análise térmica diferencial com termogravimetria.

3.3. Métodos e Procedimentos

3.3.1 Moagem

Utilizaram-se poderes de moagem, isto é, a relações entre massas de corpos moedores e massas de material a moer, de 7,5:1 e 5:1 nas moagens realizadas.

A obtenção da atmosfera de moagem em argônio, foi por meio da utilização da “*glove box*” na qual os recipientes de moagens eram carregados e fechados hermeticamente. Adotou-se um procedimento de purificação da atmosfera de argônio da “*glove box*” com a realização de vácuo e purga com argônio por cinco vezes antes do procedimento de manipulação da carga .

Foram realizadas moagens de misturas de óxido de cromo e alumínio metálico; cromo metálico e grafite e, óxido de cromo com adição de alumínio metálico e grafite. As misturas foram preparadas com a pesagem e mistura dos reagentes em proporções distintas de acordo com a reação a ser investigada. A Tabela 3.1 resume as proporções de reagentes, em relação atômica, utilizados para cada reação.

Tabela 3.1 – Proporção de Reagentes Utilizadas nas Moagens

Reação	Proporções de Reagentes	Observações sobre a composição
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$	$1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al}$	Estequiométrico excesso de 10% de Al
Cr + C	$3\text{Cr} + 4\text{C}$	Excesso de C p/ formação de Cr_3C_2 Utilizou-se Grafite 02
	$2\text{Cr} + 1\text{C}$	Falta de C p/ formação de Cr_3C_2 . Utilizou-se Grafite 01
	$3\text{Cr} + 2\text{C}$	Estequiométrico para formação de Cr_3C_2 Utilizou-se Grafite 02
	$23\text{Cr} + 6\text{C}$	Estequiométrico para formação de Cr_{23}C_6 Utilizou-se Grafite 02
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al} + \text{C}$	$1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 2,67\text{C}$	Excesso de 10% de Al p/ redução do óxido e excesso de C p/ formação de Cr_3C_2 . Utilizou-se Grafite 02.
	$1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$	Excesso de 10% de Al p/ redução do óxido e falta de C p/ formação de Cr_3C_2 . Utilizou-se Grafite 01
	$1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,33\text{C}$	Excesso de 10% de Al p/ redução do óxido e excesso de C p/ formação de Cr_3C_2 . Utilizou-se Grafite 02

A massa da carga de bolas em cada moagem foi em torno de 20 g e a massa de amostra utilizada foi da ordem de 2,7 e 4,1 g para os poderes de moagem de 7,5:1 e 5:1, respectivamente.

Após cada moagem, os produtos foram caracterizados por meio de difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura, análise térmica diferencial, determinação do tamanho de partícula espalhamento de laser e por alargamento de picos de difração de raios-X.

Os tempos de moagem investigados neste trabalho para cada mistura são apresentados na Tabela 3.2

Tabela 3. 2 – Tempos e poderes de moagem de moagens realizadas para cada mistura

Composição da carga de moagem	Poder de Moagem	Tempos de moagem (h)											
		1	2	4	5	8	10	15	16	20	25	30	40
1Cr ₂ O ₃ + 2,2Al	5:1	X	X	X		X			X				X
1Cr ₂ O ₃ + 2,2Al	7,5:1	X	X	X		X			X				
3Cr + 4C	7,5:1	X	X	X		X			X				
2Cr + 1C	7,5:1				X		X	X		X	X		
3Cr + 2C	7,5:1	X	X	X		X			X				
3Cr + 2C	5:1	X	X	X		X			X				
23Cr, 6C	7,5:1	X	X	X		X			X				
1Cr ₂ O ₃ + 2,2Al + 2,67C	7,5:1	X	X	X		X			X				
1Cr ₂ O ₃ + 2,2Al + 2,67C	5:1	X	X	X		X			X				
1Cr ₂ O ₃ + 2,2Al + 1C	7,5:1						X			X		X	X
1Cr ₂ O ₃ + 2,2Al + 1,33C	7,5:1	X	X	X		X			X				

3.3.2. Determinação de Tamanho de Cristalitos.

Determinou-se o tamanho médio de cristalitos dos produtos de moagem por meio das medidas do alargamento de picos dos respectivos difratogramas de raios-x^{127,128}. Os cálculos foram realizados utilizando a equação de Scherrer¹²⁹:

$$B_C = 0,9 \lambda / D \cdot \cos\theta \quad \text{Eq. 3. 1}$$

Nesta equação, D é o tamanho médio de cristalitos, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, θ é o ângulo de Bragg e B_C é o alargamento do pico à meia altura corrigido para fatores instrumentais e de deformação do material. Esta correção é obtida pela relação:

$$B_C^2 = B_M^2 + B_P^2 \quad \text{Eq. 3. 2}$$

Para esta relação, B_M é a largura do pico à meia altura do material moído, B_P é a largura do pico à meia altura do material em tamanho micrométrico e recozido. Este método tem sido utilizado para vários sistemas em moagem de alta energia^{114,130,131,132}.

A determinação da largura dos picos foi realizada com o auxílio do programa de análises de difratogramas desenvolvido pela Philips denominado APD-Automated Powder Diffraction¹³³.

3.3.3 Tratamentos Térmicos.

Os tratamentos das amostras foram realizados sob vácuo em cápsulas seladas ou sob uma atmosfera dinâmica de argônio de acordo com a possibilidade da evolução de gases durante o tratamento. Assim para os tratamentos dos produtos de moagem da mistura de óxido de cromo e alumínio, os tratamentos foram realizados sob vácuo em cápsulas seladas. O vácuo utilizado para estas cápsulas foi de 8 kPa e, para garantir uma maior proteção da amostras contra oxigênio em seu interior, as

amostras foram seladas juntamente com cavacos de titânio metálico para o consumo preferencial das moléculas de oxigênio remanescentes.

Para os tratamentos dos produtos de moagem das misturas com possibilidade de geração de gases o procedimento adotado para obtenção da atmosfera inerte foi a realização sob atmosfera dinâmica de argônio em uma cápsula de quartzo. Para uma maior purificação da atmosfera no interior do tubo, adotou-se como procedimento a realização de vácuo e purga com argônio por cinco vezes após os quais foi mantida uma pequena pressão positiva dentro da cápsula. Neste caso também foi adotada a introdução de cavacos de titânio metálicos para consumo preferencial das moléculas de oxigênio remanescente.

3.4. Caracterização dos reagentes

A Tabela 3.3 apresenta os resultados da análise química do cromo e do alumínio metálicos; e a Tabela 3.4 apresenta por sua vez, os resultados das análises químicas do óxido de cromo e do óxido de alumínio. Estes dados foram obtidos por análise semi-quantitativa por fluorescência de raios-x destes reagentes.

Observa-se que todos os reagentes apresentaram um nível de pureza superior a 99,5%, à exceção do cromo metálico que possui um teor de impurezas em torno de 2% superior aos demais reagentes.

As Figuras 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11 mostram os difratogramas obtidos de amostras de óxido de cromo, cromo metálico, óxido de alumínio, alumina e Grafite01 e Grafite02, respectivamente.

Os picos verificados em cada difratograma se apresentaram de acordo com o banco de dados do “*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*” (JCPDS) dos respectivos compostos confirmando os dados da fluorescência previamente realizados.

Tabela 3. 3– Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios-x do cromo e do alumínio metálicos

Reagentes	Cr /(% em peso)	Al/(% em peso)
Cromo	97,4	-
Ferro	0,98	0,07
Alumínio	0,87	99,7
Silício	0,31	0,14
Titânio	0,15	-
Enxofre	0,10	-
Cálcio	0,07	-
Zinco	0,03	-
Nióbio	0,03	0,04
Zircônio	0,02	0,02
Chumbo	0,02	-
outros	resto	resto

Tabela 3. 4 - Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios-x do óxido de cromo e do óxido de alumínio

Reagentes	Teores em %	
	Cr₂O₃	Al₂O₃
Cr ₂ O ₃	99,8	-
Al ₂ O ₃	0,01	99,6
SiO ₂	0,02	0,11
SO ₃	0,12	0,01
Nb ₂ O ₅	0,08	-
Na ₂ O	-	0,10
CaO	-	0,05
Fe ₂ O ₃	-	0,05
Ga ₂ O ₃	-	0,02
outros	resto	resto

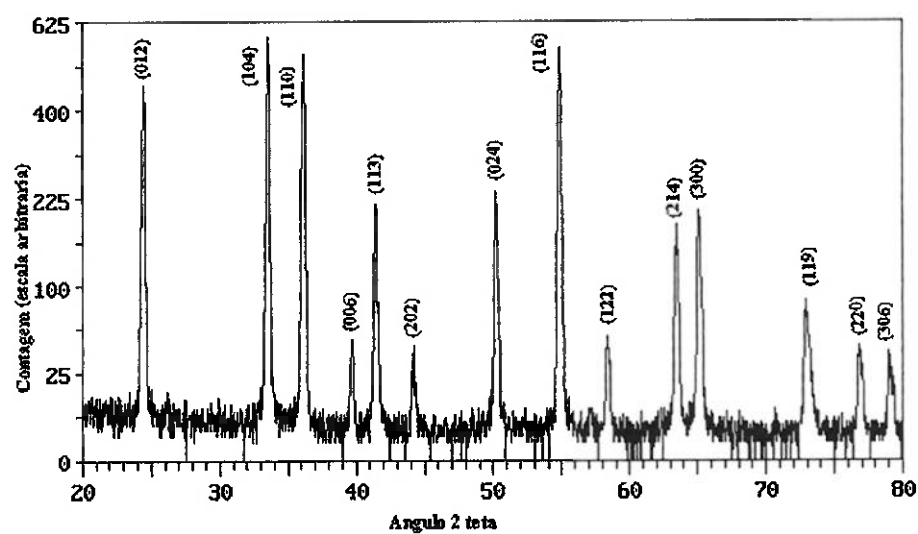


Figura 3. 6 - Difratoograma de amostra de óxido de cromo. Picos identificados de acordo com a ficha JCPDS 38-1479.

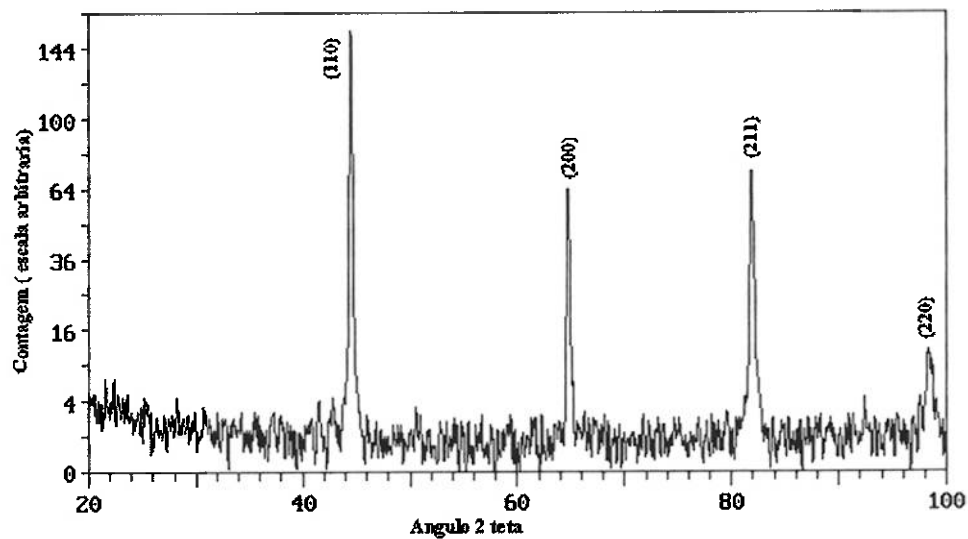


Figura 3. 7 - Difratoograma de amostra de cromo metálico. Picos identificados de acordo com a ficha JCPDS 06-0694.

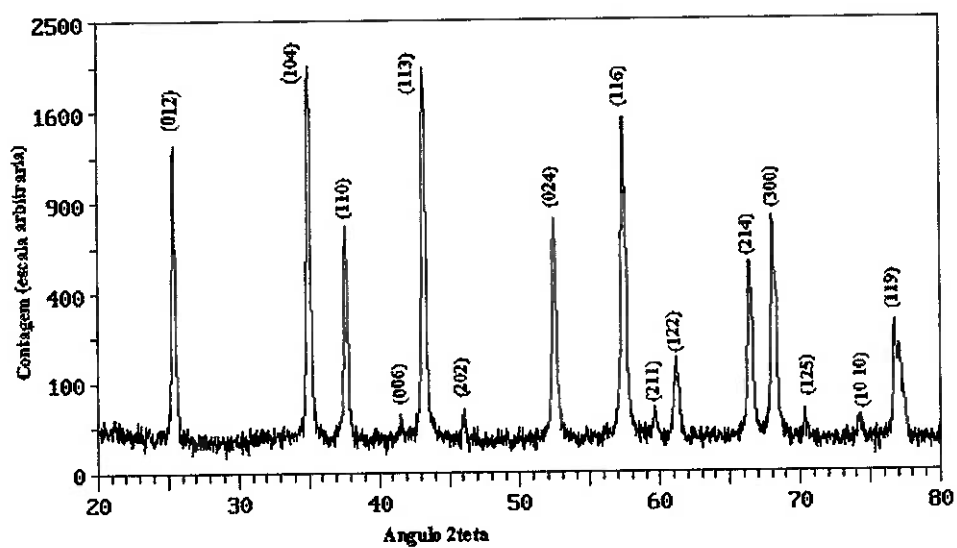


Figura 3. 8 - Difratoograma de amostra de óxido de alumínio. Picos identificados de acordo com a ficha JCPDS 43-1484.

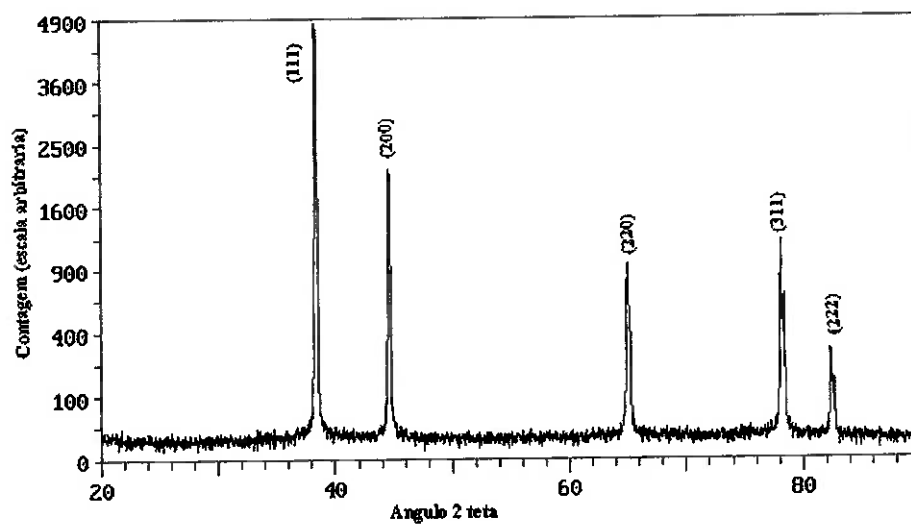


Figura 3. 9 - Difratoograma de amostra de alumínio metálico. Picos identificados de acordo com a ficha JCPDS 04-0787.

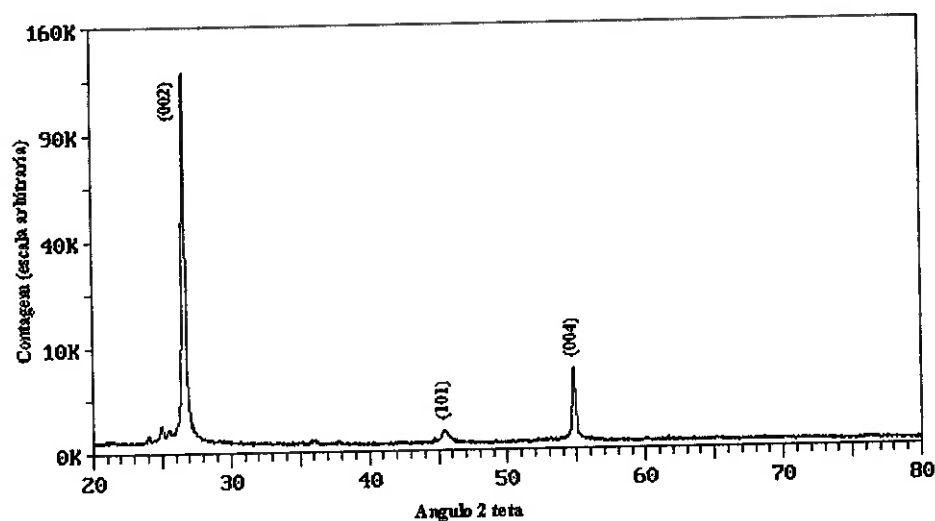


Figura 3. 10 - Difratoograma de amostra de Grafite01. Picos identificados de acordo com a ficha JCPDS 41-1487.

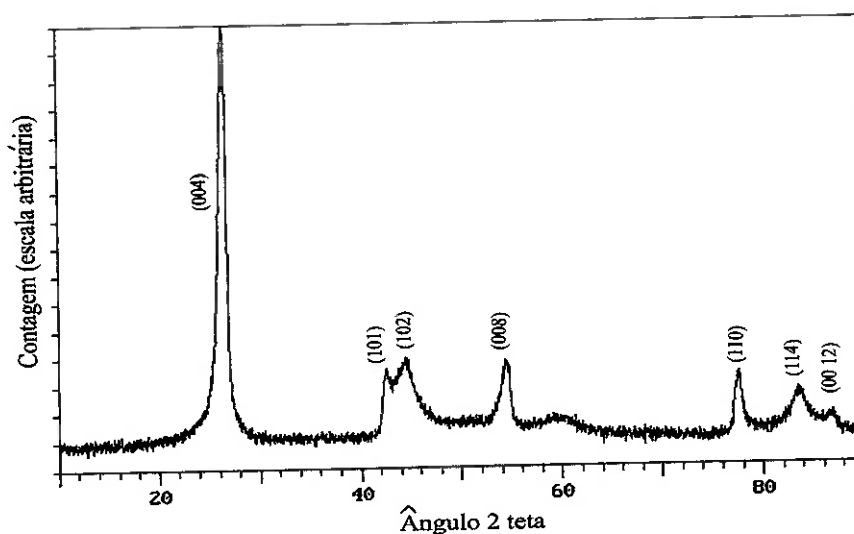


Figura 3. 11 - Difratoograma de amostra de Grafite02. Picos identificados de acordo com a ficha JCPDS 26-1080.

Pelo difratograma do Grafite01 apresentado pela Figura 3.10, verificou-se a presença de alguns picos extras para ângulos em torno de 25° indicando a presença de outros componentes neste reagente. Investigou-se por meio de análise termogravimétrica do tipo DTA/TG amostras do Grafite01 e Grafite02 para

determinar a quantidade de impurezas existentes nestes reagentes. Realizou-se esta análise com aquecimento até 1200°C a uma taxa de 10°C/ min em atmosfera de ar sintético. A massa da amostra de grafita utilizada em cada experimento foi de 20mg.

As Figuras 3.12 e Figura 3.13 apresentam os resultados das análises térmicas diferencial e da análise termogravimétrica realizada em amostras das grafites utilizadas.

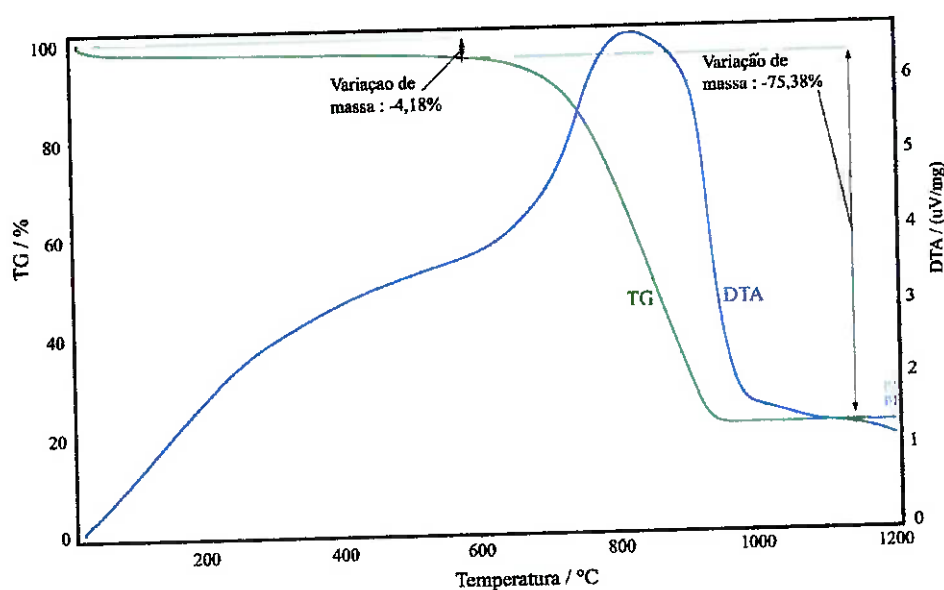


Figura 3. 12 – Análise Termogravimétrica de amostra do Grafite01.

Na curva correspondente à análise termogravimétrica do Grafite01 verifica-se um decréscimo da massa em uma taxa aproximadamente constante até temperaturas em torno de 550°C resultando num total de 4,18% de perda da massa total da amostra. A partir deste ponto a taxa de perda de massa acelera até uma estabilização em torno de 970°C após a perda de mais 75,38% da massa, resultando em um resíduo de 20,42% da massa total.

A queda inicial da massa está associada à eliminação de componentes voláteis da grafite^{134,135} e a segunda perda de massa está associada à oxidação da grafite e conseqüente liberação de gases do tipo CO e CO₂.

Esta reação de oxidação pode ser constatada pelo grande pico exibido pela curva de análise térmica diferencial (DTA) na mesma faixa de temperatura em que ocorre a segunda perda de massa correspondente à liberação de calor desta reação.

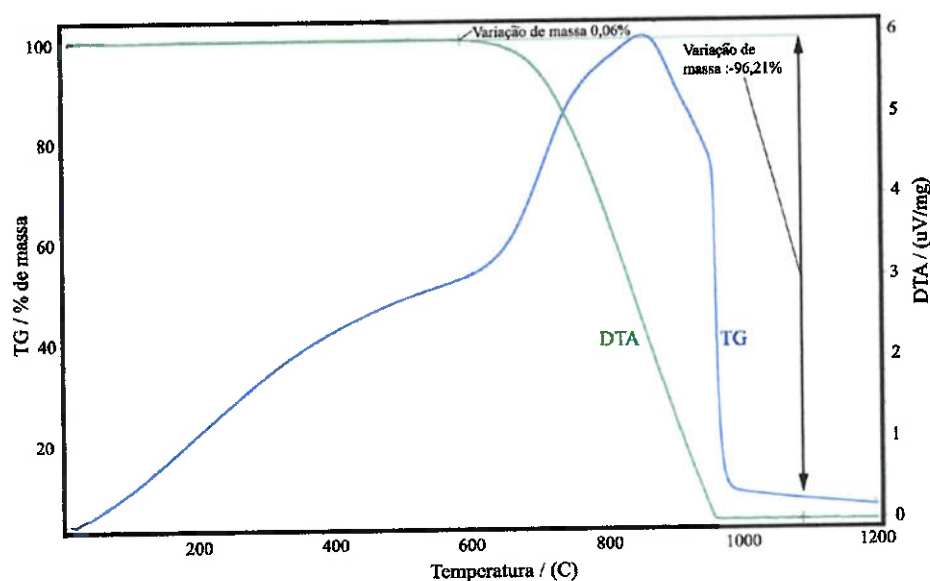


Figura 3. 13 - Análise Termogravimétrica de amostra do Grafite02

A curva termogravimétrica da amostra do Grafite02 apresenta aparência similar à exibida pela amostra do Grafite01, porém, com valores de perda de massa de 0,06% em aquecimento até 550°C e de 96,21% para aquecimento de 550°C a 970°C. Com estas perdas, a quantidade de cinzas determinada para este grafite é de 3,73%.

A Tabela 3.5 apresenta o resultado da análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios-X obtida para os resíduos obtidos da queima do Grafite01 utilizado em algumas moagens neste trabalho. Esta análise mostra que os principais componentes dos resíduos consistem em óxidos de silício, alumínio, potássio e ferro.

Tabela 3. 5 – Análise química por fluorescência de raios-X dos resíduos do grafite.

Componente	Teor (% em massa)
SiO ₂	49,7
Al ₂ O ₃	25,6
K ₂ O	11,4
Fe ₂ O ₃	9,8
BaO	0,9
MgO	0,8
TiO ₂	0,7
CaO	0,2
Outros	resto

A Tabela 3.6 apresenta os tamanhos médios de partículas dos reagentes utilizados neste trabalho determinados por espalhamento de laser de baixo ângulo. Nota-se uma grande diferença de tamanho dos diversos reagentes utilizados.

Tabela 3. 6 – Tamanho de partículas dos reagentes.

Reagente	Tamanho (µm)
Cr ₂ O ₃	5,12
Cr	365,50
Al	33,52
Grafite01	60,74
Grafite02	30,20

A Figura 3.14 apresenta as imagens obtidas com o sinal de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura dos reagentes. Observa-se que o alumínio metálico apresenta uma morfologia esferóide enquanto que o cromo

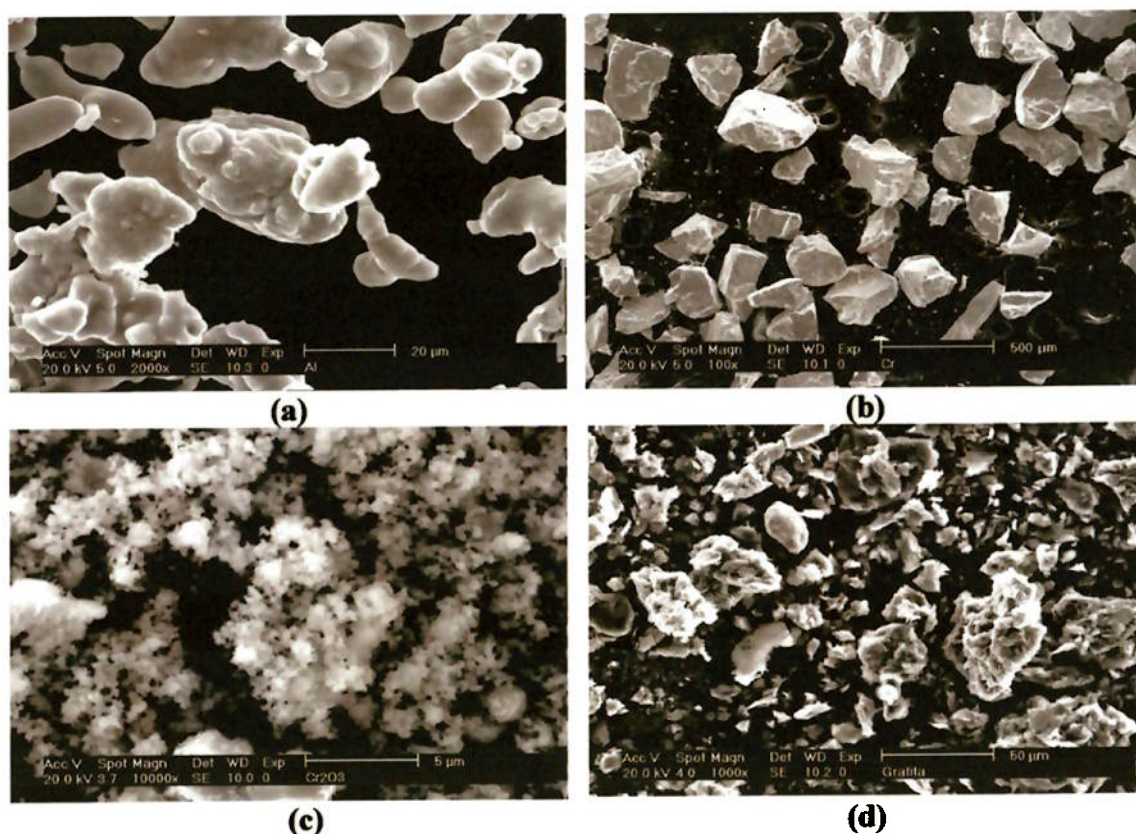


Figura 3. 14 – Micrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura dos Reagentes Utilizados. (a) Alumínio Metálico, (b) Cromo Metálico, (c) Óxido de Cromo e (d) Grafite02.

metálico se apresenta na forma de partículas com superfícies angulares. Estas características podem estar associadas com os processos distintos utilizados para a obtenção dos pós destes materiais, nos quais o alumínio metálico é obtido por atomização enquanto que o cromo metálico é obtido por moagem.

A microscopia eletrônica do óxido de cromo, mostra que parte deste reagente é composto por aglomerados de partículas muito pequenas de dimensões inferiores às verificadas por espalhamento de laser.

A micrografia da amostra de grafite por sua vez, mostra a presença de partículas de tamanhos variados, sendo possível observar em algumas regiões as camadas características deste material.

3.5. Gases utilizados

O argônio utilizado na obtenção de atmosfera inerte na "glove box" é de grau 4.8, isto é, a pureza é de no mínimo 99,998%. Este gás também foi utilizado nos tratamentos térmicos em atmosfera dinâmica no dispositivo desenvolvido.

Nas análises térmicas realizadas nos produtos de moagem, o argônio utilizado é de grau 5.0 analítico, que corresponde a uma pureza de no mínimo 99,999%. O ar sintético utilizado nas análises das grafites é uma mistura de 80% de nitrogênio e 20% de oxigênio de grau 4.7, que corresponde a uma pureza de 99,997%. Neste gás a amplitude da variação do teor de oxigênio é de 0,5% em relação à composição nominal.

Estas características dos gases utilizados foram obtidas do catálogo de produtos do fabricante¹³⁶.

O laboratório implantado para desenvolvimento dos trabalhos, conta com infraestrutura adequada para a realização de estudos em síntese por moagem de alta energia e síntese por ativação mecânica e tratamento térmico. Foram utilizados dispositivos e técnicas para o controle das variáveis do processo.

Os reagentes foram caracterizados quimicamente e micro-estruturalmente por várias técnicas de análise antes da sua utilização nos trabalhos.

As análises dos produtos de moagem e dos produtos após tratamentos térmicos foram realizadas utilizando várias técnicas de caracterização em vários laboratórios distintos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os dados experimentais determinados neste trabalho. Estes dados estão classificados segundo as três reações investigadas para as quais procurou-se utilizar os mesmos métodos de caracterização e análise dos produtos de moagem simplesmente e dos produtos de moagem seguida de tratamentos térmicos.

4.1. Reação $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$

4.1.1. Resultados Obtidos Após Moagem

A Figura 4.1 apresenta os resultados de difração de raios-x das amostras da mistura de óxido de cromo e alumínio metálico após as moagens por tempos de 1 a 16 horas com poder de moagem 7,5:1. Observa-se nesta figura a diminuição da intensidade e alargamento dos picos progressivamente com os tempos de moagem. Este fato está associado à diminuição do tamanho de partícula e ao aumento da densidade de defeitos internos. Observa-se ainda, na Figura 4.1, que a partir de 8 horas de moagem, o surgimento de picos de cromo metálico em decorrência da redução do óxido de cromo. Fenômenos similares são apresentados na literatura para outros parâmetros de moagem^{8,9,10}. No difratograma do material moído por 16 horas nota-se o aumento da intensidade e o estreitamento dos picos referentes ao cromo metálico indicando a diminuição do respectivo óxido e aumento do produto de moagem.

Para os difratogramas das amostras moídas por 8 e 16 horas observa-se ainda a grande diminuição dos picos de óxido de cromo e alumínio metálico sendo que, para moagem por 8 e 16 horas, estes se apresentam sem definição no difratograma. Embora estes difratogramas indiquem a ocorrência da formação do cromo metálico, não é verificada a presença de óxido de alumínio que é o outro produto de reação.

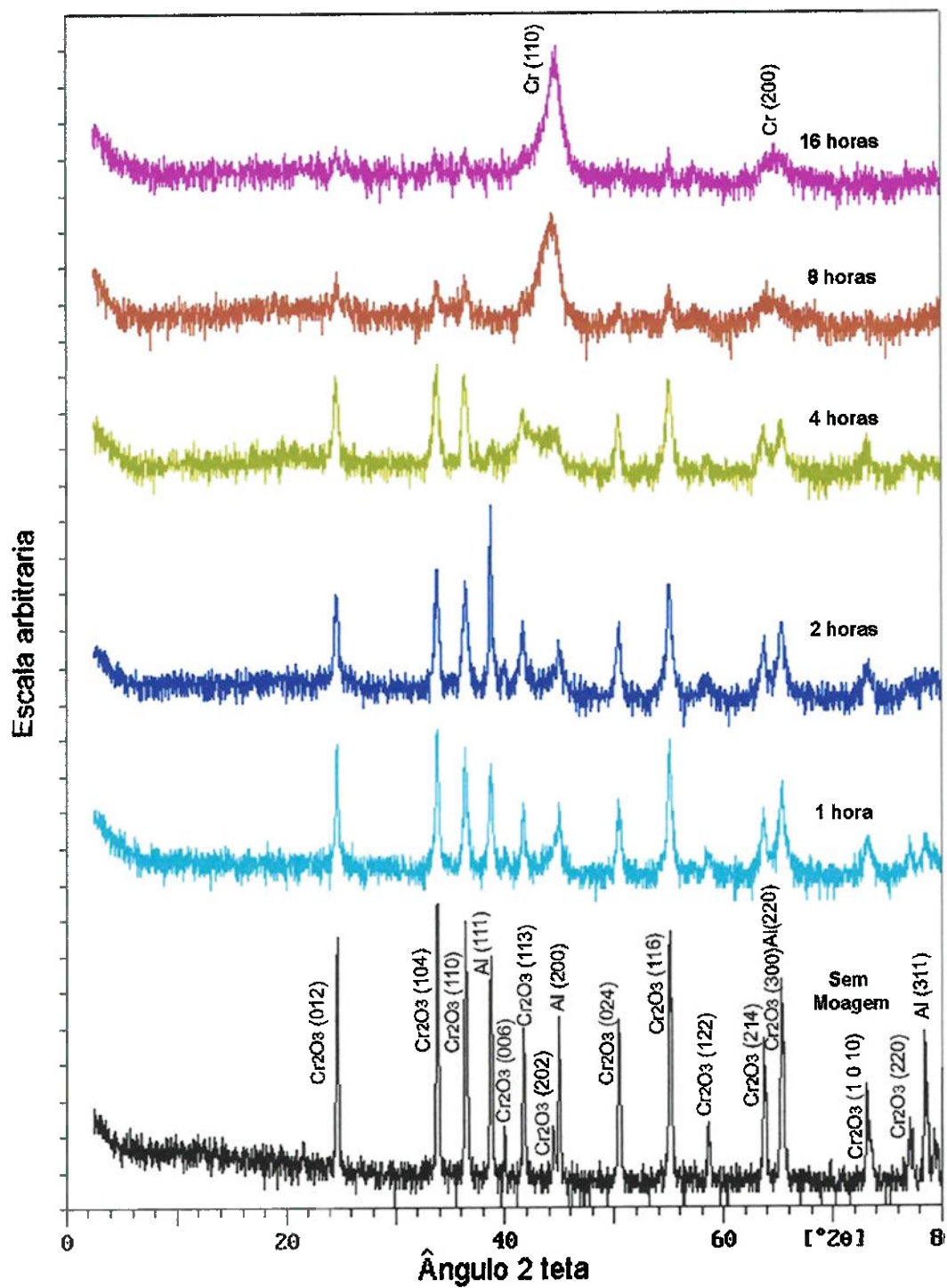


Figura 4. 1 – Difração de raios-x da mistura de Cr_2O_3 +Al após moagens por vários tempos com poder de moagem 7,5:1.

A Figura 4.2 mostra a evolução do tamanho de partícula obtida por espalhamento de raios-laser em função do tempo de moagem. Observa-se a presença de partículas processadas de tamanhos maiores que as iniciais referentes aos dos reagentes. Este fato pode estar associado ao domínio do processo de soldagem a frio das partículas ocasionadas durante as moagens e que são comumente verificados em processos de moagem de alta energia⁷⁷. A tendência à estabilização da variação do tamanho de partícula a partir de 8 horas, pode estar associada também à ocorrência da formação de cromo metálico conforme verificada nos difratogramas da Figura 4.11.

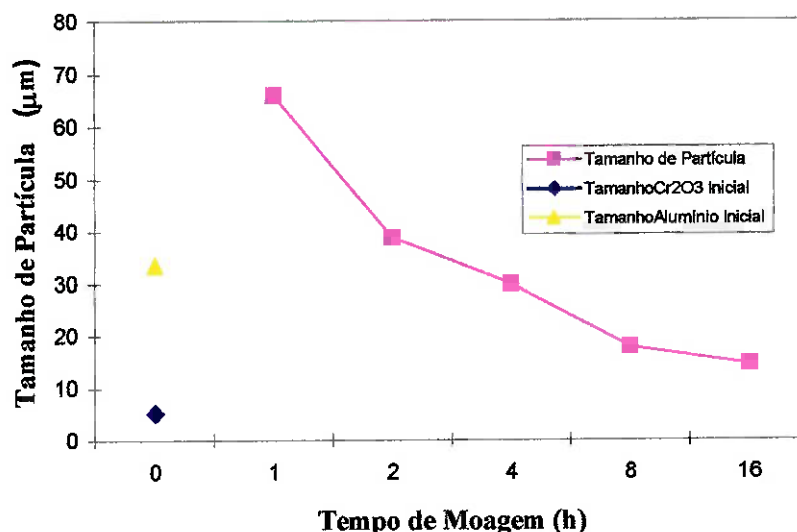


Figura 4. 2 – Evolução do tamanho de partículas, determinado por espalhamento de raios laser de baixo ângulo, com o tempo de moagem da composição Cr₂O₃ + Al, utilizando poder de moagem de 7,5:1.

As Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam as micrografias em uma seqüência de aumentos crescentes, respectivamente, das amostras processadas por 1, 4 e 16 horas. Estas imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários e têm os seus aumentos indicados pelas barras de escala inseridos nas legendas internas individuais.

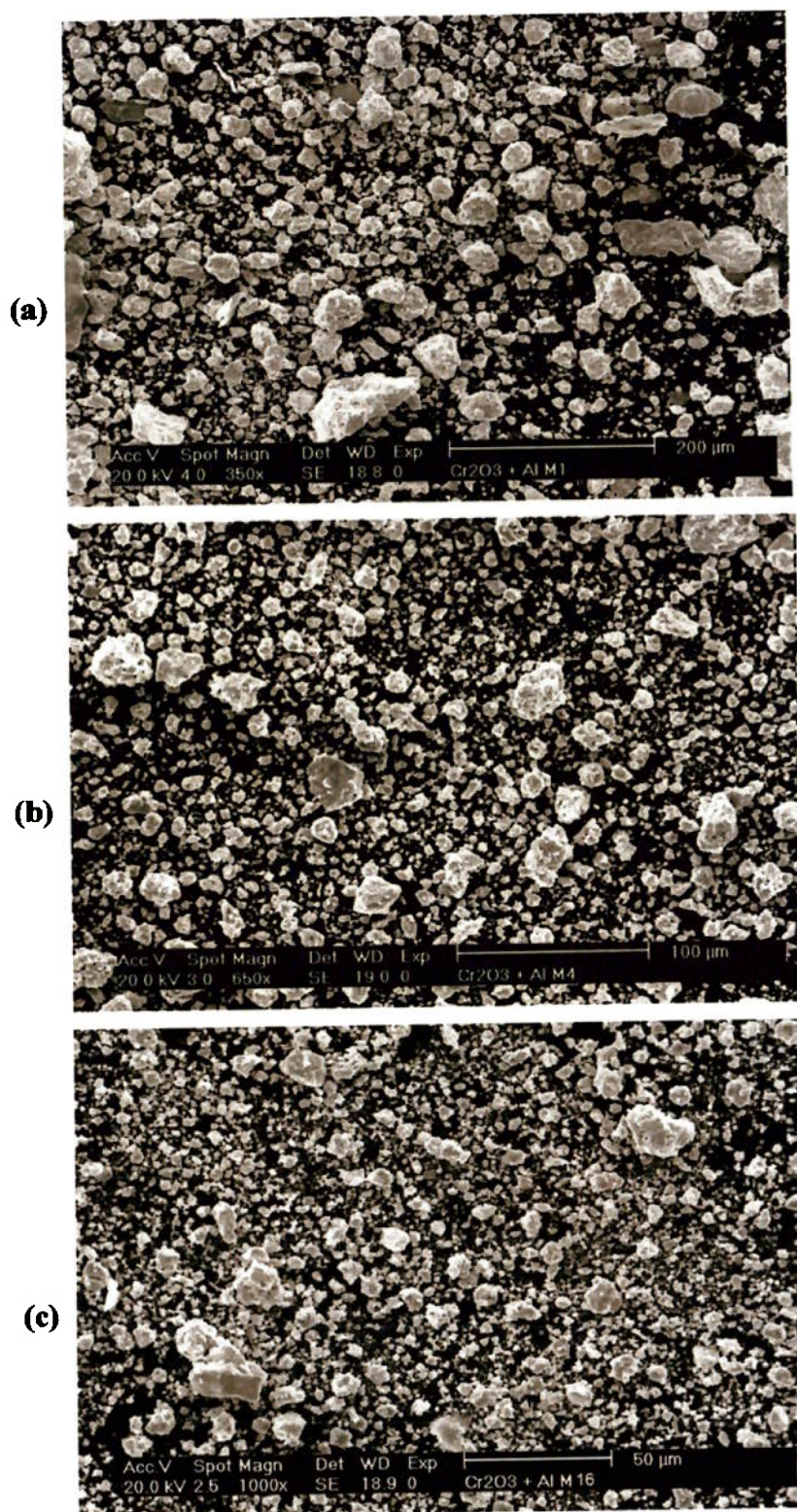


Figura 4. 3 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários, da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ processada por: (a)1 hora, (b)4 horas e (c)16 horas.

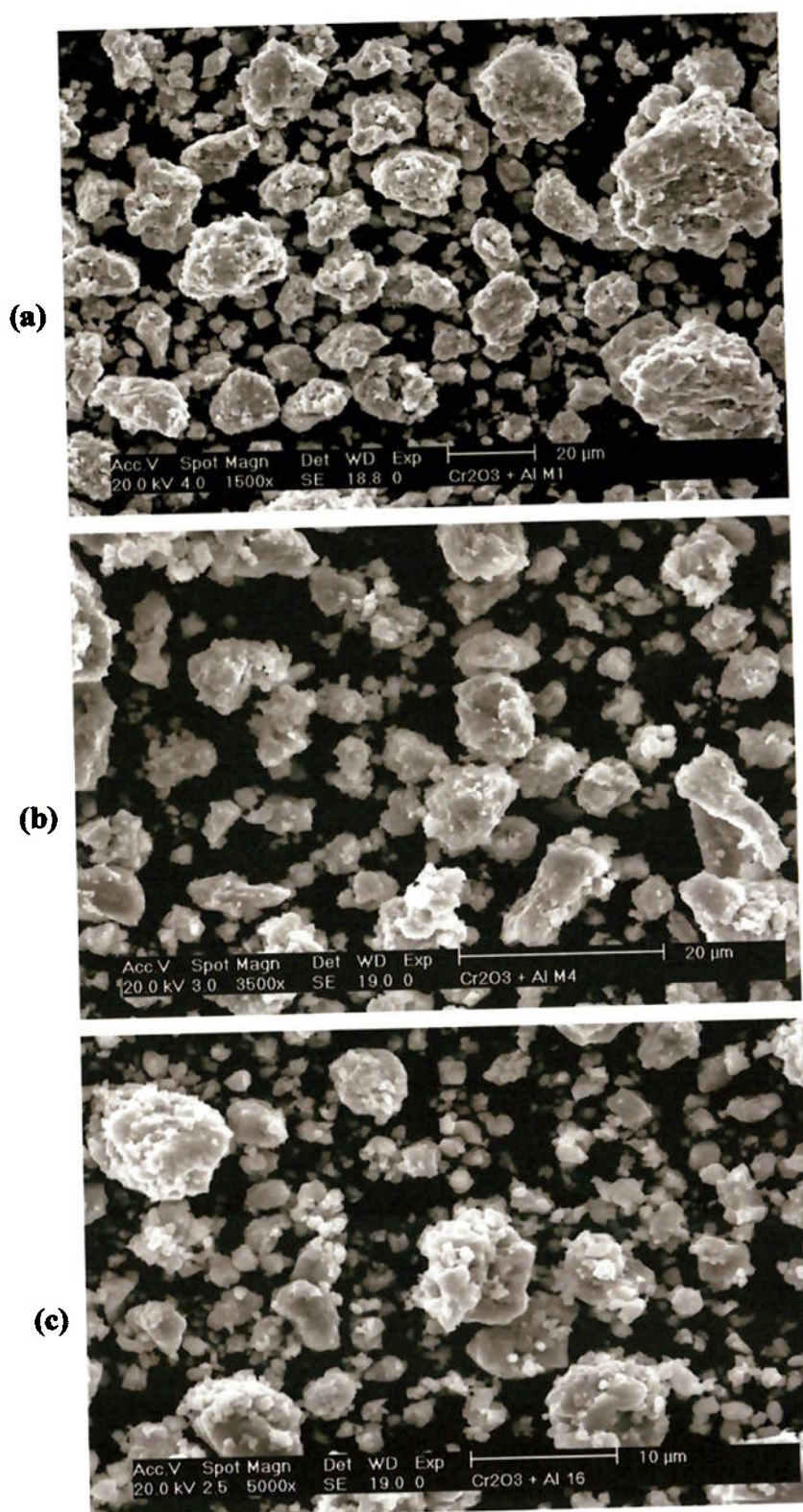


Figura 4. 4 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários, da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ processada por: (a)1 hora, (b)4 horas e (c)16 horas.

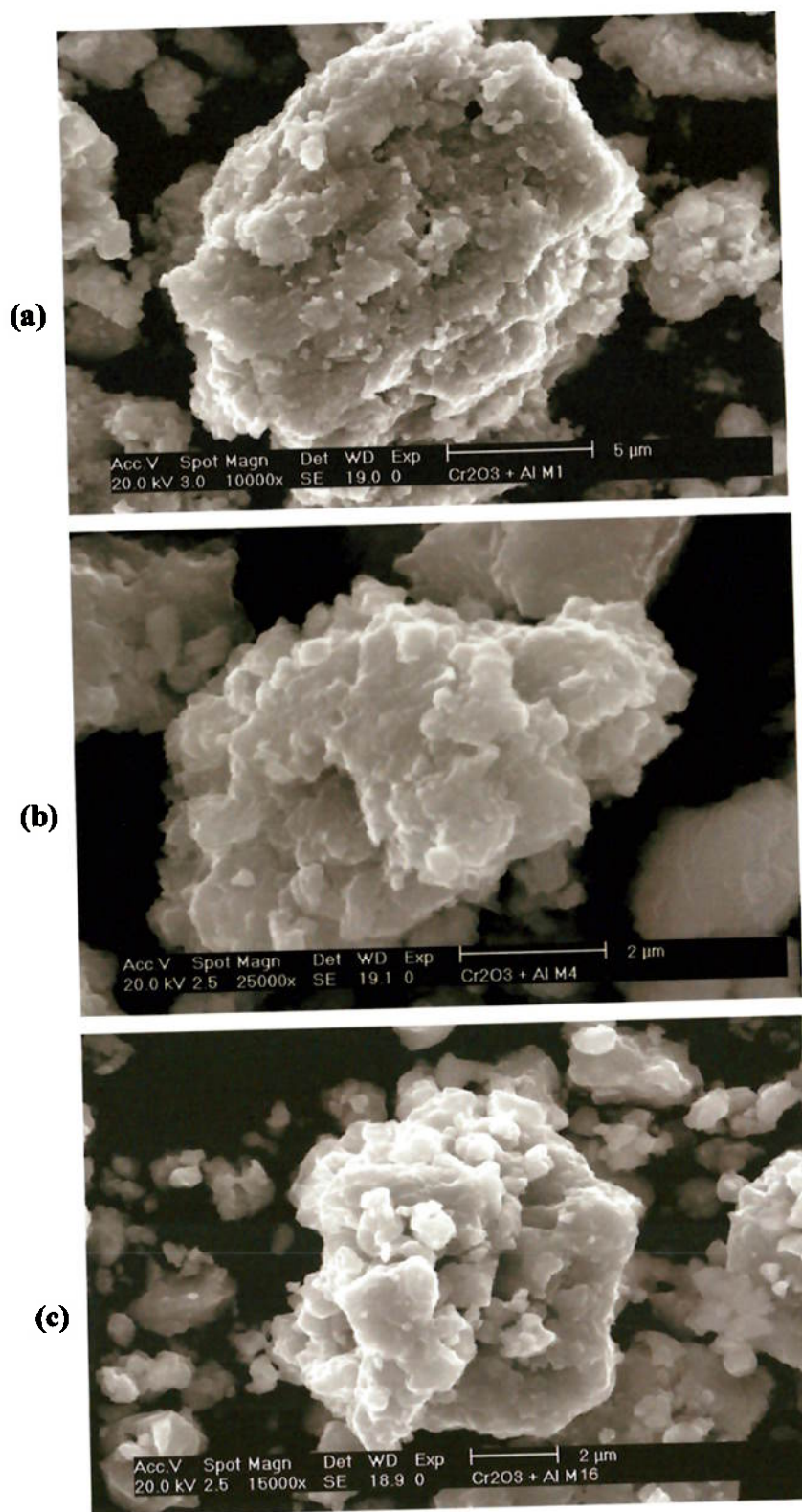


Figura 4. 5 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários, da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ processada por: (a)1 hora, (b)4 horas e (c)16 horas.

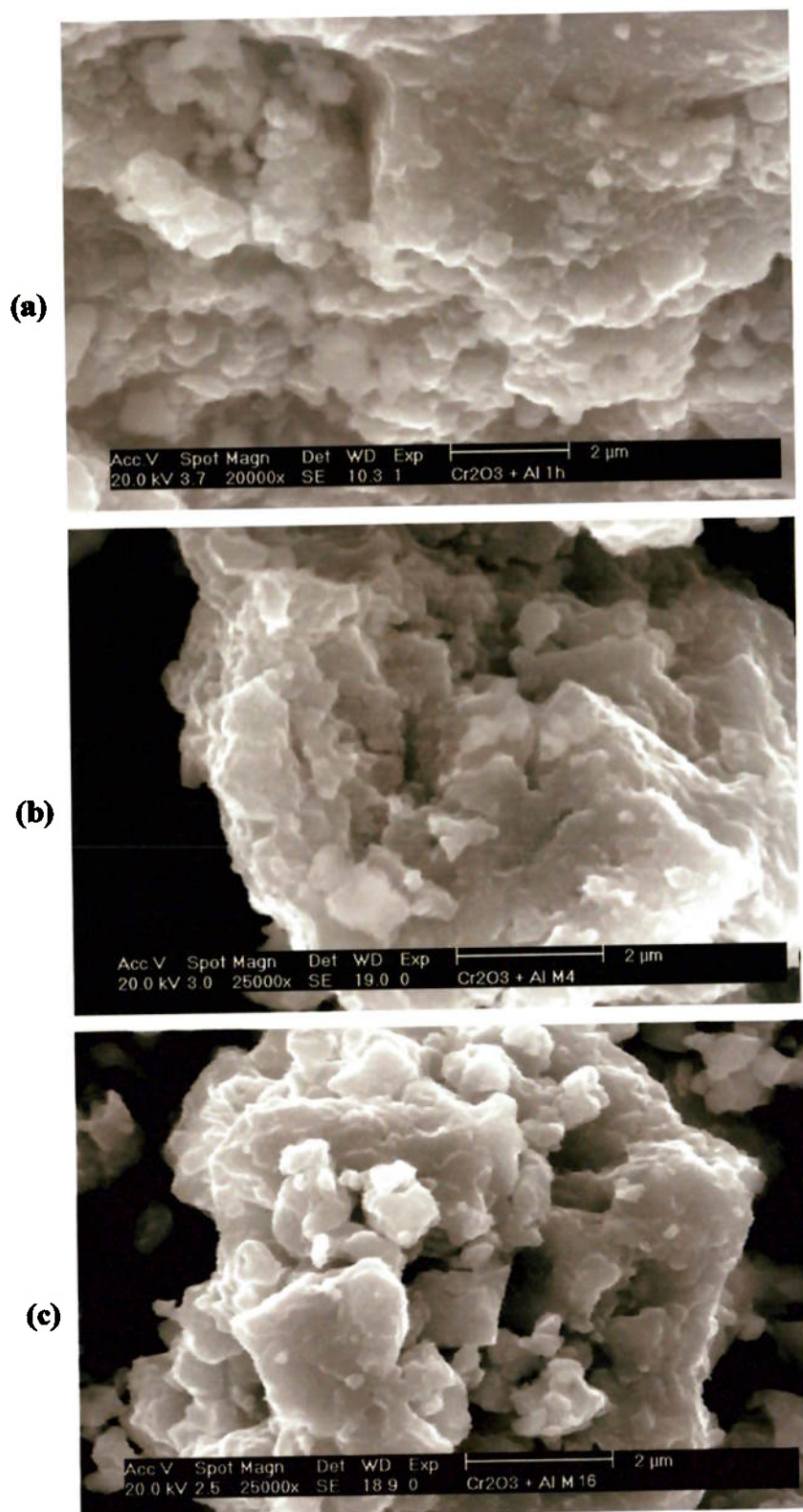


Figura 4. 6 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários, da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ processada por: (a)1 hora, (b)4 horas e (c)16 horas.

Observa-se nestas figuras que as partículas são compostas por pequenas placas aglomeradas entre si, consistindo nas unidades cujas dimensões foram as medidas pelo método do espalhamento de raios laser. Nota-se, principalmente para os menores aumentos, a diminuição do tamanho destes aglomerados com o tempo de moagem, concordando com as medidas apresentadas na Figura 4.2 e indicadas pelas barras de escala. Este tipo de morfologia resulta das seqüências de soldagens e fraturas das partículas iniciais sendo verificadas em trabalhos anteriores para outros sistemas^{90,132,137,138}. A formação destes aglomerados fortemente ligados é observada até mesmo na moagem de materiais frágeis^{139,140} nos quais se verifica uma forte compactação. Nestas imagens nota-se uma aparente homogeneidade das plaquetas que compõem os aglomerados, embora as imagens formadas por meio de elétrons secundários sejam mais adequadas para observação da morfologia superficial.

Na microscopia eletrônica de varredura por elétrons retro-espalhados, entretanto, verificou-se a presença de algumas partículas com sinais de contaminação na moagem. Na Figura 4.7, por exemplo, onde é apresentada a micrografia da mistura processada por 4 horas, observa-se a presença de uma região nitidamente mais clara definida por contraste por número atômico. A análise química de micro-regiões por espectroscopia por dispersão de energia apresentada também nesta figura indica um alto teor de ferro nesta região clara que é proveniente do desgaste dos utensílios de moagem utilizados. Para efeito de comparação, nesta figura também é apresentada a análise por espectroscopia por dispersão de energia de uma região da tonalidade dominante deste material processado, onde se verifica a presença dos elementos principais constantes nos componentes da mistura.

A Figura 4.8 apresenta a evolução da temperatura da parede externa do recipiente de moagem durante o processamento por 8 horas. Nota-se a ocorrência de aquecimento do jarro de aproximadamente 15°C durante as moagens com a estabilização em torno de 38°C. Esta característica foi verificada para as moagens realizadas com estes reagentes para todos os tempos de moagem investigados. Não foi verificada a ocorrência de nenhum pico de aquecimento rápido e intenso conforme citado pela literatura para certas reações^{8,117,118,119,120,121}. O comportamento

da temperatura verificado neste trabalho concorda com o verificado com os dados de difração de raios-X apresentados na Figura 4.1, que indicam a evolução gradual da formação de cromo metálico.

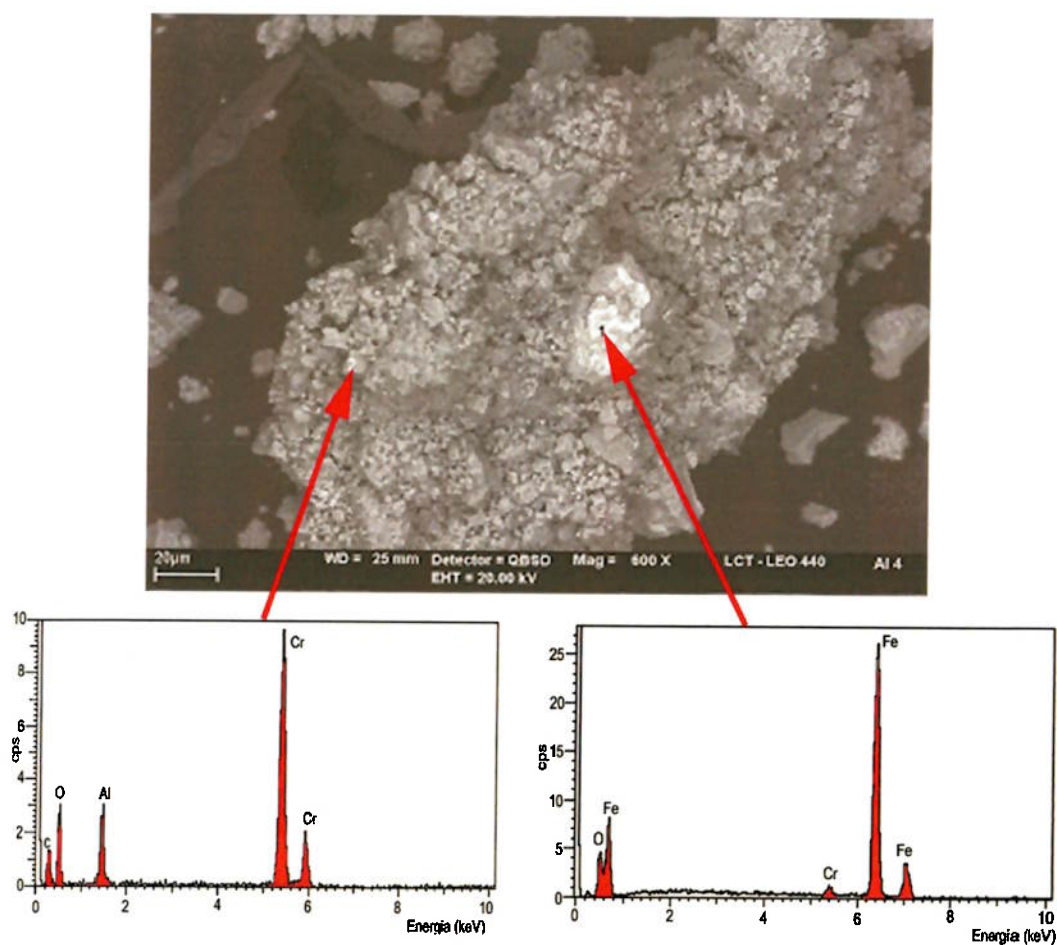


Figura 4. 7 – Micrografia por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons retroespalhados de amostra do material processado por 4 horas com análises por espectroscopia por energia dispersiva em regiões distintas.

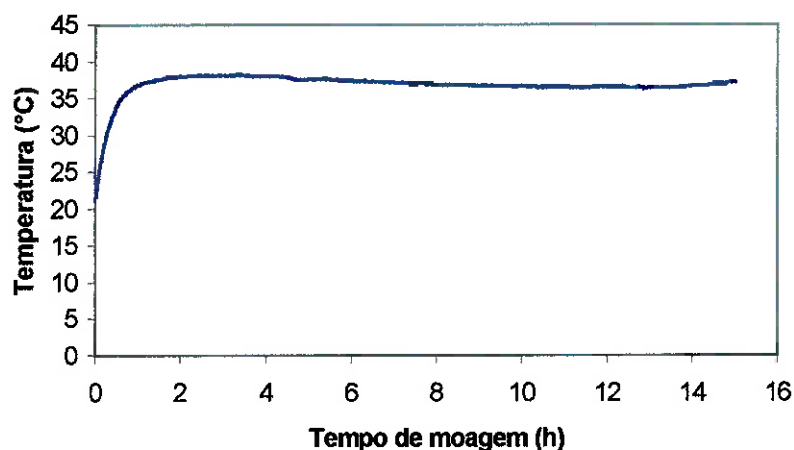


Figura 4. 8 – Evolução típica da temperatura durante as moagens da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$. Curva obtida para moagem por 8 horas.

Embora os difratogramas apresentados pela Figura 4.1 indiquem claramente a redução do óxido de cromo pelo alumínio metálico, evidenciada pela formação dos picos de cromo metálico; não se observa a formação de picos correspondentes ao óxido de alumínio que é o outro produto desta reação. Este fato está associado ao fato de que o óxido de alumínio formado se apresenta na forma de partículas de dimensões muito pequenas, conforme verificado em investigação similar na redução do óxido de zinco⁹³, que dificultam a sua detecção por meio da difração de raios-x.

Com objetivo de evidenciar a formação de alumina, a amostra da mistura processada por 16 horas foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão com a utilização de difração de elétrons. A Figura 4.9 apresenta a imagem obtida de uma partícula onde se observa que esta apresenta pequenos grãos de tamanhos da ordem de alguns nanômetros, conforme indica a barra de escala da imagem, e que podem corresponder a cristais distintos conforme é verificado para produtos de moagem de alta energia^{39,50,66}.

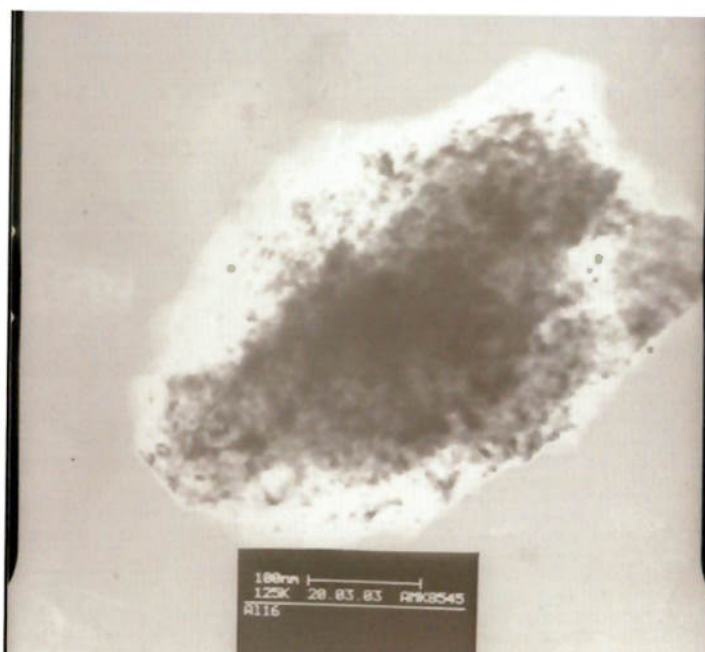


Figura 4. 9 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de uma partícula da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ processada por 16 horas.

A realização da difração de elétrons de uma região desta partícula resultou no difratograma apresentado na Figura 4.10, onde se verifica a formação de 6 raios de difração que permitiram a identificação da presença do óxido de alumínio de acordo com a análise apresentada na Tabela 4.1..

Pelos dados desta tabela, nota-se um bom ajuste das distâncias interplanares (d) calculadas pelos raios obtidos experimentalmente, com os dados apresentados pelo cartão JCPDS – 43-1484; o que evidencia a formação de óxido de alumínio em tamanhos nanométricos e comprova a ocorrência da redução do óxido de cromo.

A Figura 4.11 mostra os difratogramas dos produtos de moagem realizados com poder de moagem 5:1. Observa-se, como esperado, uma evolução mais lenta da diminuição da intensidade e alargamento dos picos correspondentes aos reagentes além de uma evolução mais lenta da formação do cromo metálico.



Figura 4. 10 – Padrão de difração de elétrons obtido em uma partícula da mistura de $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ processada por 16 horas determinada por microscopia eletrônica de transmissão.

Tabela 4. 1– Dados da Análise do Padrão de Difração de Elétrons Obtidos por Meio de Microscopia e Eletrônica de Transmissão.

Raia n°	Raio / mm	Constante de Câmara (λL)	d (Å) (calculado= $\lambda L/\text{Raio}$)	d (Å) (JCPDS 43-1484)
1	7,30	25,41	3,48	3,480
2	10,08	25,41	2,52	2,551
3	12,27	25,41	2,07	2,086
4	15,82	25,41	1,60	1,601
5	18,25	25,41	1,39	1,404 / 1,373
6	21,99	25,41	1,16	1,189 / 1,161

Observa-se também que para o material moído por 45 horas, os picos correspondentes ao cromo metálico apresentam uma redução da intensidade após um contínuo crescimento verificado para os tempos de moagem anteriores. Este fato indica uma redução do tamanho de partícula e aumento da quantidade de defeitos no cromo formado com o processamento para longos tempos.

A Figura 4.12, por sua vez, apresenta a evolução do tamanho médio de cristalito em função do tempo de moagem medida a partir dos difratogramas dos respectivos produtos de moagem utilizando a equação (2) de Scherrer¹²⁹ com as devidas correções. São apresentados nesta figura os dados determinados para as moagens com poder de moagem de 7,5:1 e 5:1. Para a determinação dos tamanhos de cristalitos foi considerado o pico correspondente ao plano (104) do óxido de cromo que apresenta a maior nível de intensidade de difração.

Observa-se que para todos os tempos de moagem e para ambos os poderes de moagem utilizados, os cristalitos se apresentam com tamanhos inferiores a 40 nm. Os tamanhos de cristalitos decrescem exponencialmente com o tempo de moagem com uma tendência a se estabilizarem em valores entre 15 e 20 nm. Verifica-se também, como esperado, que os tamanhos dos cristalitos tendem a serem menores com o aumento do poder de moagem para os parâmetros utilizados para os mesmos tempos de processamento.

Esta ordem de valores de tamanho médio de cristalitos e este comportamento em função do tempo de processamento são comumente encontrados para moagem de alta energia^{50,52,65,100,131,132}.

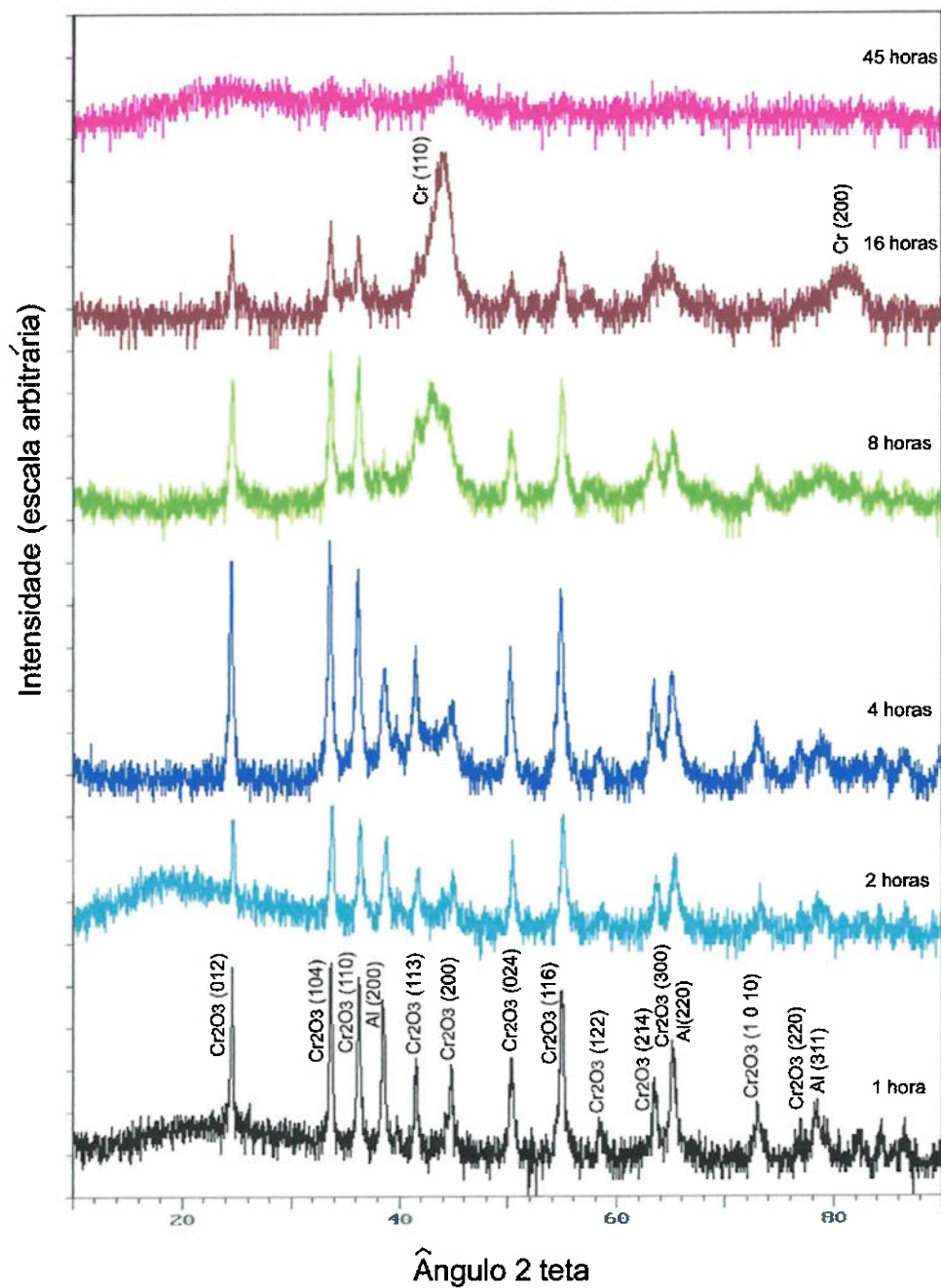


Figura 4. 11 – Difração de raios-x da mistura de Cr_2O_3 +Al após moagens por vários tempos com poder de moagem 5:1.

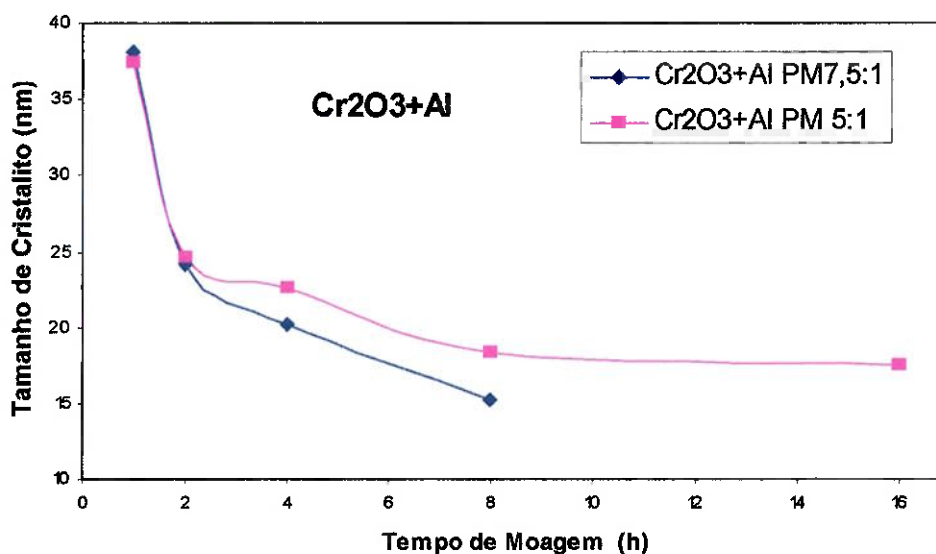


Figura 4.12 – Evolução dos tamanhos médios de cristalitos em função do tempo de processamento da mistura de Cr_2O_3 +Al. Os cálculos foram realizados considerando o plano (104) do Cr_2O_3 .

4.1.2. Resultados Obtidos Após Moagem e Tratamentos Térmicos.

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram as curvas de análise térmica diferencial realizadas nos produtos de moagem para alguns tempos de processamento para os poderes de moagem de 7,5:1 e 5:1, respectivamente. É apresentada juntamente nestas figuras, a curva obtida para a mistura dos reagentes sem moagem para efeito comparativo. Observa-se nestas figuras, que a curva da mistura sem moagem apresenta um pico endotérmico de curta duração, em torno de 660°C , correspondente à fusão do alumínio metálico. Na seqüência do aquecimento, inicia-se em torno de 800°C , um pico exotérmico de grande intensidade e duração que correspondente à redução do óxido de cromo pelo alumínio fundido^{141,142,143}.

As curvas de análise térmica diferencial obtidas para os materiais moídos nos tempos mais curtos, tanto para o poder de moagem de 7,5 quanto para poder de moagem 5:1; apresentam-se de uma forma totalmente diferente, exibindo picos exotérmicos em torno de 600°C e picos exotérmicos de pequena intensidade entre

700 e 750°C. As curvas dos materiais processados por tempos superiores a 4 horas por sua vez, não apresentam picos bem definidos na faixa de temperatura investigada não evidenciando a ocorrência de reações envolvendo a liberação ou absorção de grandes valores de energia. Em todas as curvas de análise térmica diferencial obtidas para amostras moídas, não se observaram picos correspondentes às reações endotérmicas. Comportamento similar foi observado na redução do óxido de titânio por alumínio metálico porém, para tempos levemente superiores⁴⁴.

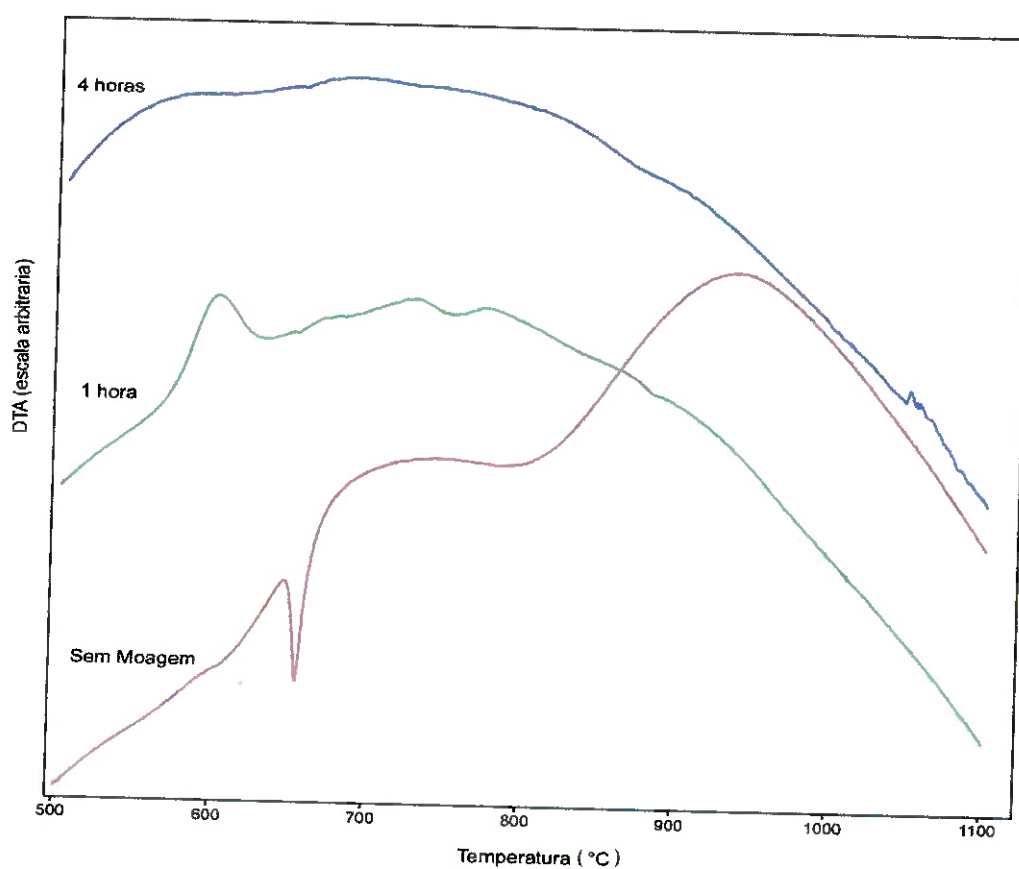


Figura 4. 13 – Curvas obtidas pela análise térmica diferencial em atmosfera de argônio, de amostra da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ com e sem moagem com poder de moagem de 7,5:1.

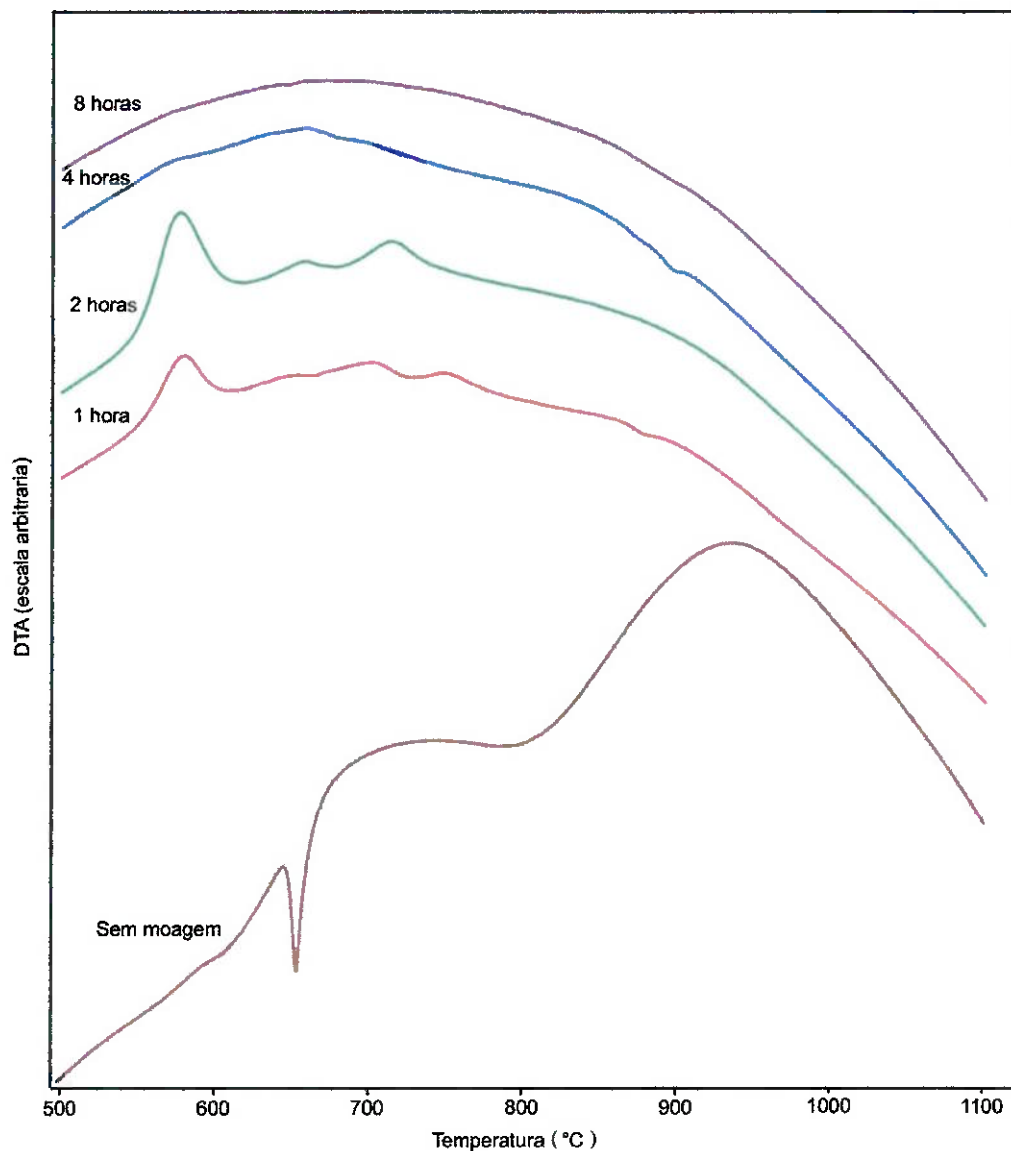


Figura 4. 14 – Curvas obtidas pela análise térmica diferencial em atmosfera de argônio, de amostra da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ com e sem moagem com poder de moagem de 5:1.

Com a finalidade de identificar as reações correspondentes a esses picos, duas amostras dos materiais processados por 1 hora foram aquecidas a 10°C por minuto, em atmosfera de argônio até 600 e 780°C , respectivamente, e resfriadas ao se atingir estas temperaturas para simulação do ciclo verificado na análise térmica diferencial. Estas amostras foram analisadas por difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura. Os difratogramas destas amostras são apresentados na Figura

4.15, onde se verifica na amostra tratada a 600°C, a presença de cromo metálico e óxido de cromo. Este fato indica que os picos exotérmicos verificados entre 550 e 600°C nas análises térmicas diferenciais realizadas nas amostras e apresentadas nas Figuras 4.13 e 4.14 correspondem à redução de parte óxido de cromo sendo assim, evidenciada a ocorrência de síntese com ativação mecânica e tratamento térmico. Trabalhos similares apresentados literatura indicam que a redução que ocorre com o aquecimento da mistura sem moagem se dá em via líquida com fusão do alumínio^{141,142,143}, enquanto a redução que ocorre após curtos períodos de processamento se dá por meio de reações no estado sólido e em temperaturas mais baixas que as verificadas para redução sem moagem^{9,10}.

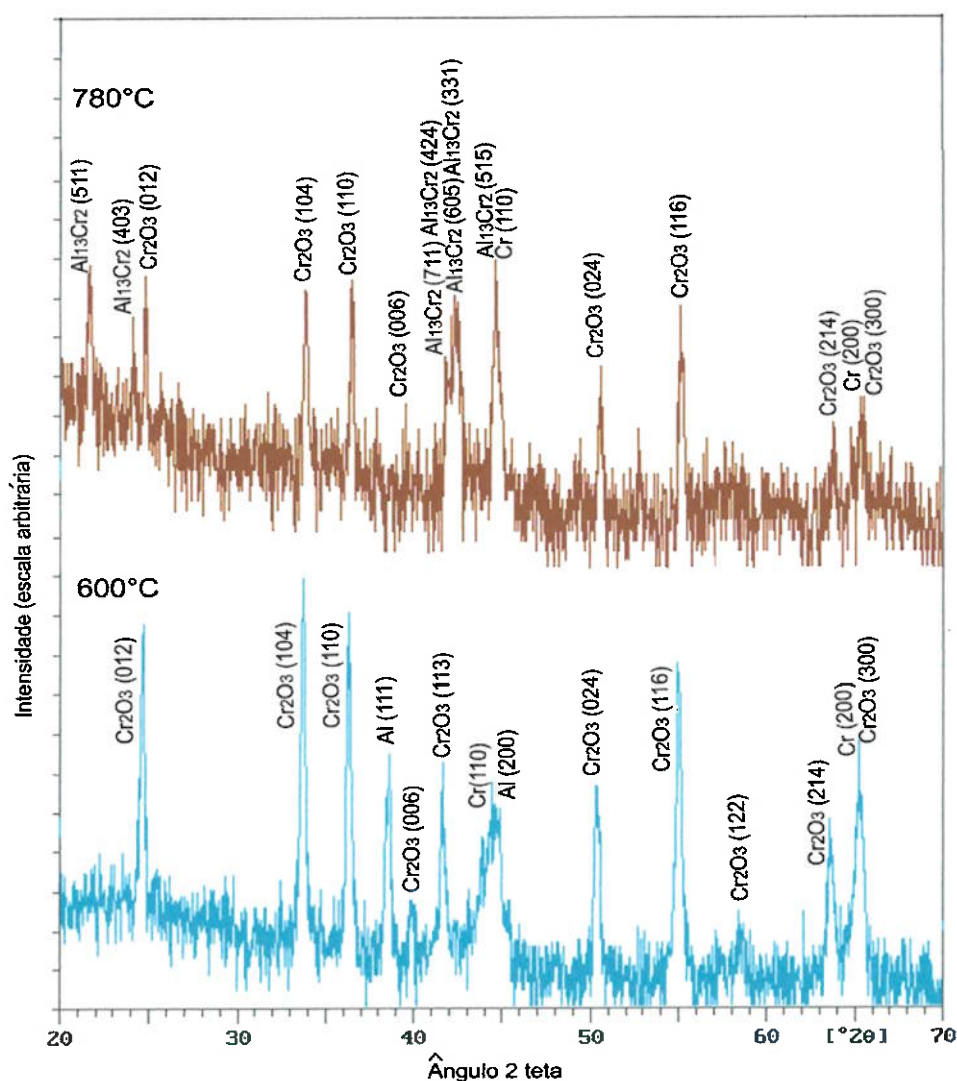


Figura 4. 15 – Difratoograma da mistura Cr_2O_3 +Al moída por 1 hora com poder de moagem 7,5:1, e aquecida até 600 e 780°C em atmosfera inerte.

O difratograma da amostra tratada a 780°C por sua vez, apresenta além da formação de cromo metálico, a presença de picos adicionais que indicam a presença de composto do tipo $Al_{13}Cr_2$ conforme a ficha JCPDS-29-0014. Este fato indica que os picos exotérmicos verificados entre 650 e 780°C nas Figuras 4.13 e 4.14 correspondem à formação deste composto. Deve-se observar também neste difratograma, a diminuição das intensidades dos picos referentes ao óxido de cromo e ao alumínio metálico, indicando que na formação do $Al_{13}Cr_2$ foi efetuada a partir reação do alumínio metálico e óxido de cromo remanescente, isto é, que não reagiram anteriormente.

A Figura 4.16 mostra imagens realizadas por microscopia eletrônica de varredura das amostras tratadas em ambas as temperaturas. Observa-se que as reações verificadas pelas análises térmicas diferenciais e difrações de raios-x não exibiram significativas alterações na morfologia das partículas.

Com base nestes dados, foram realizados tratamentos térmicos nas amostras processadas com poder de moagem de 7,5:1, a uma temperatura de 800°C por tempos entre 0,5, 1 e 2 horas.

A Figura 4.17 apresenta os difratogramas das amostras após tratamento térmico por 2 horas. Observa-se nestes difratogramas a presença de cromo metálico em todas as amostras. Nota-se, entretanto, que para as amostras moídas por tempos iguais ou inferiores a 4 horas, os picos correspondentes ao cromo e ao óxido de alumínio se apresentam de forma mais estreita e de maior intensidade que os picos destas substâncias observados para as amostras moídas por 8 e 16 horas.

Estas características distintas podem estar associadas com as duas formas de redução do óxido de cromo verificadas. As amostras moídas por tempos de 8 e 16 horas apresentam a formação de cromo metálico por atuação principalmente da moagem de alta energia, enquanto que as amostras processadas por tempos inferiores apresentam redução por ativação mecânica e tratamento térmico. Esta diferença de rota também é notada pela diferença nas intensidades dos picos de alumina. Na

redução por moagem de alta energia a intensidade é pequena devido à formação gradual e em partículas muito pequenas enquanto que na redução mecanicamente ativada, a formação é mais intensa e bem definida.

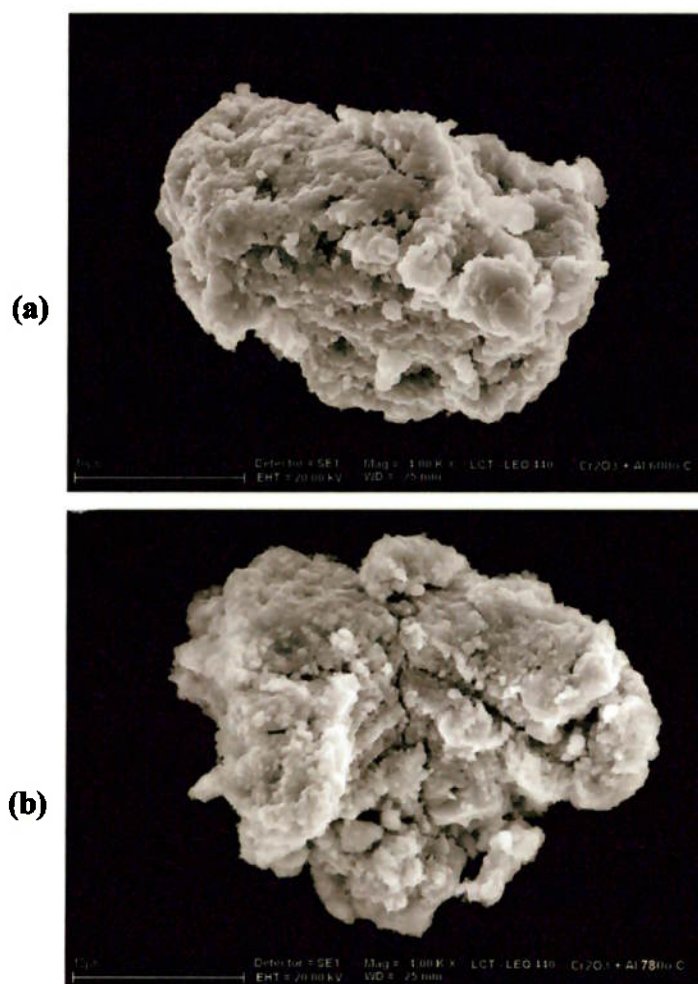


Figura 4. 16– Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$, moídas por 1 hora com poder de moagem de 7,5:1 e tratadas termicamente em atmosfera inerte a (a) 600°C e (b) 780°C .

Deve-se destacar nestes difratogramas (Figura 4.17) a ausência dos picos referentes ao composto $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$, verificados na Figura 4.15, nas amostras moídas por 1 hora e aquecidas até 780°C . A grande diminuição das intensidades dos picos correspondentes ao óxido de cromo observada na Figura 4.17 em relação à Figura 4.15 sugere que a formação deste composto é uma etapa intermediária à formação do cromo metálico.

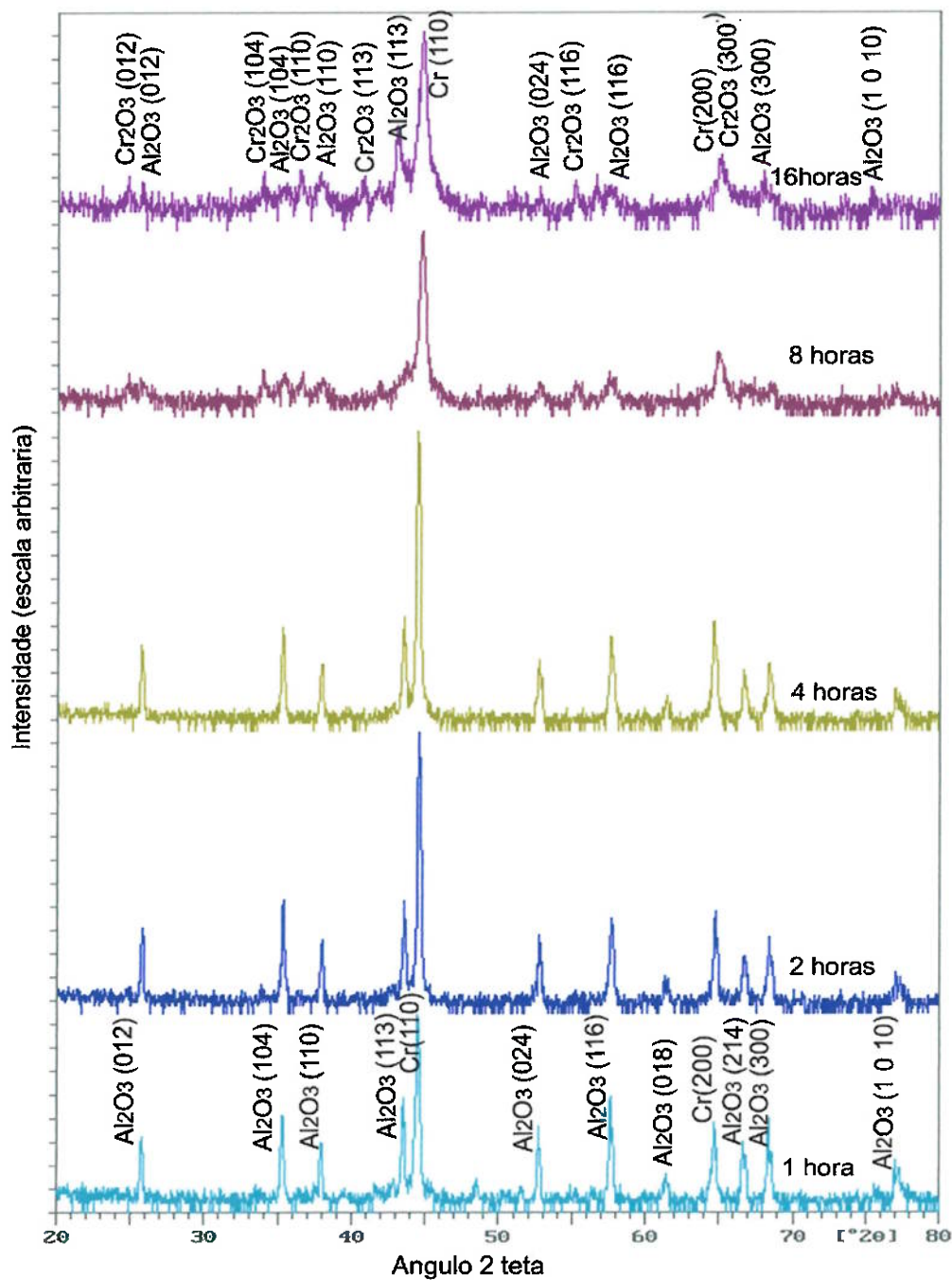


Figura 4. 17 - Difração de raios-x da mistura de Cr_2O_3 +Al após moagens por tempos entre 1 a 16 horas, com poder de moagem 7,5:1 e tratadas térmicamente a 800°C por 2 horas.

A Figura 4.18 apresenta os difratogramas das amostras moídas por 1 hora e tratadas termicamente a 800°C por 0,5, 1 e 2 horas. Observa-se que os difratogramas se apresentam de forma muito parecida indicando a pouca influência dos tempos de tratamento investigados nas amostras. Observa-se também nestes difratogramas a ausência dos picos correspondentes ao composto $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$.

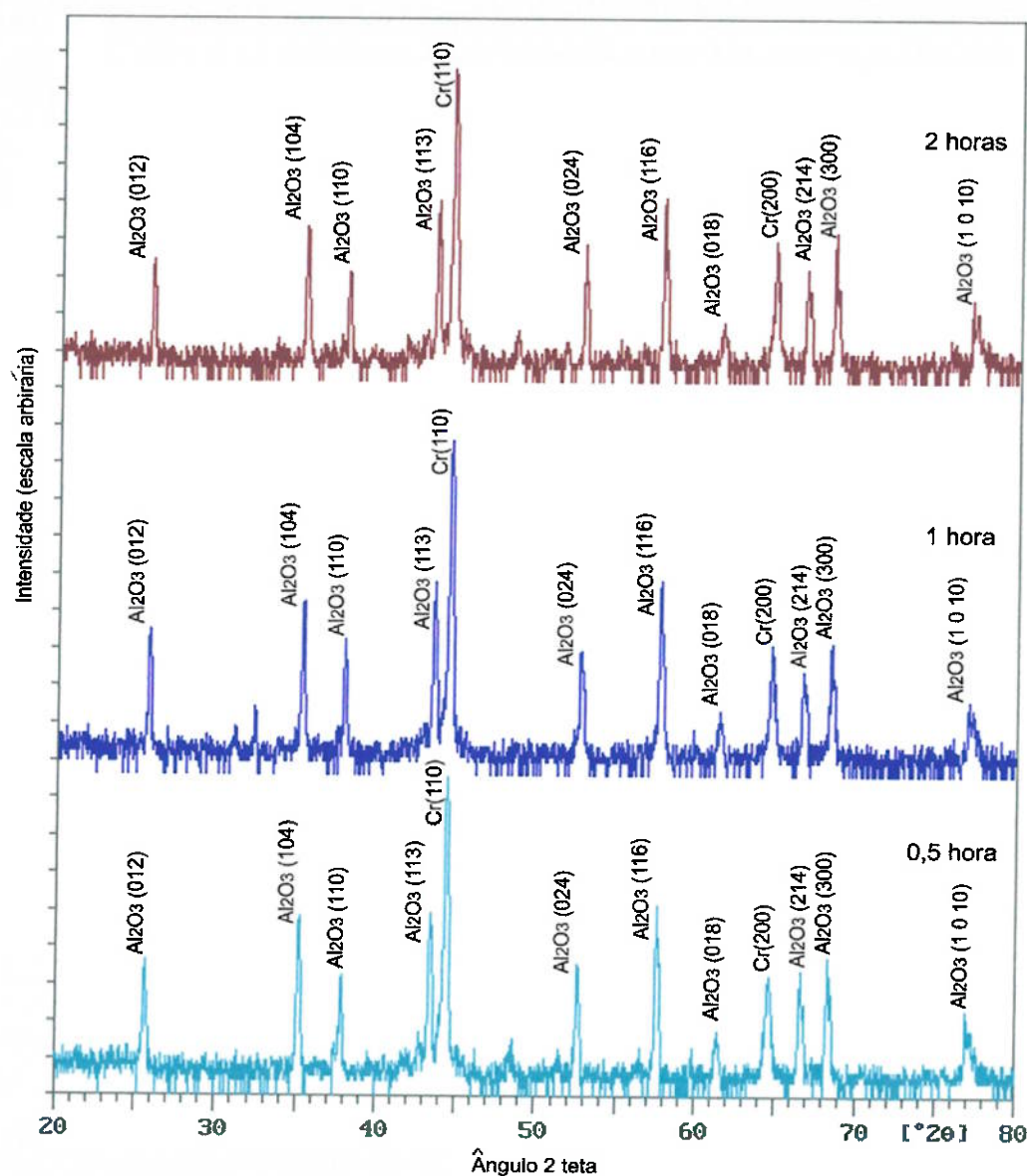


Figura 4. 18 – Difratogramas de amostras da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$, moídas por 1 hora e tratadas termicamente a 800°C por tempos de 0,5, 1 e 2 horas em atmosfera de argônio.

A Figura 4.19 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras moídas por 1 hora e tratadas termicamente a 800 °C por 0,5, 1 e 2 horas. Observa-se em todas as imagens desta figura a presença de estruturas de forma esférica indicando a formação de uma fase líquida durante o tratamento.

A Figura 4.20 apresenta um comparativo entre imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por: (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados da amostra moída por 1 hora e tratada a 800°C por 2 horas. Esta figura mostra a mesma região da amostra onde se nota a presença das estruturas esferóides em um substrato irregular. Pela imagem obtida por elétrons retroespalhados visualiza-se a existência de uma maior quantidade de esferas embutidas no substrato e não definidas na imagem obtida pelos elétrons secundários.

Por meio da Figura 4.20b verifica-se que estas estruturas esferóides são compostas por átomos de maior número atômico que substrato, conforme indica a tonalidade mais clara dada pelo contraste por número atômico obtido pelos elétrons retro-espalhados. Este fato é comprovado pelas análises químicas por espectroscopia por dispersão de energia obtidas das esferas e do substrato apresentados pelas Figuras 2.21 e 4.22, respectivamente. Observa-se nestas figuras que tanto as esferas como o substrato possuem cromo e alumínio em sua composição, porém, as esferas possuem um teor de cromo muito maior que o substrato enquanto que neste, a análise indica um teor elevado de alumínio. A análise indica também que as esferas apresentam uma pequena contaminação por ferro que provavelmente provém dos utensílios de moagem utilizados.

Na seqüência da análise da superfície das amostras, observou-se a presença de estruturas irregulares como a presente no centro da Figura 4.20. Verificou-se por meio de imagens em aumentos maiores, que estas estruturas consistem em dendritas decorrentes da solidificação de uma fase líquida gerada durante o tratamento térmico. Como observado no diagrama de equilíbrio Al-Cr da Figura 2.9, as fases com alto teor de cromo, como indicado pela Figura 4.21, têm

pontos de fusão muito superiores aos 800°C que foram utilizados nos tratamentos térmicos.

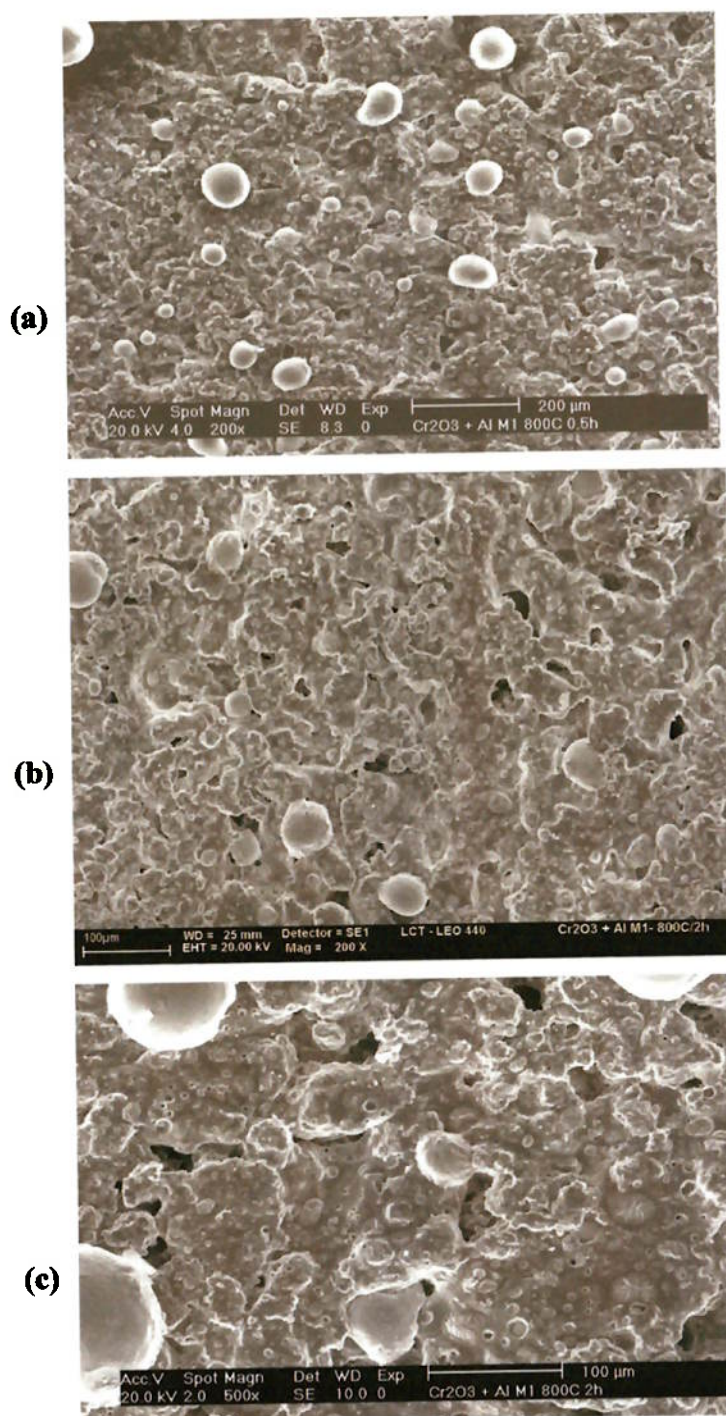


Figura 4. 19 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários, de amostras da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ moídas por 1 hora e tratadas termicamente a 800°C em atmosfera inerte por: (a) 0,5 hora, (b) 1 hora e (c) 2 horas.

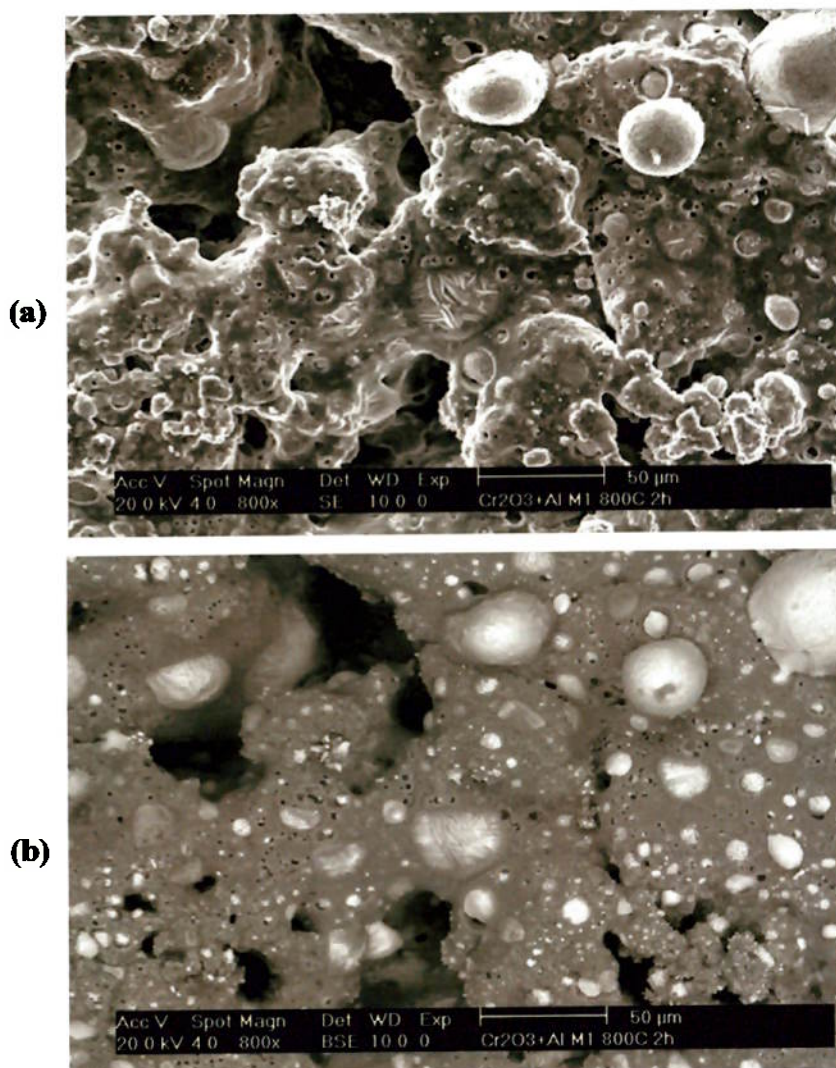


Figura 4. 20 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostra da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ moída por 1 hora e tratada termicamente em atmosfera inerte a 800°C por 2 horas. Imagens obtidas por: (a) elétrons secundários e (b) elétrons retro-espalhados.

A formação de fase líquida com alto teor de cromo nos tratamentos destas amostras pode estar associada à energia liberada durante a reação de redução do óxido de cromo, que poderia ocasionar a elevação da temperatura acima do ponto de fusão das ligas Al-Cr em alguns pontos da amostra. Este fato é indicado pela elevada temperatura adiabática desta reação de redução e as análises térmicas diferenciais nas Figuras 4.13 e 4.14.

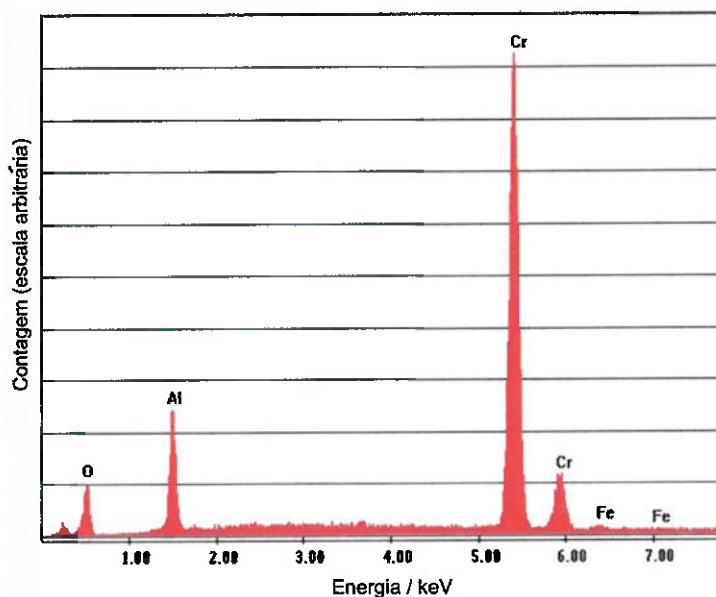


Figura 4. 21 - Análise química por espectroscopia por dispersão de energia das estruturas esferóides da amostra de $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$, moída por 1 hora e tratada termicamente a 800°C por 2 horas.

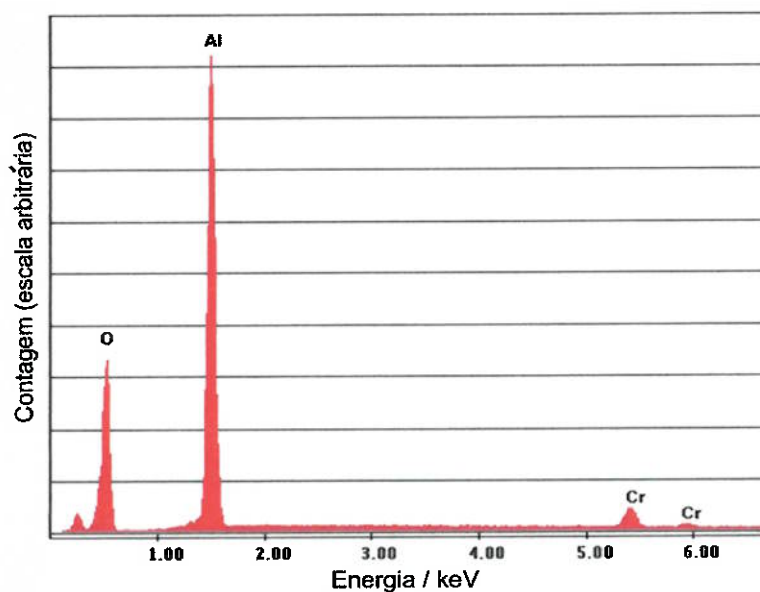


Figura 4. 22 - Análise química por espectroscopia por dispersão de energia do substrato da amostra de $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ moída por 1 hora e tratada termicamente a 800°C por 2 horas.

A formação de fase líquida, evidenciada pela formação de uma estrutura eutetóide, foi verificada em trabalhos anteriores¹²¹ para vários sistemas, porém, em reações que ocorreram durante a moagem. A Figura 4.23 apresenta algumas imagens com maiores detalhes das dendritas observadas nas amostras do presente trabalho.

Observou-se também, nestas amostras moídas por curtos períodos e tratadas termicamente, a presença de estruturas filamentosas em algumas regiões. Estas estruturas são apresentadas na Figuras 4.24 em imagens obtidas por elétrons secundários para vários aumentos. As imagens obtidas por elétrons retro-espalhados destes filamentos indicam que estes, similarmente às esferas, também são compostos por átomos de números atômicos maiores do que os do substrato como pode ser observado na Figura 4.25. Estas considerações indicam que estas estruturas consistem em “*whiskers*” de cromo formados com a redução do óxido de cromo conforme similarmente verificado em outras reações de redução^{144,145,146,147,148}. A presença dos “*whiskers*” indica que a ocorrência do ponto de alta temperatura durante os tratamentos térmicos foi localizada uma vez que estas estruturas ocorrem em temperaturas relativamente mais baixas¹⁴⁹.

Na Figura 4.25 fica evidente a ocorrência localizada de aquecimentos acima do ponto de fusão, uma vez que é observada a presença de esferas próximas à uma formação de “*whiskers*” na amostra moída por 1 hora e tratada termicamente a 800°C por 1 hora.

Para as amostras moídas por mais tempo, foi verificada uma morfologia totalmente diferente após tratamentos térmico em relação às amostras moídas por 1 e 2 horas. A Figuras 4.26 mostra as imagens da amostra moída por 16 horas e tratadas a 800°C por 2 horas. Nota-se que não ocorreu a formação das estruturas de solidificação e a amostra se apresenta na forma de partículas e aparentam não terem sofrido grandes alterações. Este fato pode ser associado à redução prévia do óxido de cromo por meio da moagem, conforme observado pelos respectivos difratogramas na Figura 4.1.

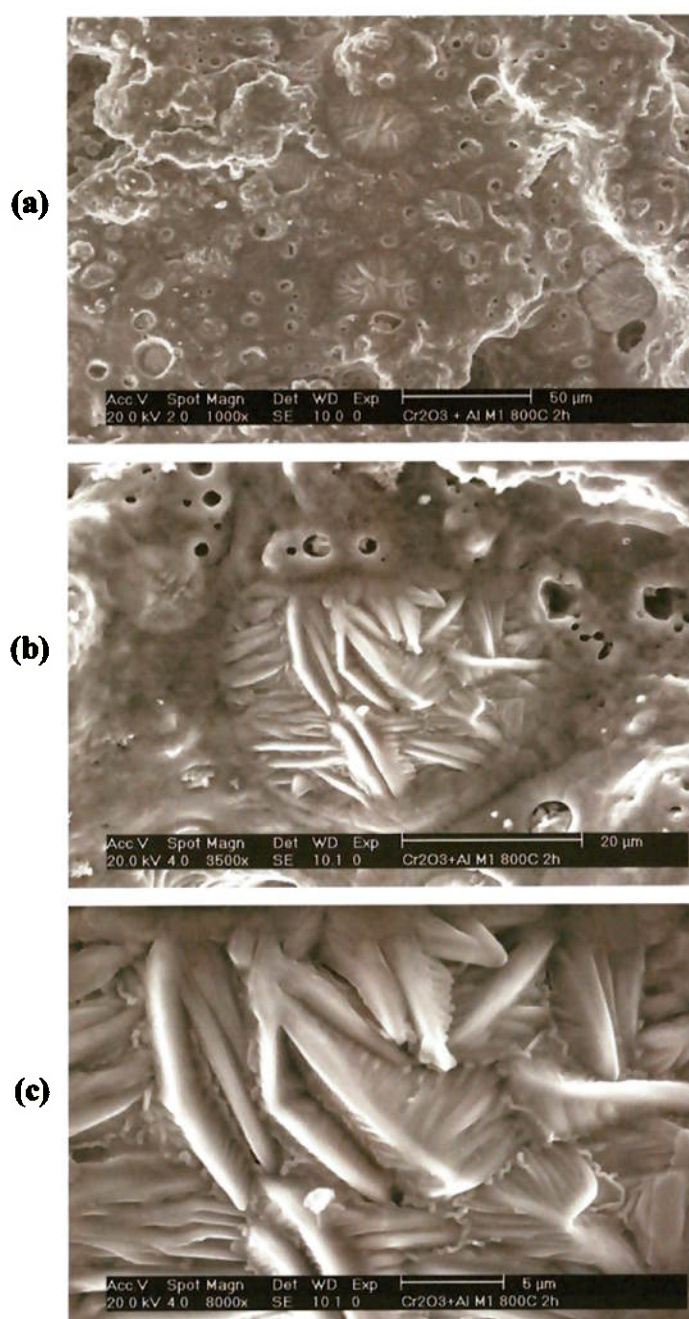


Figura 4. 23 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de estruturas dendríticas da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ moída por 1 hora e tratada termicamente a 800°C por 2 horas. (a) vista geral de colônias de dendritas, (b) vista de uma colônia e (c) detalhes de uma colônia.

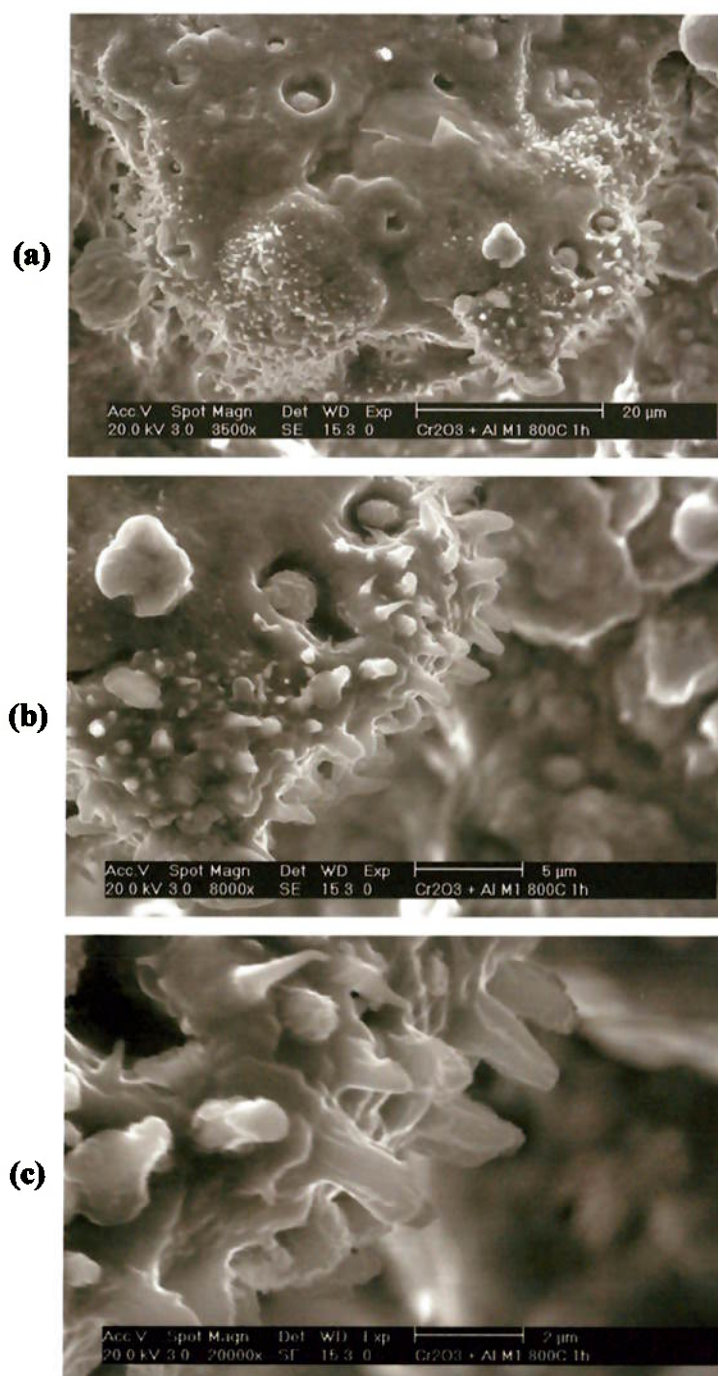


Figura 4. 24- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de estruturas filamentosas (“whiskers”) na mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ moída por 1 hora e tratada termicamente a 800°C por 1 horas. Imagens obtidas por elétrons secundários. (a) vista geral da formação de “whiskers”, (b) detalhes da formação de “whiskers” e (c) detalhes dos “whiskers”.

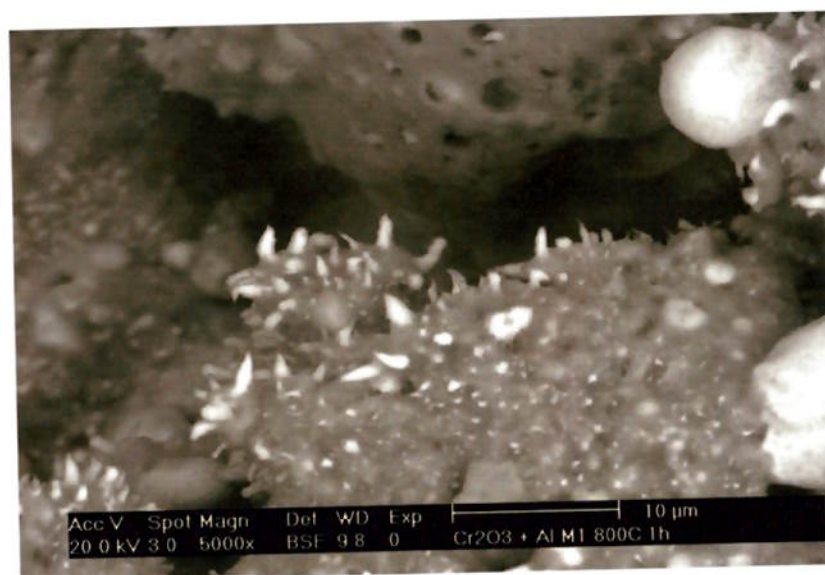
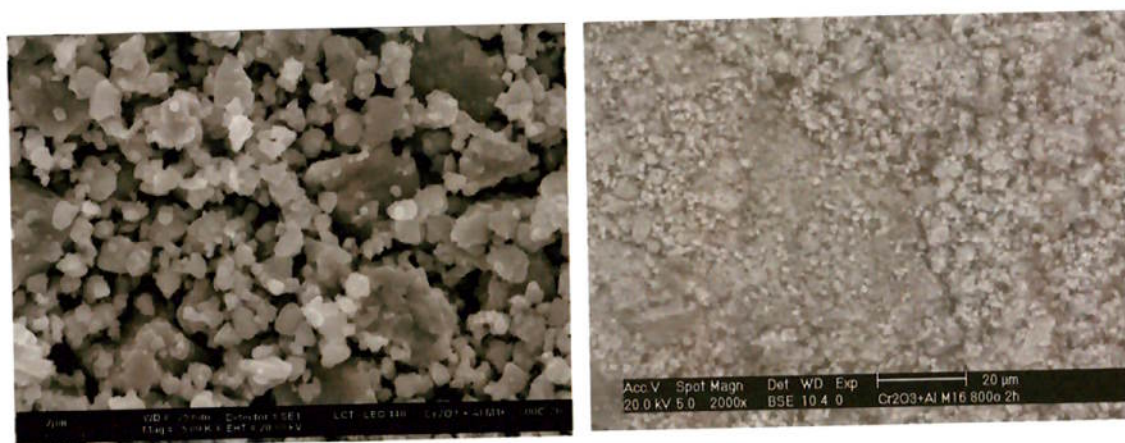


Figura 4. 25 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de estruturas filamentosas (“whiskers”) na mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ moída por 1 hora e tratada termicamente a 800°C por 1 hora. Imagem obtida por elétrons retro-espalhados.



(a)

(b)

Figura 4. 26 – Imagens obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra moída por 16 horas e tratada termicamente a 800°C por 2 horas. (a) imagem obtida por elétrons secundários; (b) imagem obtida por elétrons retro-espalhados.

A redução de óxido de cromo foi estudada por síntese por moagem de alta energia e por síntese com ativação mecânica e tratamento térmico. A síntese por meio da moagem ocorre de forma progressiva com o tempo de processamento sendo o cromo formado detectável por difração de raios-x para tempos a partir de 8 horas. Os produtos da reação se apresentam na forma de aglomerados de pequenas placas com cristalitos de tamanho nanométrico. A alumina formada só foi detectável por difração de elétrons.

A redução com ativação mecânica e tratamento térmico ocorre com grande liberação de energia ocasionando a elevação localizada de temperatura. Esta elevação de temperatura resulta na formação de cromo metálico fundido que, com a solidificação origina estruturas esferóides e dendríticas. Há a formação de "whiskers" em regiões onde não houve elevação de temperatura tão acentuada.

4.2. Reação Cr+C

4.2.1. Resultados Obtidos Após Moagem

Conforme descrito no Capítulo 3, foram realizadas moagens para esta reação em várias relações estequiométricas e tempos de moagem. As Figuras, 4.27, 4.28, 4.29, 4.30 e 4.31 mostram os difratogramas obtidos para as seguintes relações de mistura: $2\text{Cr} + \text{C}$ com poder de moagem 7,5:1; $23\text{Cr} + 6\text{C}$ com poder de moagem 7,5:1; $3\text{Cr} + 2\text{C}$ com poder de moagem 7,5:1; $3\text{Cr} + 4\text{C}$ com poder de moagem 7,5:1 e $3\text{Cr} + 2\text{C}$ com poder de moagem 5:1, respectivamente.

Observa-se nestas figuras a grande redução das intensidades dos picos dos reagentes da mistura com o tempo de moagem. Nota-se ainda, que os picos correspondentes ao carbono diminuem de intensidade rapidamente, desaparecendo para tempos curtos de moagem. Este fato está associado à maior facilidade de amorfização da grafita conforme indicam trabalhos anteriores¹⁵⁰. Os picos correspondentes ao cromo, embora exibam grande redução de intensidade e grande alargamento, se apresentam definidos para todos os tempos de moagem investigados⁶⁴.

Nestas figuras não é observada a formação de picos novos conforme verificado nas moagens de óxido de cromo com alumínio metálico, indicando que nenhum novo composto foi detectável por esta técnica de análise.

A Figura 4.32 mostra a evolução típica da temperatura externa do jarro de moagem durante o processamento da mistura de cromo metálico e carbono. Nota-se um leve aquecimento e estabilização em temperaturas próximas a 35°C. Similarmente à curva obtida para a mistura de óxido de cromo com alumínio metálico apresentada na Figura 4.8, não são observadas oscilações bruscas de temperatura devido à ocorrência de reações conforme verificado para alguns sistemas^{117,118,119,120,121}. Este comportamento concorda com a evolução dos difratogramas com o tempo de moagem para as misturas e condições estudadas.

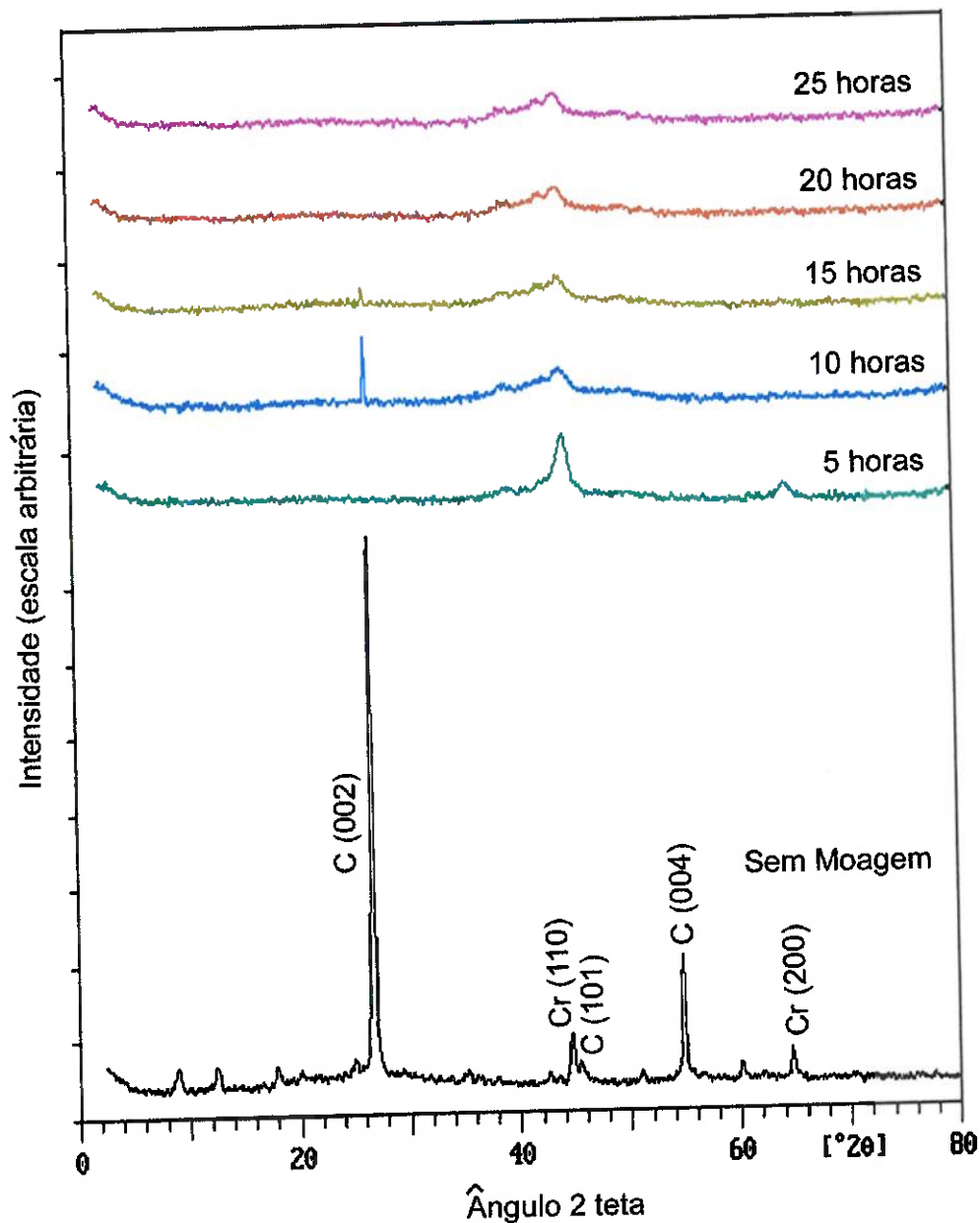


Figura 4. 27 – Difratoogramas de raios-x da mistura 2Cr + C com poder de moagem 7,5:1 por tempos de moagem de 0 a 25 horas.

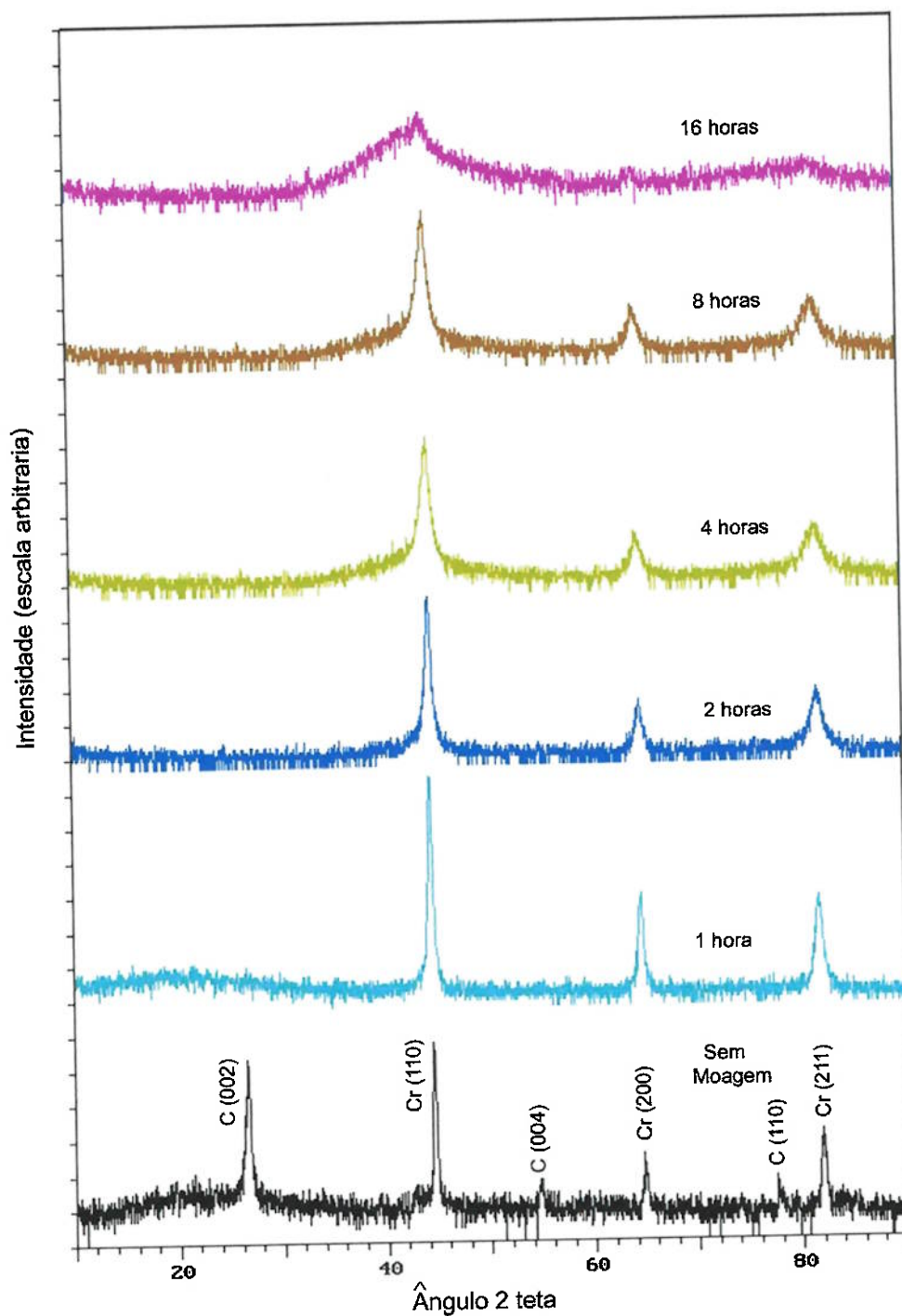


Figura 4. 28 – Difratoogramas de raios-x da mistura 23Cr + 6C com poder de moagem 7,5:1 por tempos de moagem de 0 a 16 horas.

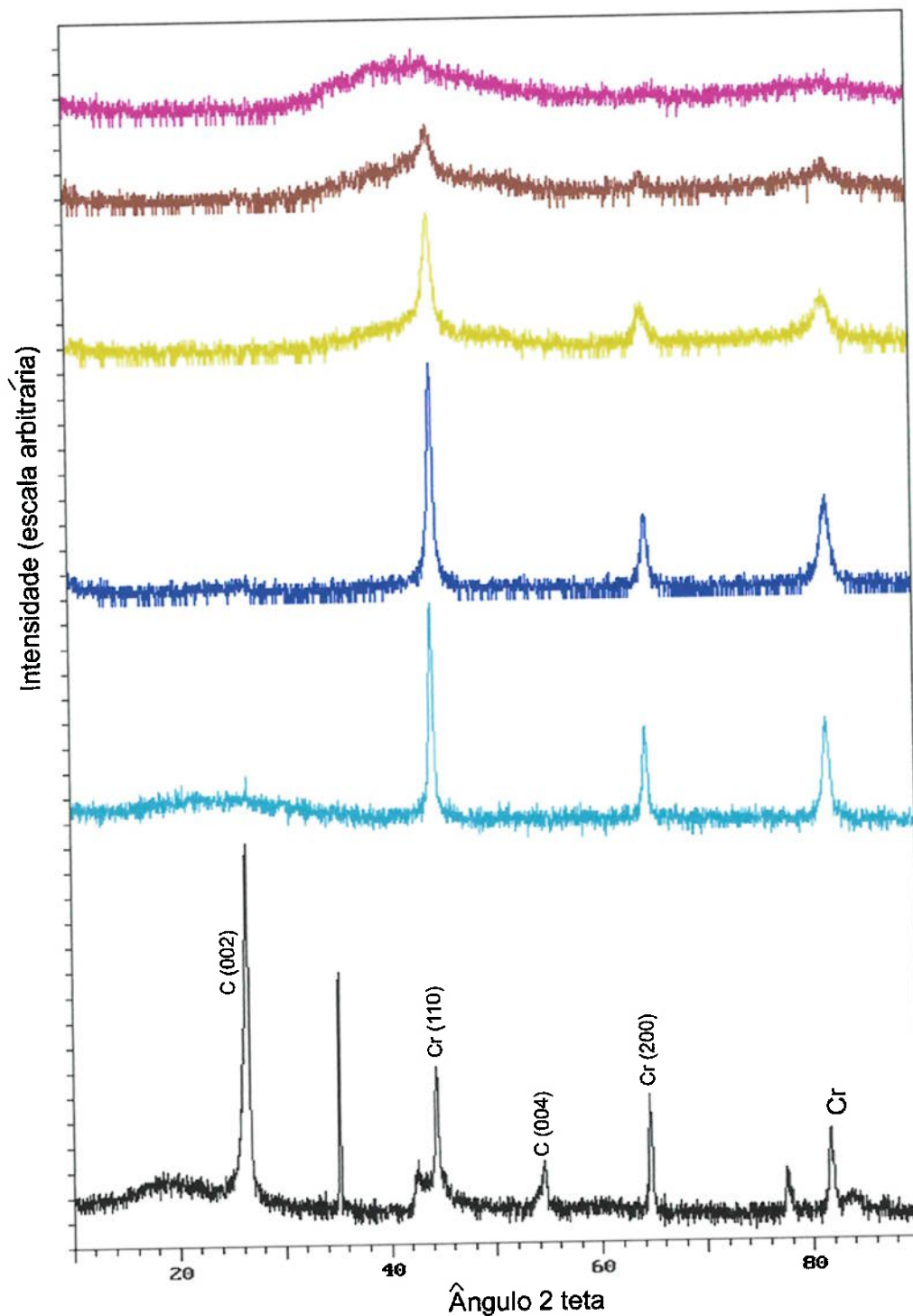


Figura 4. 29 – Difractogramas de raios-x da mistura 3Cr + 2C com poder de moagem 7,5:1 por tempos de moagem de 0 a 16 horas.

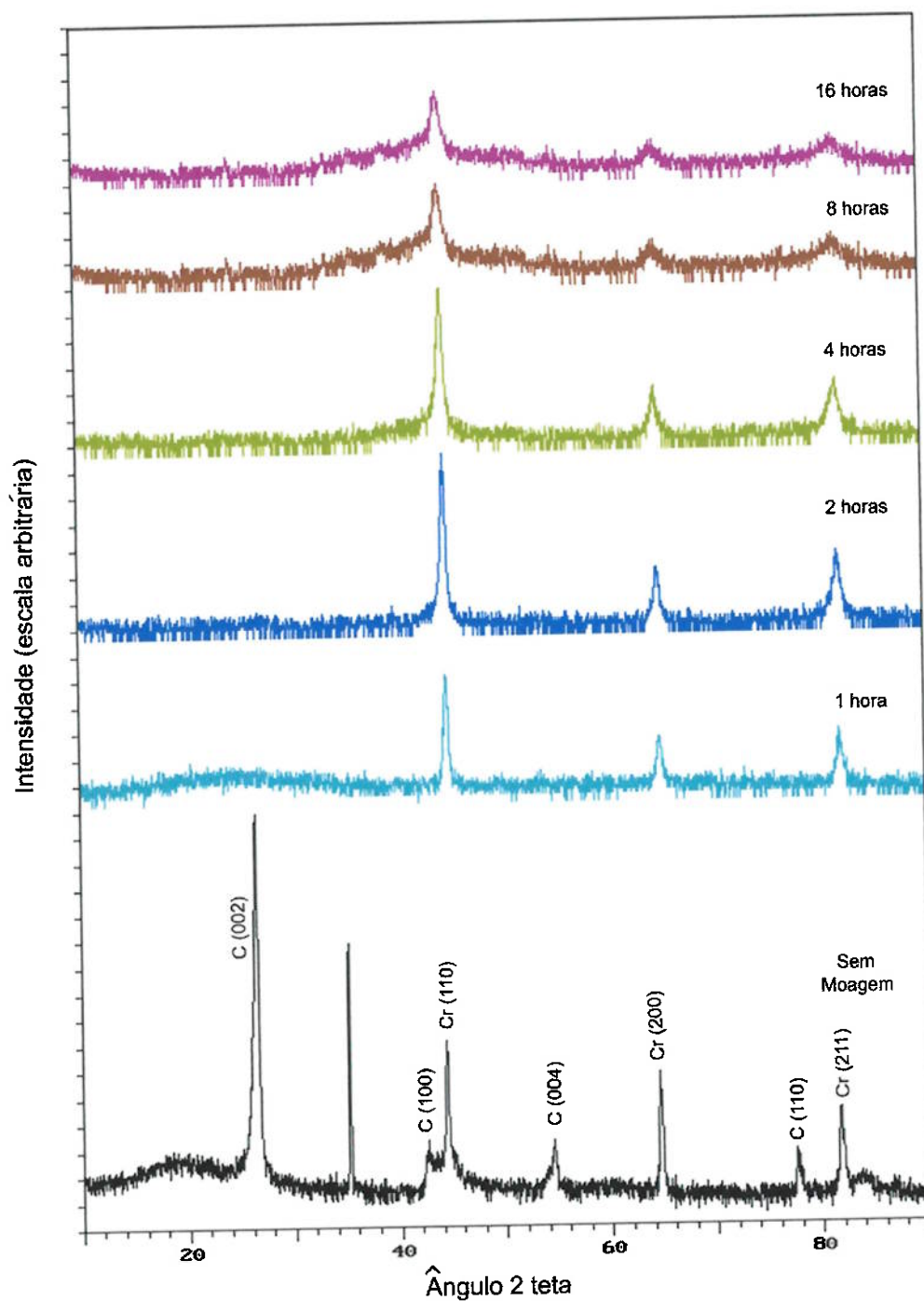


Figura 4. 30 – Difratomogramas de raios-x da mistura 3Cr + 4C com poder de moagem 7,5:1 por tempos de moagem de 0 a 16 horas.

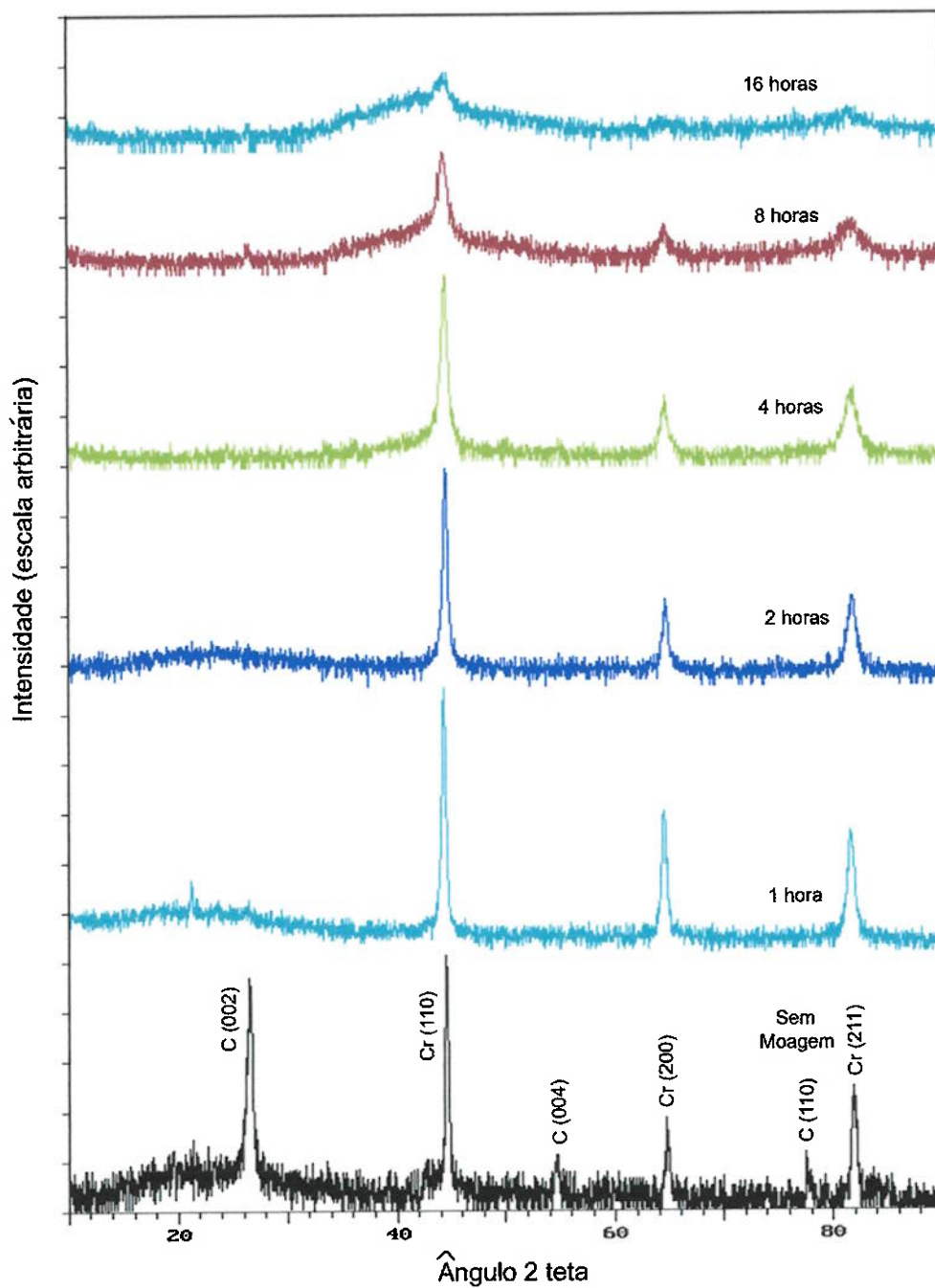


Figura 4. 31 - Difratoogramas de raios-x da mistura 3Cr + 2C com poder de moagem 5:1 por tempos de moagem de 0 a 16 horas.

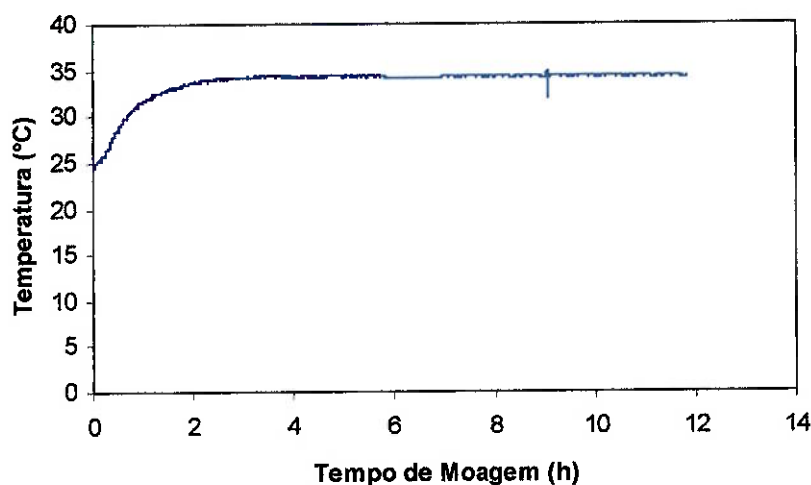


Figura 4.32 - Evolução típica da temperatura do jarro durante as moagens da mistura Cr + C.

A Figura 4.33 apresenta a evolução do tamanho de partícula determinado por espalhamento de raios-laser dos produtos de moagem da mistura 2Cr+1C. O material processado apresentou pouca variação do tamanho de partícula para os tempos de moagem utilizados, mostrando uma estabilização entre 10 e 20 μm . Comparando com os tamanhos de partículas dos reagentes iniciais nota-se que a maior redução do tamanho se deu em tempos inferiores a 5 horas de moagem similarmente às moagens da mistura de óxido de cromo e alumínio metálico.

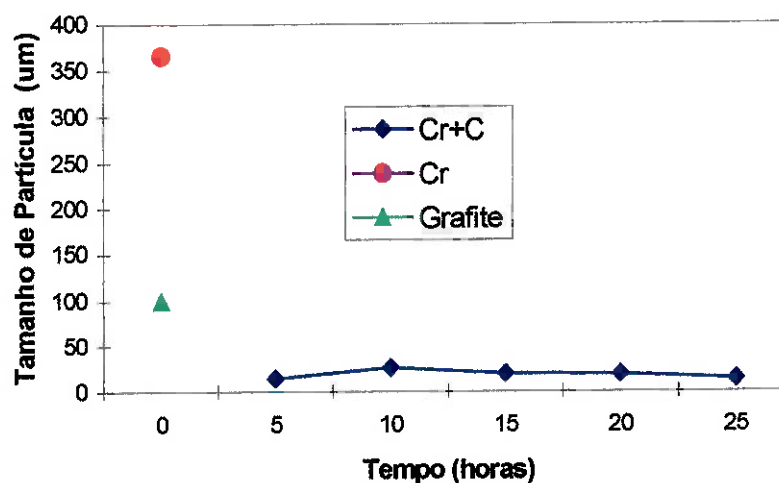


Figura 4.33 - Variação do tamanho de partícula por espalhamento de raios-laser dos produtos de moagem da mistura com relação 2Cr+1C.

As Figuras 4.3, 4.34 e 4.36 apresentam imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos produtos de moagem da mistura 3Cr+2C com poder de moagem 7.5:1, seguindo uma seqüência crescente de aumentos, respectivamente. Observa-se nestas imagens que as amostras moídas por 1 e 2 horas se apresentam como partículas na forma de partículas achatadas (“*flakes*”) em consequência das seqüências de impactos das esferas durante as moagens. Esta morfologia de partículas é distinta das apresentadas pelas amostras moídas por tempos mais elevados as quais se apresentam como resultado da fragmentação destas partículas, exibindo superfícies mais irregulares. Nota-se nestas últimas, superfícies a presença de vários fragmentos aglomerados resultantes da seqüência de processos de deformação e fratura aos quais o material foi submetido. Nota-se ainda, nas imagens obtidas com maiores aumentos mostradas na Figura 4.36 que, mesmo para tempos de moagem menores, as partículas apresentam fragmentos aglomerados formados pela deformação e fratura das partículas originais, contudo, nestes casos, o processo de fratura ocorre em menor intensidade.

Esta seqüência de morfologias de partículas foi verificada em outros trabalhos para moagens de alta energia em misturas contendo cromo metálico¹³².

As imagens apresentadas por estas figuras, indicam que o tamanho dos cristalitos que compõem os produtos de moagens é muito pequeno em relação aos tamanhos das partículas determinadas por espalhamento de raios laser. Este fato é verificado na Figura 4.37 onde são apresentadas as evoluções dos tamanhos dos cristalitos em função do tempo de moagem para as misturas processadas com poder de moagem 7,5:1. Para a determinação do tamanho de cristalito foi utilizado o pico correspondente ao plano (110) do cromo metálico.

Observa-se que a maior redução do tamanho dos cristalitos se dá nas primeiras horas de moagem pela forma exponencial que as curvas apresentam. Para todas as misturas avaliadas, o tamanho de cristalito após 1 hora de processamento já se encontrava inferior a 45 nm e com o prosseguimento da moagem, o tamanho tende

a se estabilizar em torno de 4 nm. Este nível de redução de tamanho de cristalito foi verificado na obtenção de CrB, CrB₂ e Cr₂Nb⁶⁴ em moinho planetário.

Verifica-se ainda, na Figura 4.37, que a diminuição da proporção de carbono presente na mistura, tende a diminuir também o tamanho dos cristalitos. Este fato está relacionado com a lubrificação e o amortecimento de impactos dos corpos moedores que a grafite ocasiona durante a moagem¹⁵¹. Este efeito mostra-se mais atuante para os tempos de moagem menores conforme pode ser observado nesta figura, provavelmente devido à redução do tamanho das partículas da grafite e sua distribuição no interior dos aglomerados.

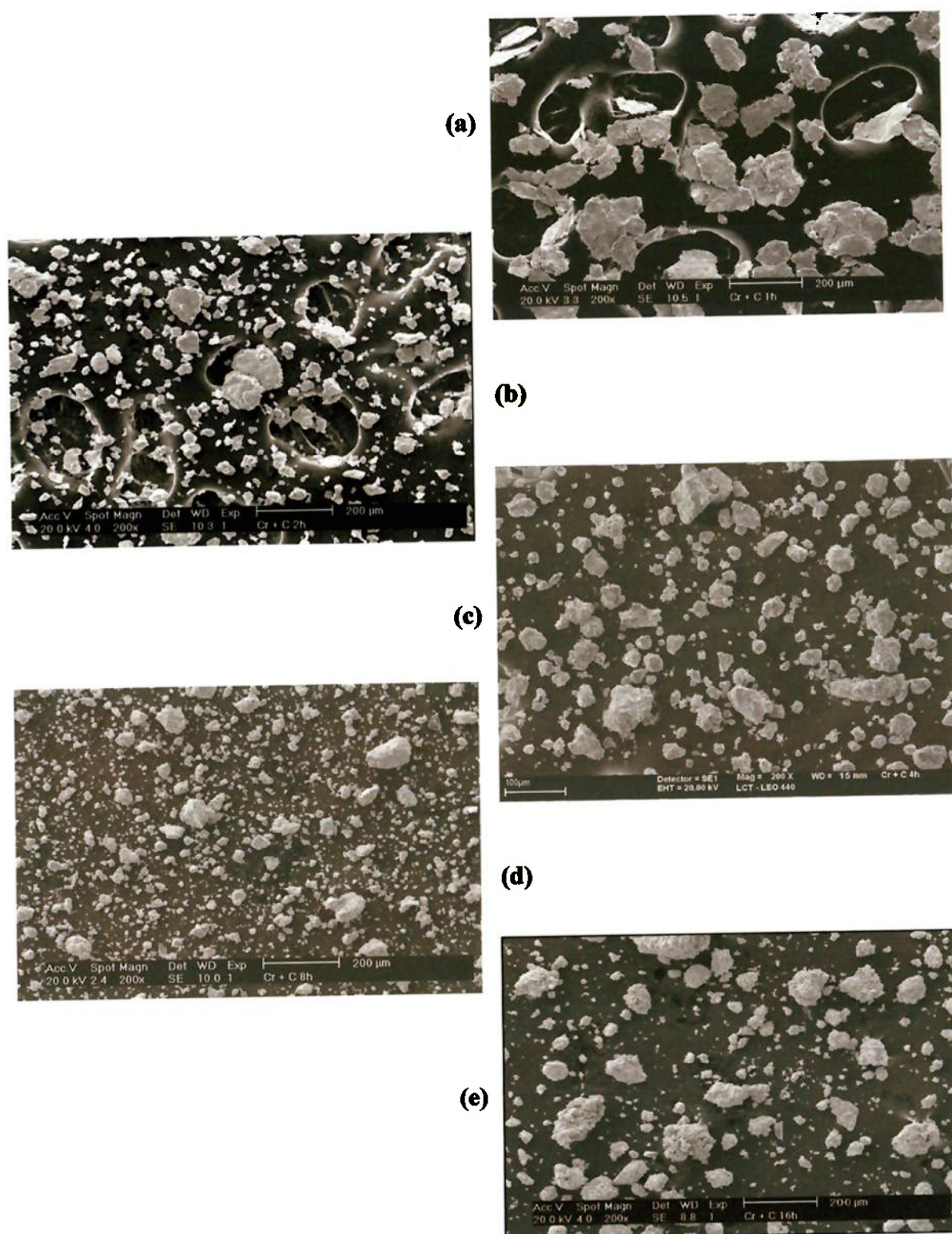


Figura 4. 34 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura 3Cr +2C com poder de moagem 7,5:1. Tempos de moagem : (a)1 hora, (b)2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas e (e) 16 horas.

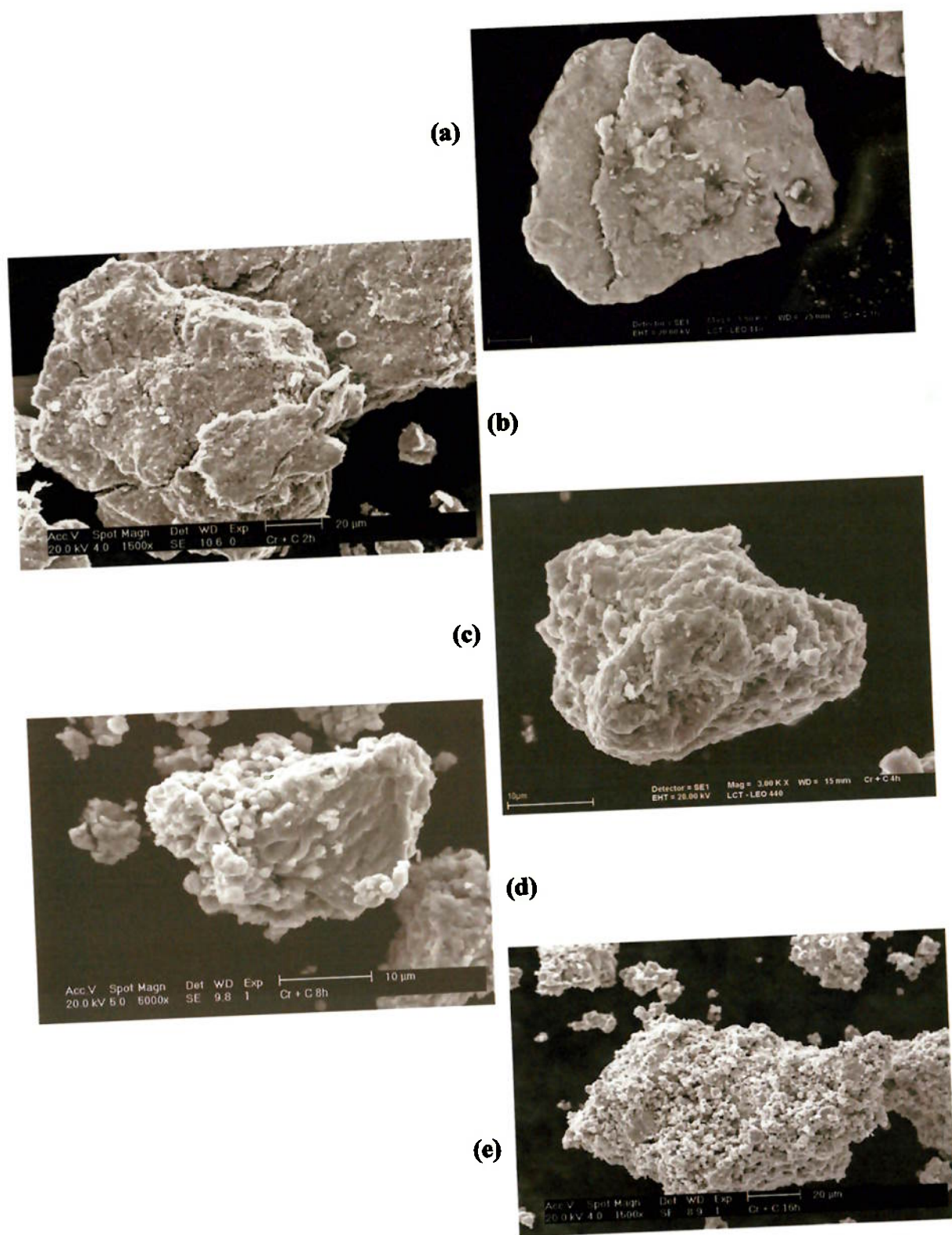


Figura 4. 35 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura 3Cr +2C com poder de moagem 7,5:1. Tempos de moagem : (a)1 hora, (b)2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas e (e) 16 horas.

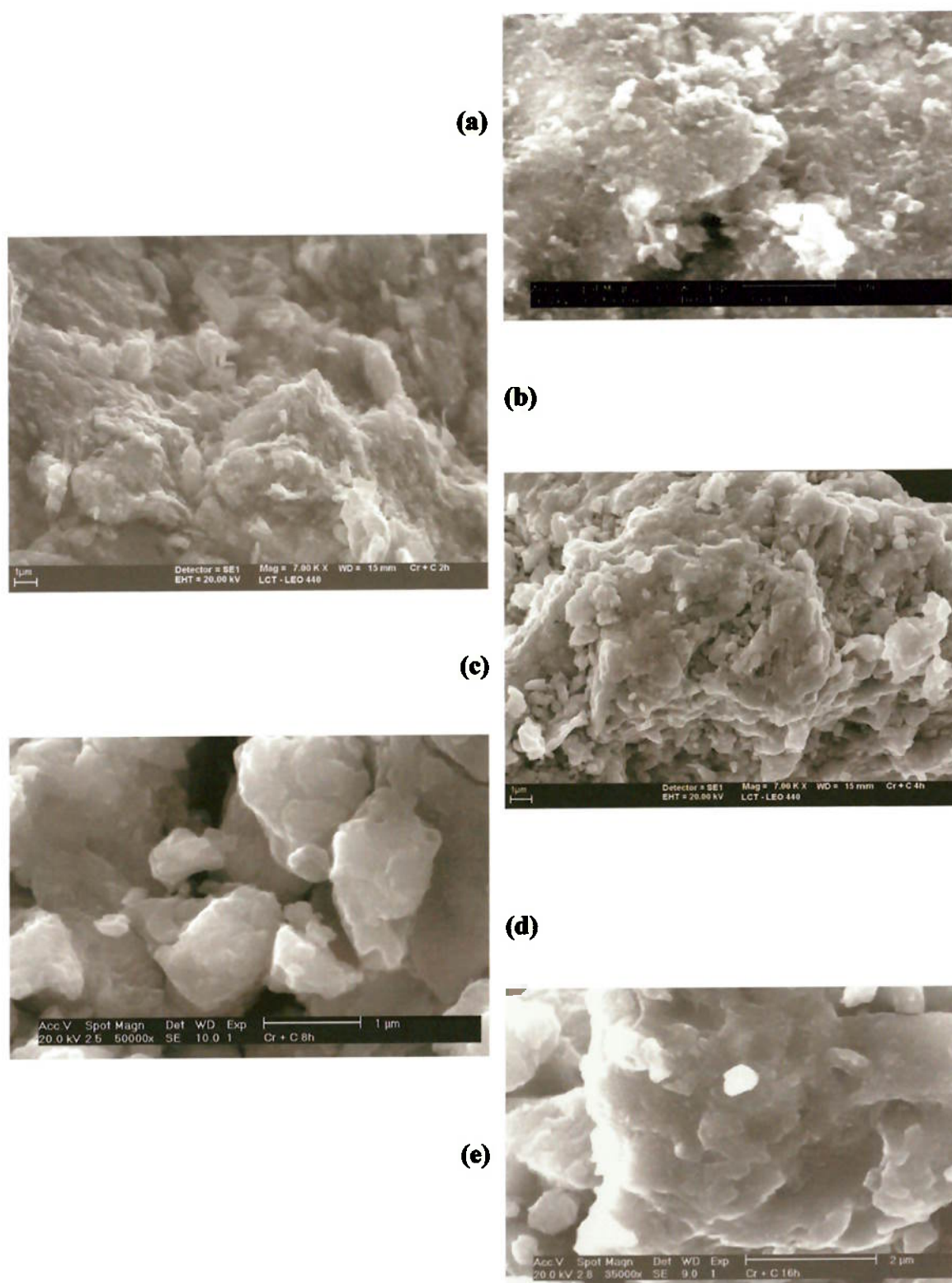


Figura 4. 36 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura 3Cr +2C com poder de moagem 7,5:1. Tempos de moagem : (a)1 hora, (b)2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas e (e) 16 horas.

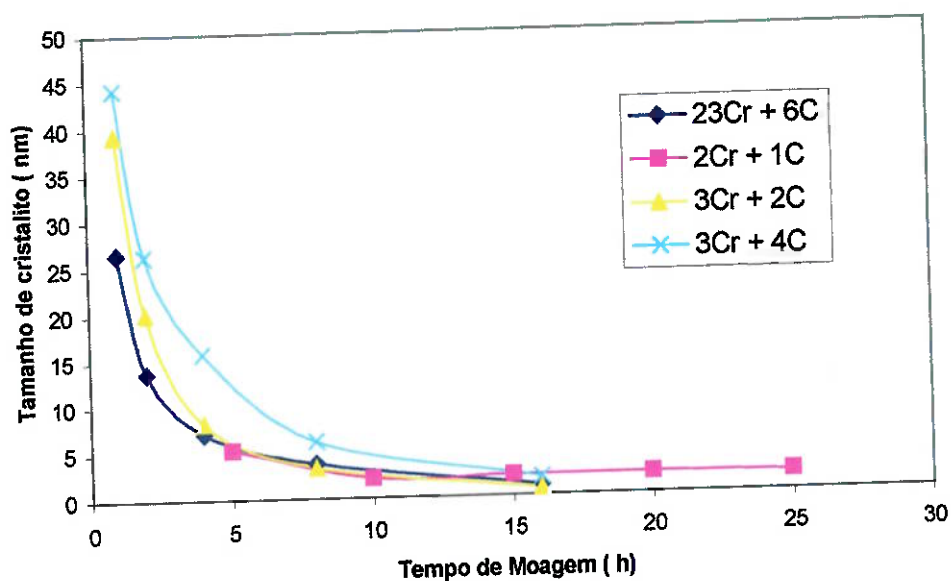


Figura 4. 37 - Evoluções dos tamanhos dos cristalitos medidos por meio de difração de raios-x, em função do tempo de moagem para as misturas processadas com poder de moagem 7,5:1. Medidas realizadas por meio do pico correspondente ao plano (110) do cromo metálico.

4.2.2. Resultados Obtidos Após Moagem e Tratamentos Térmicos

A Figura 4.38 mostra as curvas de análise térmica diferencial da mistura 23Cr + 6C; moídas com poder de moagem 7,5:1 por vários tempos. Estas análises foram realizadas em atmosfera de argônio com taxa de aquecimento de 10°C por minuto e foram conduzidas até 1200°C.

Observa-se para esta mistura, que possui a maior relação entre cromo e carbono, a presença de picos mais bem definidos e com maior intensidade que, por sua vez, aumentam com tempo de moagem.

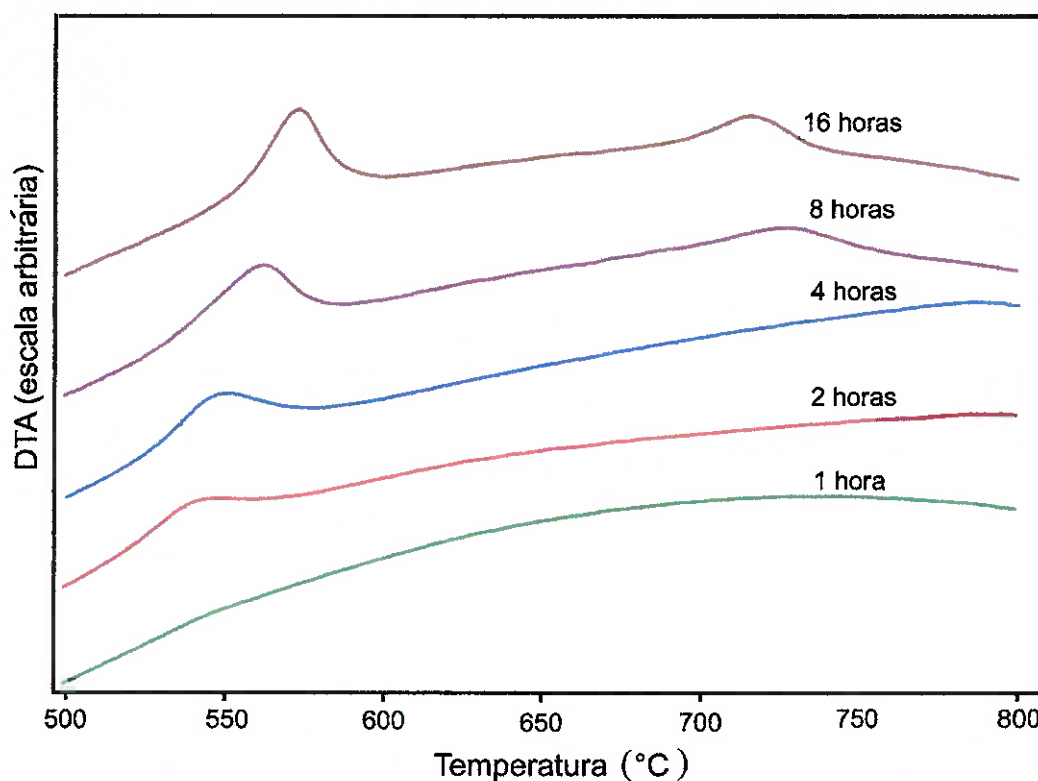


Figura 4. 38 – Análises térmicas diferenciais da mistura 23Cr + 6C moídas com poder de moagem de 7,5:1 e por vários tempos. Análises realizadas em atmosfera de argônio.

Os picos que esta mistura apresenta, um pico em temperaturas entre 500 e 600°C e outro entre 700 e 750°C, tendem a se distanciarem com a diminuição do tempo de moagem, isto é, o primeiro tende a ocorrer em temperaturas mais baixas e o segundo em temperaturas mais elevadas. Para tempos de moagem de 2 e 4 horas, esta mistura apresenta apenas o pico de menor temperatura de ocorrência enquanto que a amostra moída por 1 hora não apresenta nenhum pico.

Com a finalidade da identificação das reações a que estes picos correspondem, foram realizados aquecimentos de amostras na mesma taxa de aquecimento e em atmosfera de argônio até 600 e 780°C. Nestes tratamentos as amostras foram retiradas do forno após atingir estas temperaturas. A Figura 4.39 mostra os difratogramas de raios-x obtidas para estas amostras.

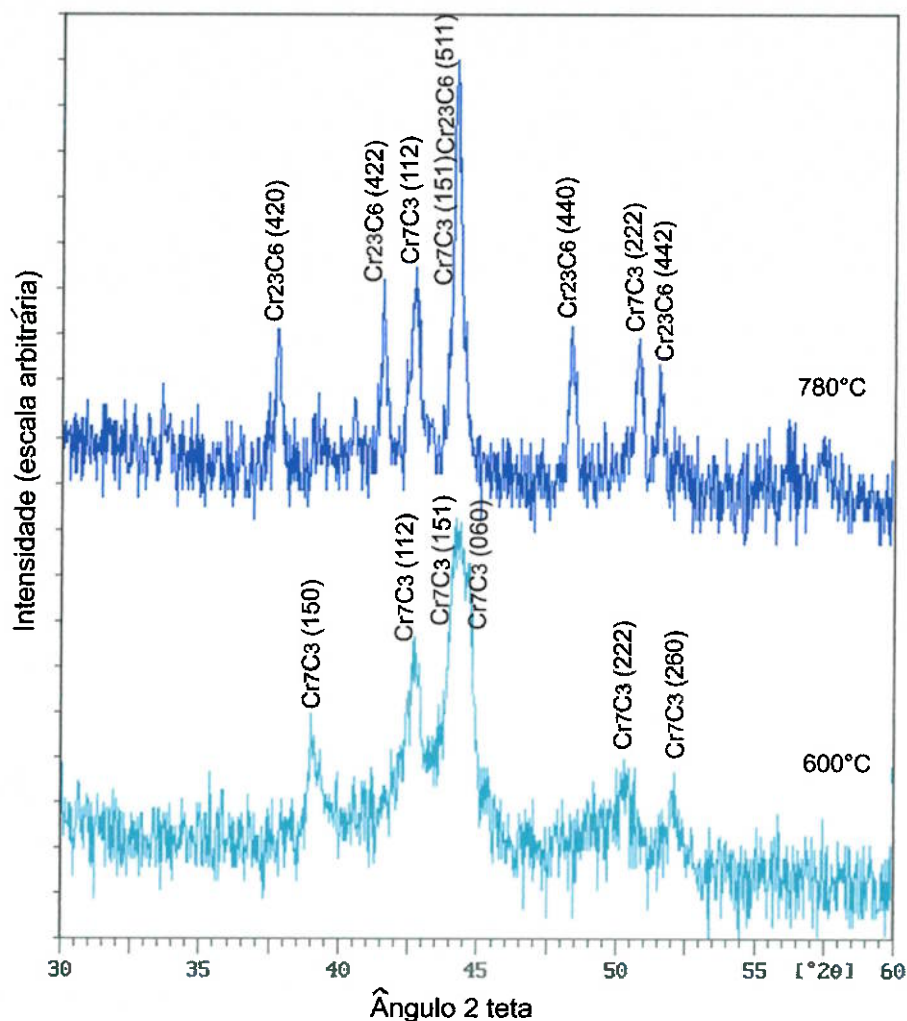


Figura 4. 39 – Difratoramas das amostras da misturas 23Cr+6C moídas por 16 horas e tratadas termicamente a 600 e 780°C.

Nota-se a presença de picos correspondentes ao carbeto de cromo na forma Cr_7C_3 na amostra tratada a 600°C isto é, o pico verificado entre 500 e 600°C na Figura 4.38 corresponde à formação deste carbeto. No difratograma da amostra aquecida até 700°C, por sua vez, é verificada a presença de carbetos dos tipos Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 . Este fato indica que o pico formado entre 700 e 750°C corresponde à formação de Cr_{23}C_6 e este coexiste com o Cr_7C_3 .

A Figura 4.40 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura destas amostras tratadas a 600 e 780°C.

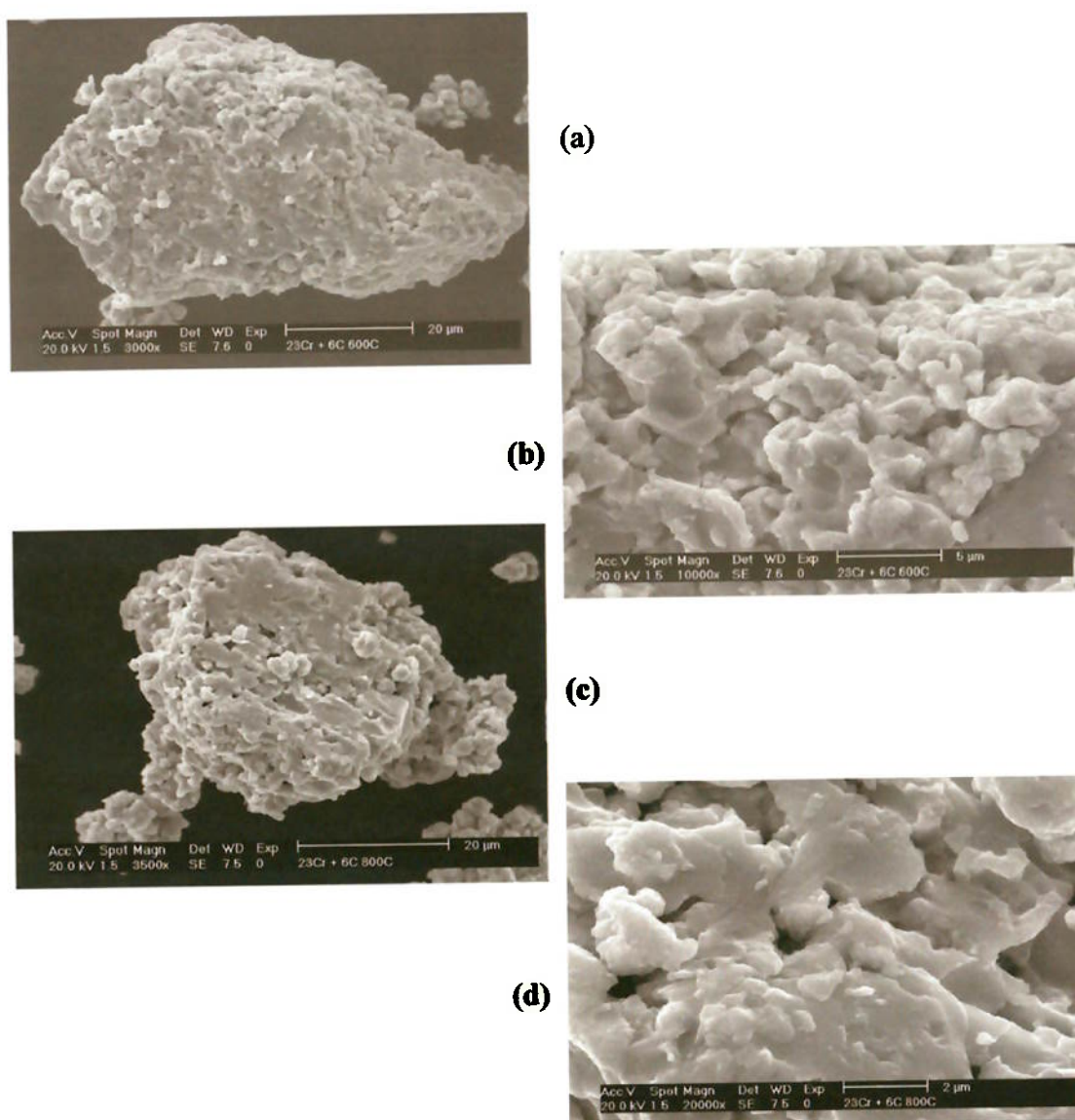


Figura 4. 40 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura 23Cr+6C moída por 16 horas e tratadas em atmosfera inerte a 600 e 780°C. (a) partícula tratada a 600°C, (b) detalhe da partícula tratada a 600°C, (c) partícula tratada a 780°C e (d) detalhe da partícula tratada a 780°C.

Embora os difratogramas apresentados na Figura 4.39 apresentem a ocorrência da formação de carbeto dos tipos Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 , não é verificada pela microscopia eletrônica de varredura nenhuma indicação na morfologia superficial das partículas que mostre a formação destes carbeto.

A Figura 4.41 mostra as análises térmicas diferenciais da mistura 3Cr + 2C moídas por tempos de 1 a 16 horas. Observa-se nas curvas obtidas para tempos de moagem superiores a 1 hora, a presença de 2 picos exotérmicos situados em temperaturas em torno de 650 e 750°C, respectivamente. Similarmente às análises apresentadas na Figura 4.38, nota-se também uma tendência destes picos a se aproximarem com o aumento do tempo de moagem. Deve-se ressaltar, entretanto que os picos obtidos nestas amostras se apresentam com intensidades inferiores às observadas nas amostras da mistura 23Cr + 6C, resultando em picos menos definidos.

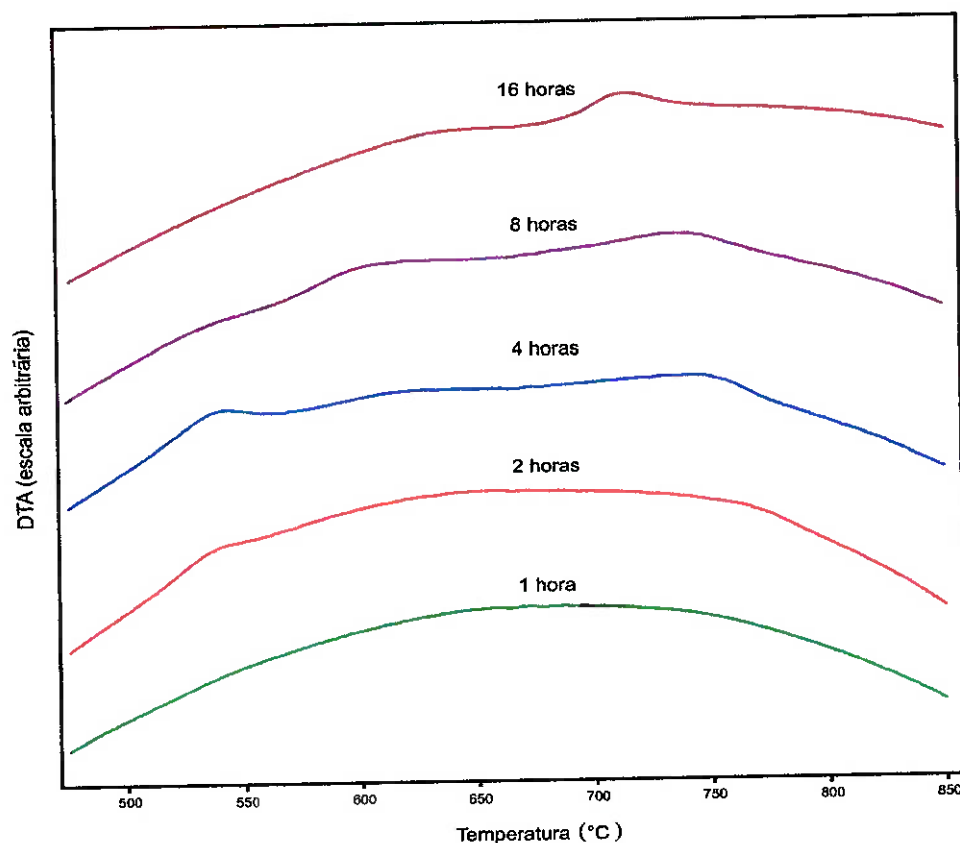


Figura 4. 41 – Análises térmicas diferenciais da mistura 3Cr + 2C moídas com poder de moagem de 7,5:1 e por vários tempos. Análises realizadas em atmosfera de argônio.

Visando identificar a reação a que estes picos correspondem, foram realizados tratamentos térmicos de amostras da mistura moída por 8 horas de modo análogo ao realizado nas amostras da mistura 23Cr + 6C. Neste caso também foi

realizado aquecimento a temperaturas de 680 e 780°C em atmosfera inerte e com taxa de aquecimento de 10°C por minuto. A Figura 4.42 apresenta os difratogramas destas amostras tratadas.

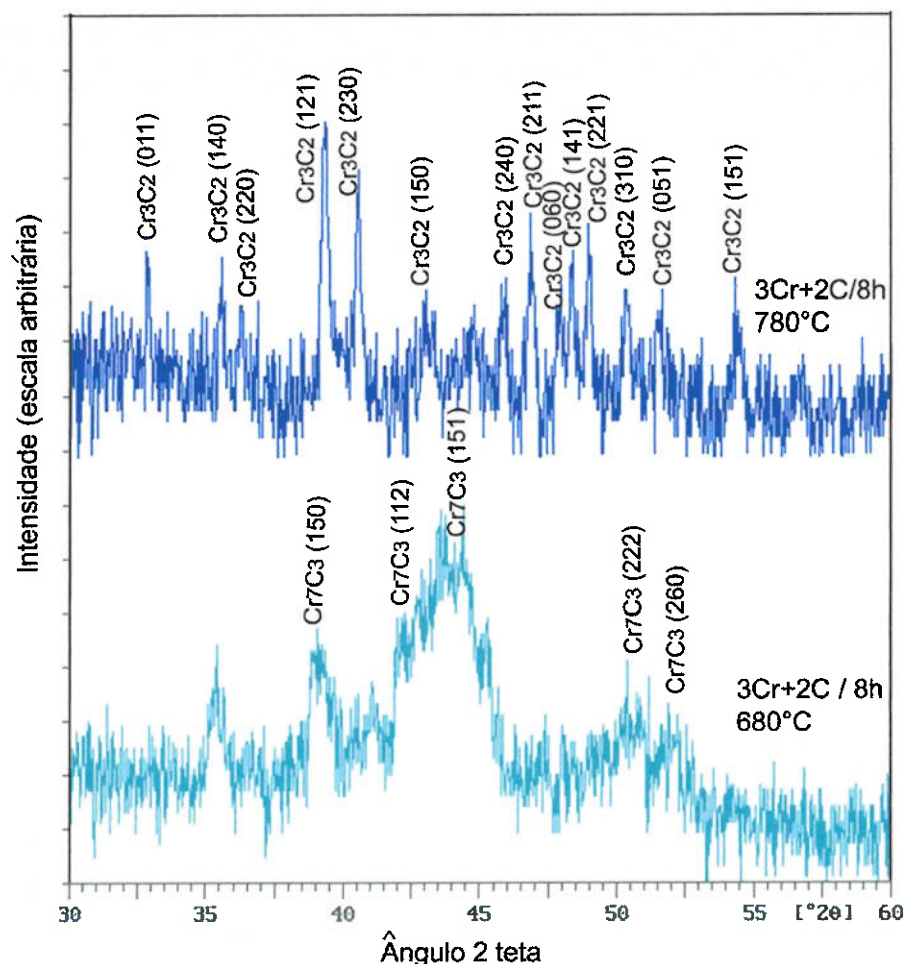


Figura 4. 42 – Difratogramas das amostras da misturas 3Cr+2C moídas por 8 horas e tratadas termicamente a 680 e 780°C .

Observa-se por meio destes difratogramas, que o pico exotérmico verificado na Figura 4.41 referente à amostra moída por 8 horas e que ocorre no intervalo de 600 a 650°C, corresponde a formação do carbeto de cromo do tipo Cr₇C₃. O pico exotérmico da mesma amostra que ocorre em torno de 750°C corresponde à formação do carbeto do tipo Cr₃C₂ conforme pode ser verificado no difratograma da amostra aquecida até 780°C.

Pelas curvas de análise térmica diferencial obtidas para as misturas $23\text{Cr} + 6\text{C}$ e $3\text{Cr} + 2\text{C}$, nota-se a diminuição das intensidades dos picos com o aumento do teor de carbono da mistura. Este fato pode estar associado a dois fatores:

- os valores de entalpia de formação dos carbeto formados na mistura $23\text{Cr} + \text{C}$ (Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6) são maiores (em módulo) que os valores de entalpias de formação dos carbeto formados na mistura $3\text{Cr} + 2\text{C}$ (Cr_7C_3 e Cr_3C_2) conforme apresentados na Tabela 2.2¹²⁵;
- o maior teor de carbono na mistura $3\text{Cr} + 2\text{C}$ diminui a intensidade dos impactos das esferas por um efeito de lubrificação e amortecimento durante o processamento¹⁵¹, ocasionando uma menor ativação mecânica do produto de moagem.

Esta tendência é observada, na seqüência, para o conjunto de curvas de análise térmica diferencial determinadas para a mistura $3\text{Cr} + 4\text{C}$ mostradas na Figura 4.43 onde se nota a pequena intensidade dos poucos picos existentes que dificulta a sua definição.

Embora os carbeto formados se apresentem bem definidos nos difratogramas das amostras tratadas, não é verificada para esta mistura também, nenhuma indicação na formação de carbeto nas partículas, conforme observado por microscopia eletrônica de varredura e apresentado na Figura 4.44. Nesta figura, observa-se que as partículas que constituem as amostras continuam a se apresentar como aglomerados de partículas menores.

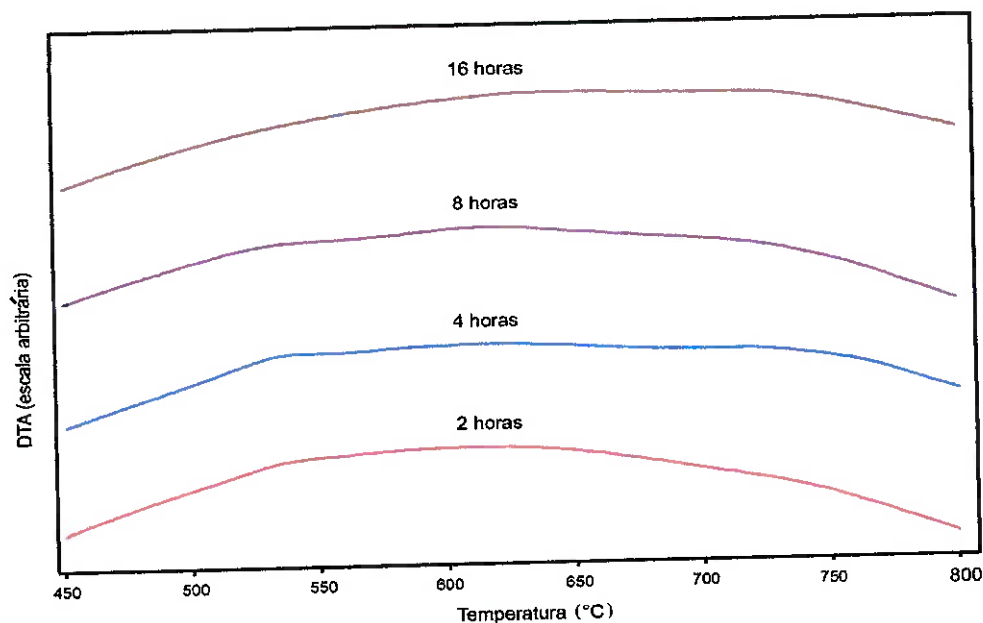


Figura 4. 43 – Análises térmicas diferenciais da mistura 3Cr + 4C moídas com poder de moagem de 7,5:1 por vários tempos. Análises realizadas em atmosfera de argônio.

Com a finalidade de verificar a efetiva formação de carbeto de cromo nas suas diversas formas, amostras dos produtos de moagem das misturas 23Cr + 6C e 3Cr + 2 C foram conformadas na forma de pastilhas e tratadas termicamente a 600, 800 e 1000°C por tempos de 2 horas. Os difratogramas de raios-x obtidos para estas amostras são apresentados nas Figuras 4.45 e 4.46 para as misturas 23Cr + 6C e 3Cr + 2 C, respectivamente.

Os difratogramas apresentados nas Figuras 4.45 e 4.46 apresentam os picos referentes aos carbeto de cromo verificados nos difratogramas das Figuras 4.39 e 4.42, respectivamente, porém, de forma mais intensa e bem definida devido ao maior tempo de tratamento. Apenas o difratograma da amostra da mistura 3Cr + 2C tratada a 600°C por 2 horas não apresenta grandes alterações em relação ao difratograma da amostra apenas aquecida até 680°C devido à temperatura ligeiramente inferior da primeira.

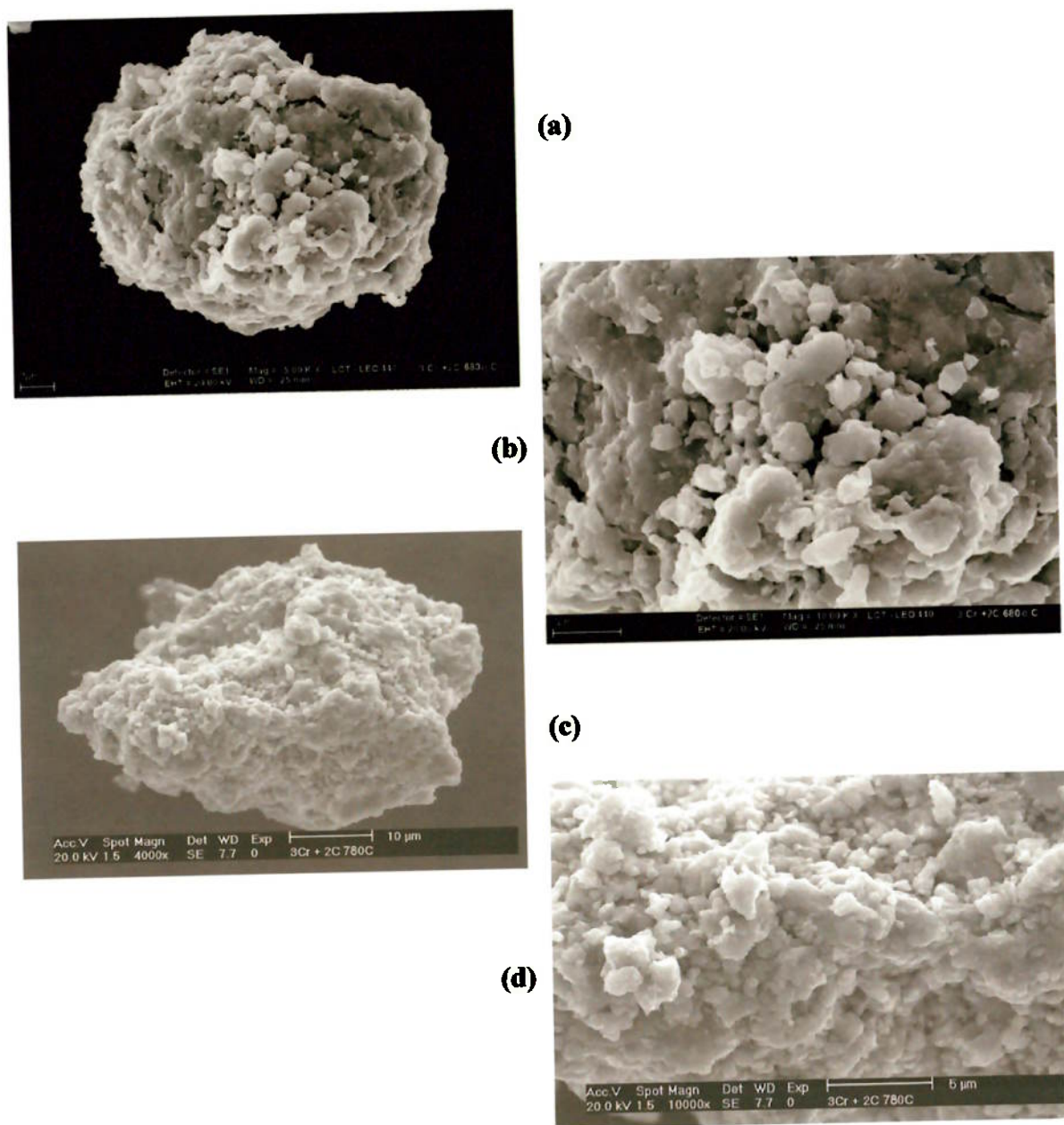


Figura 4. 44 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura 3Cr+2C moída por 8 horas e tratadas a 680 e 780°C. (a) partícula tratada a 680°C, (b) detalhe da partícula tratada a 680°C, (c) partícula tratada a 780°C e (d) detalhe da partícula tratada a 780°C.

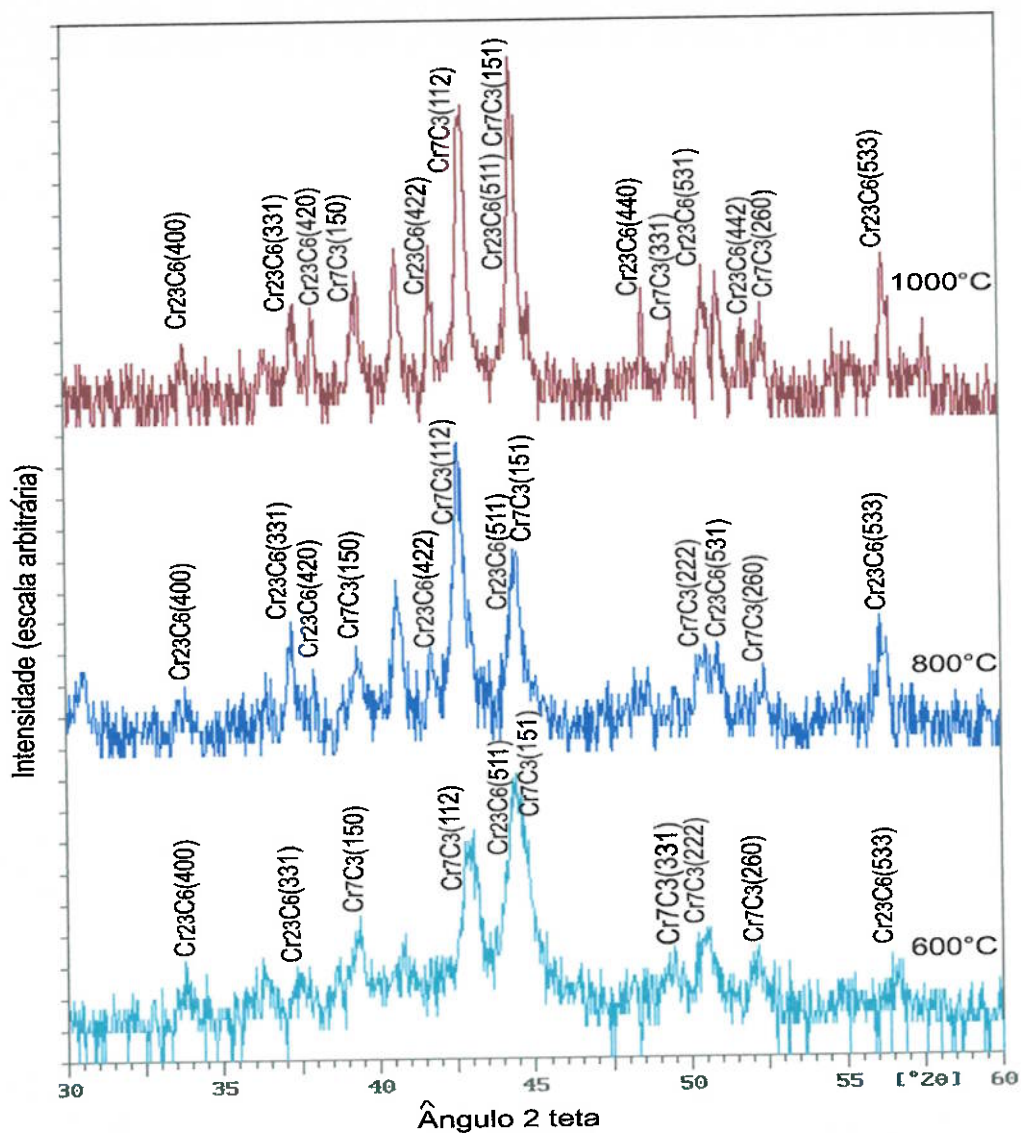


Figura 4. 45 – Difratogramas de raios-x de amostras da mistura 23Cr + 6C moídas por 16 horas e tratadas termicamente em atmosfera inerte por 2 horas a 600, 800 e 1000°C.

Para a amostra da mistura 23Cr + 6C tratada a 1000°C é observado um aumento nas intensidades dos picos correspondentes aos carbeto Cr_{23}C_6 em relação à amostra tratada a 800°C

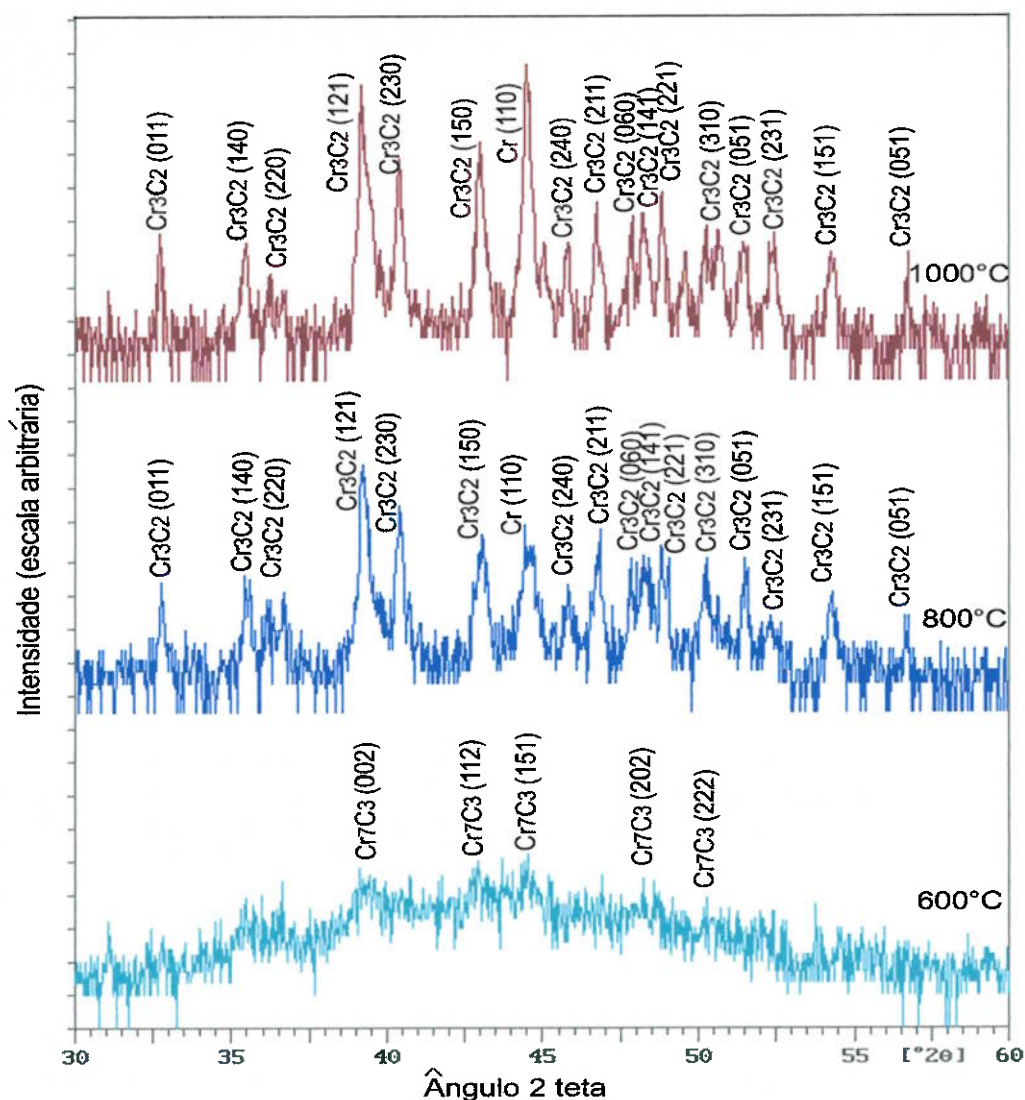


Figura 4. 46 – Difractogramas de raios-x de amostras da mistura 3Cr + 2C moídas por 16 horas e tratadas termicamente em atmosfera inerte por 2 horas a 600, 800 e 1000°C.

Para a amostra da mistura 3Cr + 2C tratada a 1000°C por sua vez, não é observado um aumento significativo na intensidade dos picos correspondentes aos carbeto Cr_3C_2 em relação à amostra tratada a 800°C, indicando a pouca influência deste incremento de temperatura na síntese por ativação mecânica e tratamento térmico. Estas influências da composição das misturas e das temperaturas dos tratamentos térmicos na formação dos carbeto concordam com os dados

apresentados anteriormente na literatura^{11,12,13} para moagem de alta energia de cromo metálico e carbono.

As Figuras 4.47 e 4.48 apresentam imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras da mistura 23Cr +6C tratadas por 2 horas a 800°C.

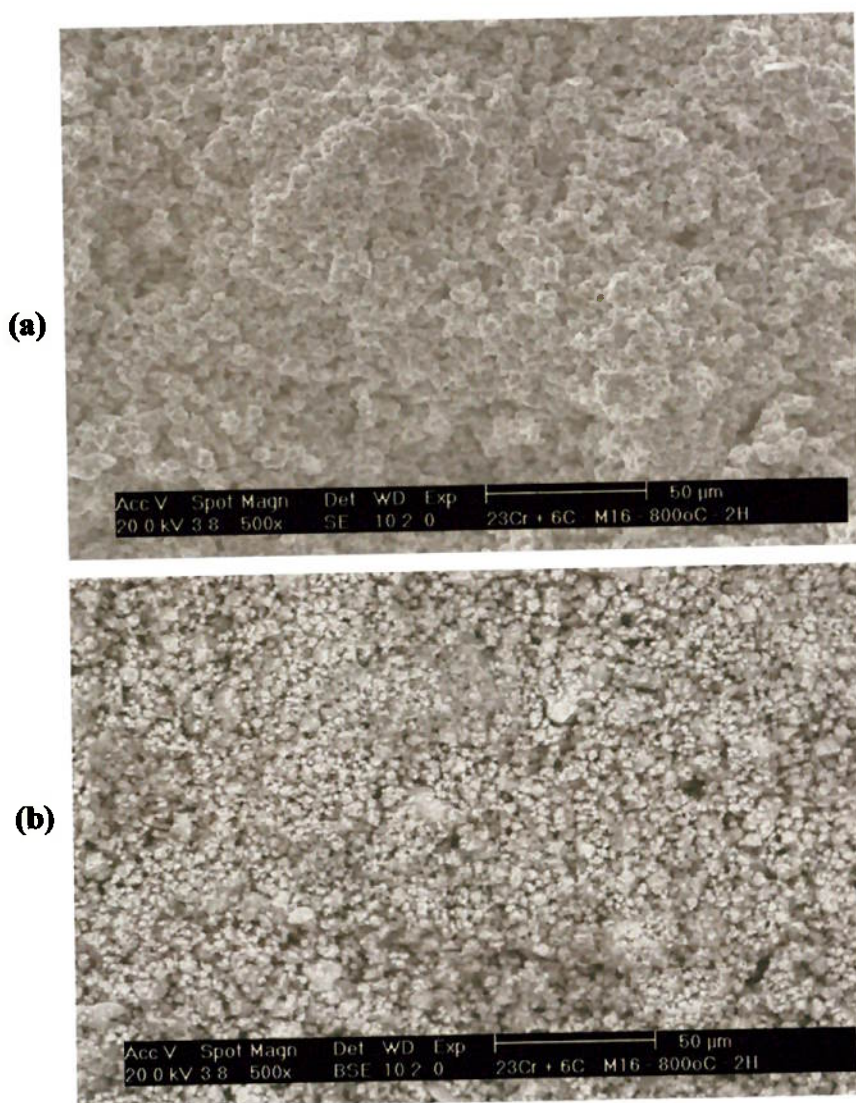


Figura 4. 47 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras da mistura 23Cr +6C tratadas por 2 horas a 800°C. (a) Imagem obtida por elétrons secundários e (b) imagem da mesma região obtida por elétrons retro-espalhados.

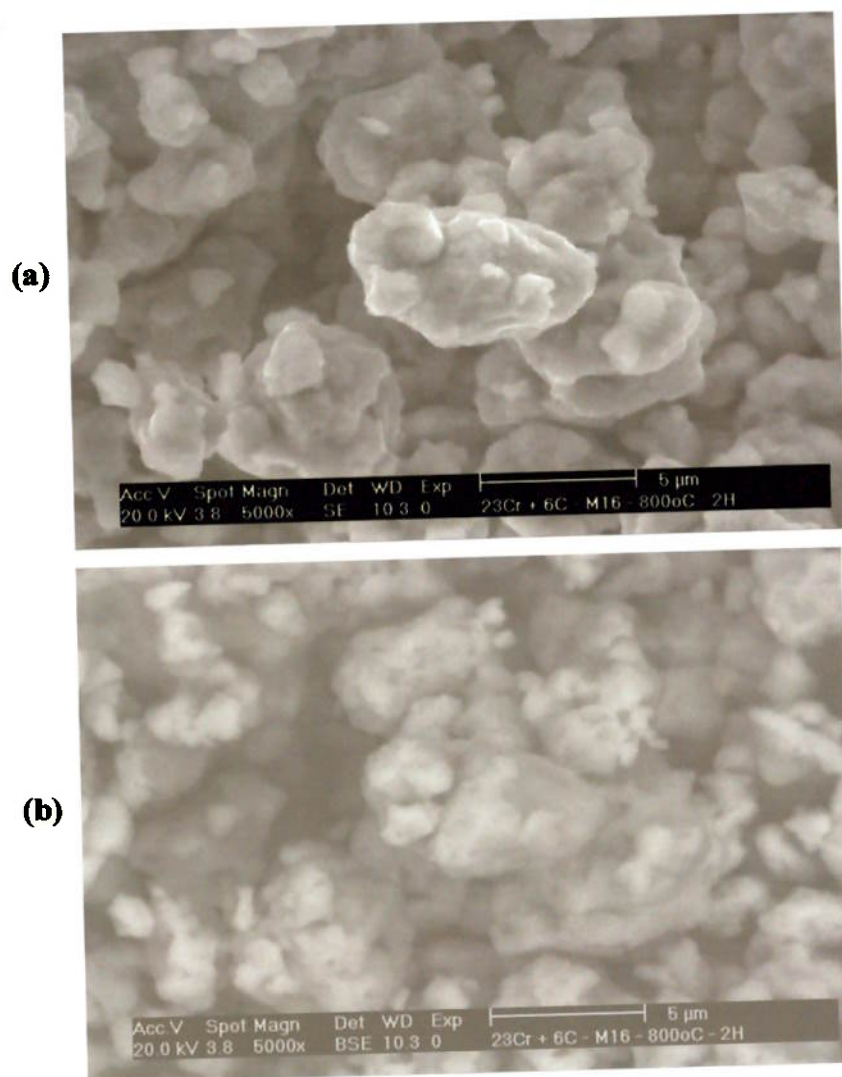


Figura 4. 48 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras da mistura 23Cr +6C tratadas por 2 horas a 800°C. (a) Imagem obtida por elétrons secundários e (b) imagem da mesma região obtida por elétrons retro-espalhados.

Pelas imagens obtidas por elétrons secundários observa-se que a morfologia superficial da amostra foi pouco alterada em relação às características originais, apresentando apenas um arredondamento das arestas. As imagens obtidas por elétrons retro-espalhados indicam que a amostra apresenta uma homogeneidade de composição química uma vez que não são detectáveis por esta técnica e estes aumentos, contrastes significativos por número atômico.

A moagem de alta energia de cromo metálico com grafita não resultou na formação de carbeto sem a realização de tratamentos térmicos. As partículas formadas são compostas por aglomerados de fragmentos com cristalitos de tamanho nanométrico.

A avaliação do tamanho de cristalitos determinados por difração de raios-x indica que o teor de carbono da mistura influencia pela ação lubrificante e de amolecimento da grafita.

A formação dos diferentes tipos de carbeto de cromo se dá em função do teor de carbono da mistura e em função da temperatura de tratamento. Foi verificada a formação de Cr_7C_3 para todos os teores de carbono em tratamentos a $600^\circ C$. A formação de $Cr_{23}C_6$ ocorre para mistura em composição estequiométrica para este carbeto e em tratamentos à $780^\circ C$. A formação de Cr_3C_2 se dá para misturas com teor de carbono igual ou superior ao estequiométrico para a obtenção deste carbeto e em tratamentos a $780^\circ C$.

Após os tratamentos térmicos por 2 horas não é possível detectar, por meio de microscopia eletrônica de varredura, indicações dos carbeto formados.

4.3. Reação $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al} + \text{C}$

4.3.1. Resultados Obtidos Após Moagem

As Figuras 4.49, 4.50 e 4.51 apresentam os difratogramas das misturas $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$, $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ e $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 2,7\text{C}$, respectivamente, por tempos de moagem até 40 horas.

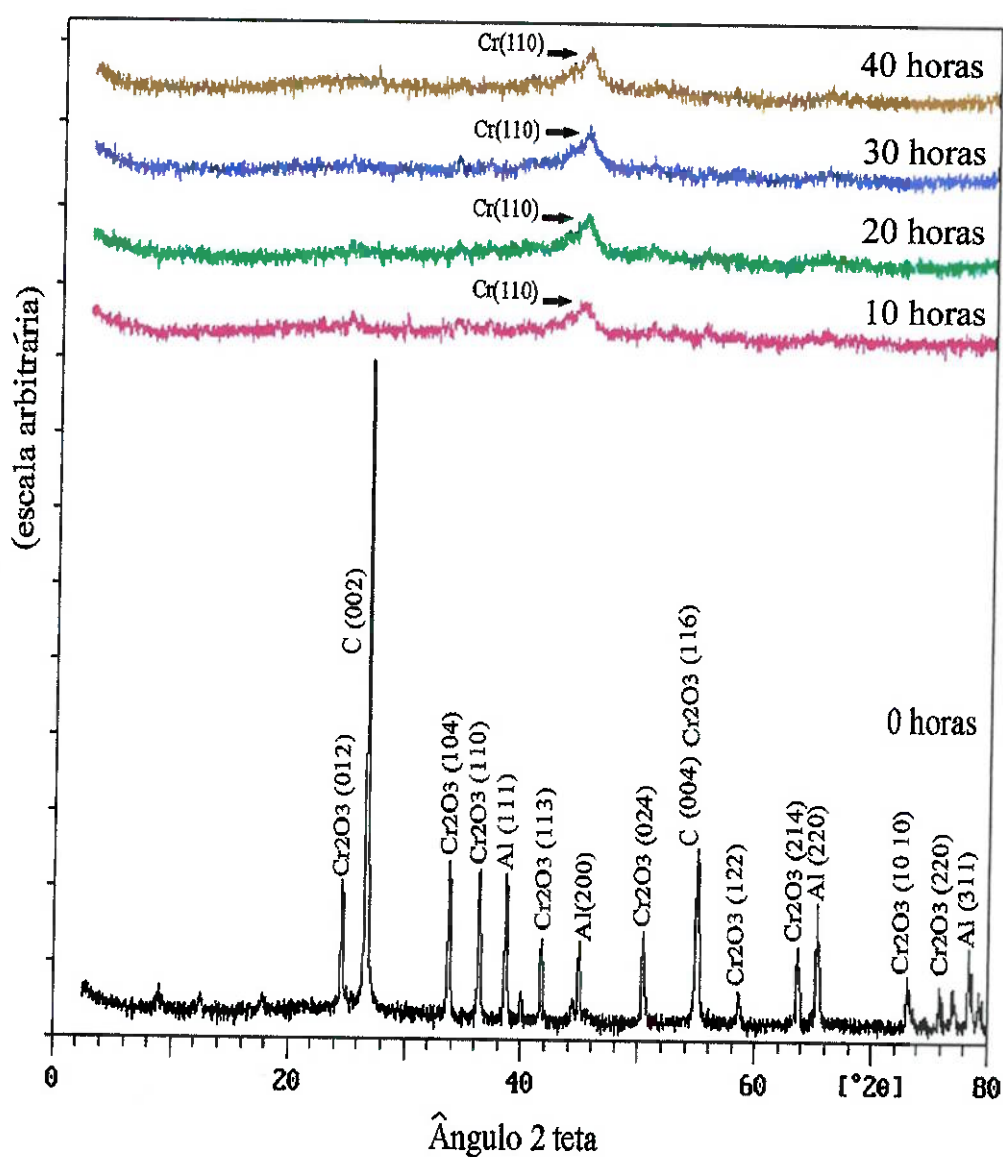


Figura 4. 49 - Difratogramas de raios-x da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$ processada com poder de moagem 7,5:1 por tempos de moagem de 0 a 40 horas.

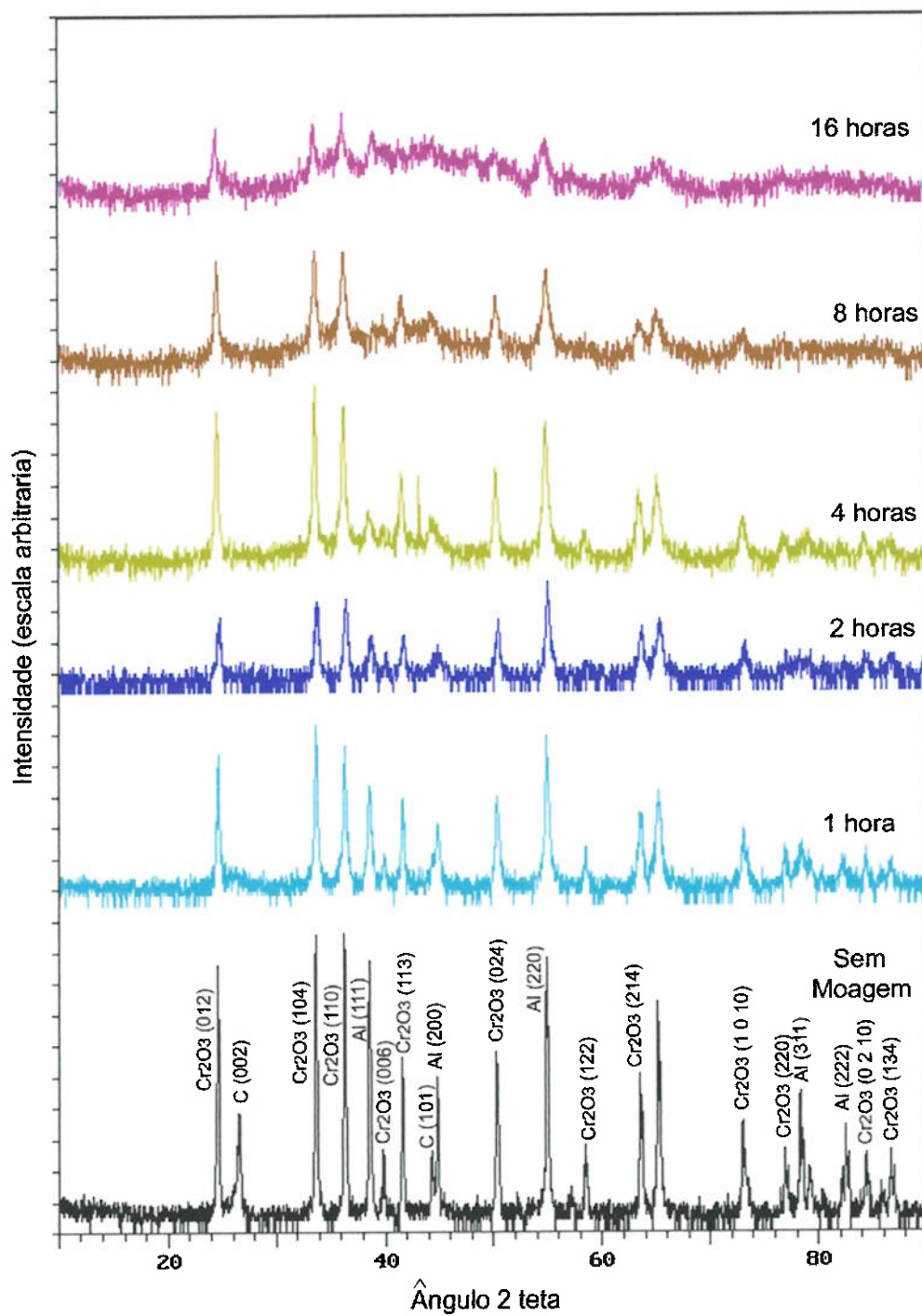


Figura 4. 50 - Difratoogramas de raios-x da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ processadas com poder de moagem 7,5:1 por tempos de moagem de 0 a 16 horas.

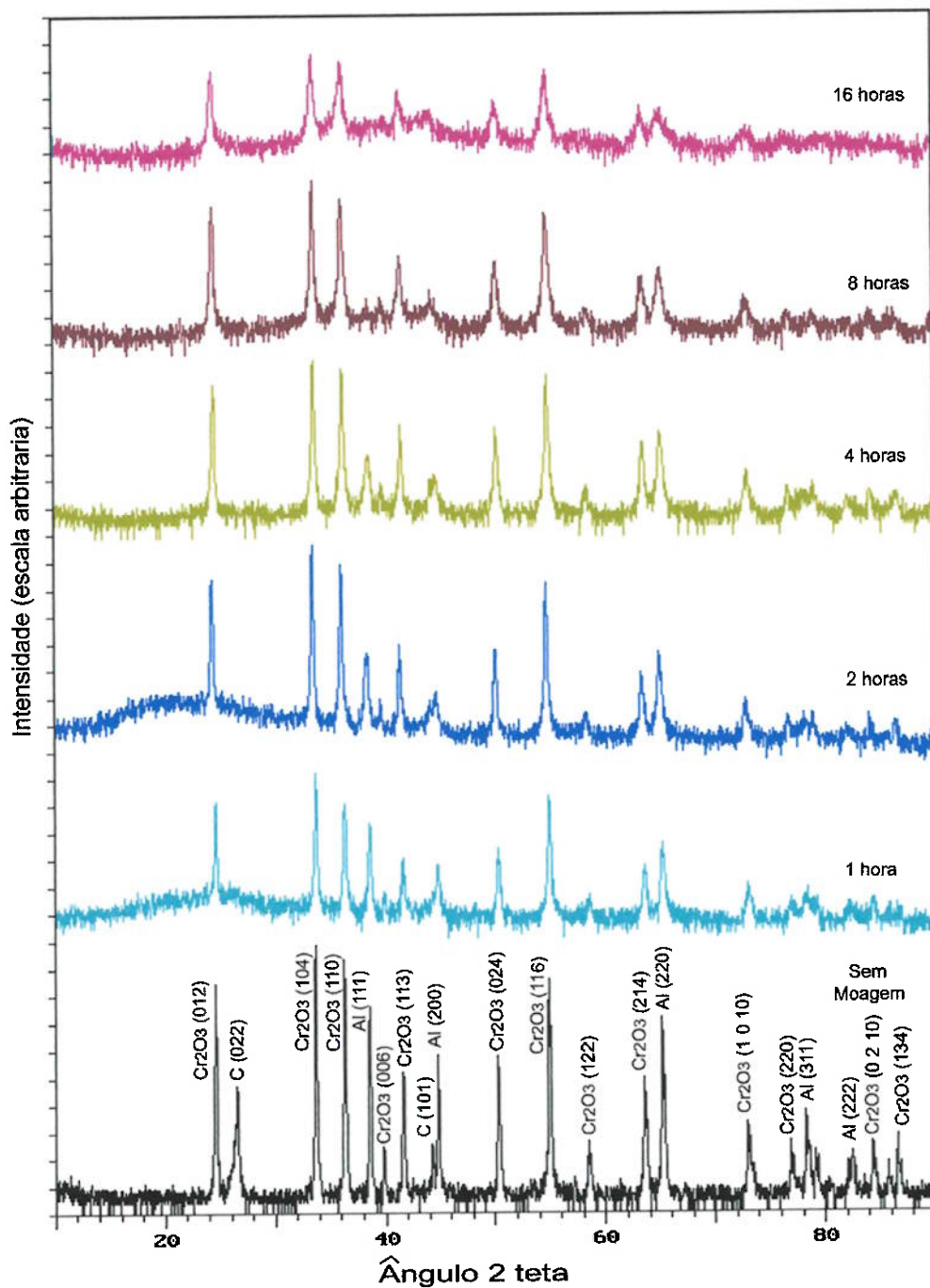


Figura 4. 51 - Difratoogramas de raios-x da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 2,7\text{C}$ processadas com poder de moagem 7,5:1 por tempos de moagem de 0 a 16 horas.

Como verificado nos difratogramas obtidos para as misturas de $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ e $\text{Cr} + \text{C}$, nota-se nestas figuras a redução da intensidade e alargamento dos picos dos reagentes com os tempos de moagem. Para as moagens da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$, observa-se a formação de cromo metálico para tempos de moagem a partir de 10 horas e uma aparente estabilização do processo pela similaridade dos difratogramas para os demais tempos de processamento. Nos difratogramas obtidos para esta mistura após moagem, os picos correspondentes aos reagentes foram intensamente reduzidos, tornando-se praticamente indefinidos. Estas características concordam com os dados obtidos para a mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al}$ onde se obteve a redução do óxido de cromo para moagens por tempos a partir de 8 horas conforme observado na Figura 4.1 e dados da literatura^{8,9,10}. As diferenças de intensidades do pico referente ao cromo entre estas duas misturas deve estar associada a presença da grafita da presente mistura que tem uma atuação como lubrificante e amortecimento dos impactos¹⁵¹.

Nos difratogramas referentes às misturas $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ e $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 2,7\text{C}$, se verificam também a diminuição da intensidade dos picos, porém, em uma velocidade muito inferior. Para os tempos de moagem de 16 horas, por exemplo, é observada ainda a presença de alguns picos referentes aos reagentes ainda bem definidos para ambas as misturas. A não evidência da formação do cromo metálico e a presença de picos dos reagentes para estes tempos de moagem podem também estar associada ao maior teor de carbono presente nestas misturas, que tendem a atuar com o amortecimento e lubrificação durante os impactos das esferas¹⁵¹. Uma pequena fração de óxido cromo, entretanto, pode ter sido reduzida mas neste caso, apresenta seu pico de pequena intensidade e muito próxima ao pico referente ao plano (024) do óxido de cromo.

A Figura 4.52 mostra a evolução típica da temperatura do recipiente de moagem durante o processamento da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$. Como verificado para as demais misturas deste trabalho e esperado pelos dados obtidos anteriormente, não houve nenhum aquecimento brusco indicando a não ocorrência de reação auto-sustentável e auto-propagante. Para esta mistura, observa-se que o acréscimo de

temperatura durante a moagem foi de aproximadamente 15°C com estabilização em torno de 40°C.

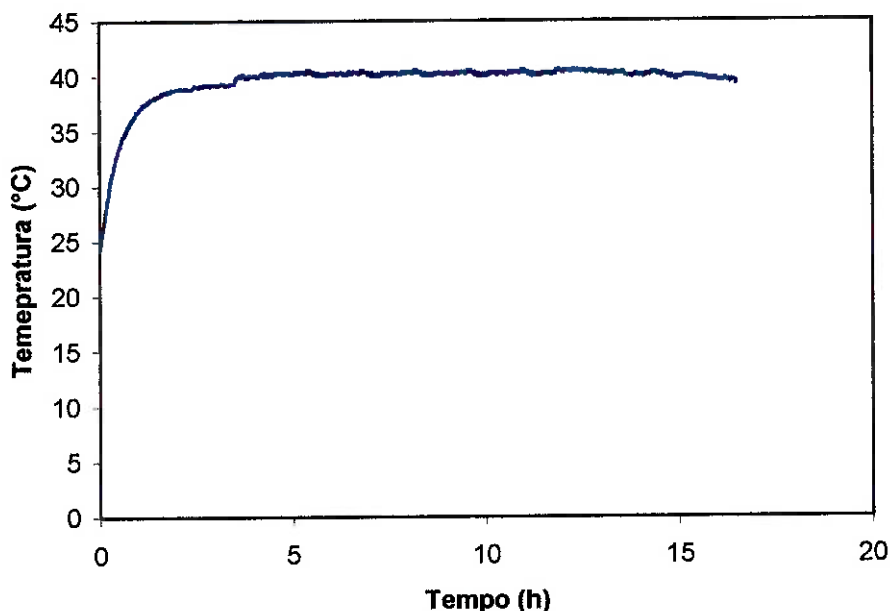


Figura 4. 52 - Evolução típica da temperatura durante as moagens da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$.

A Figura 4.53 mostra a evolução do tamanho de partícula determinado por espalhamento de raios laser de baixo ângulo da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$ para os tempos de moagem realizados. Nesta figura também é apresentado o tamanho de partícula dos reagentes para efeito de comparação.

Por este método de determinação de tamanho de partícula, nota-se que o tamanho médio final foi superior ao tamanho do óxido de cromo e se estabilizou em torno de 10 μm . Nota-se ainda, que a maior redução do tamanho de partícula da grafita se deu nas horas iniciais de processamento isto é, para tempos inferiores a 10 horas, de modo similar ao observado para as outras misturas investigadas neste trabalho.

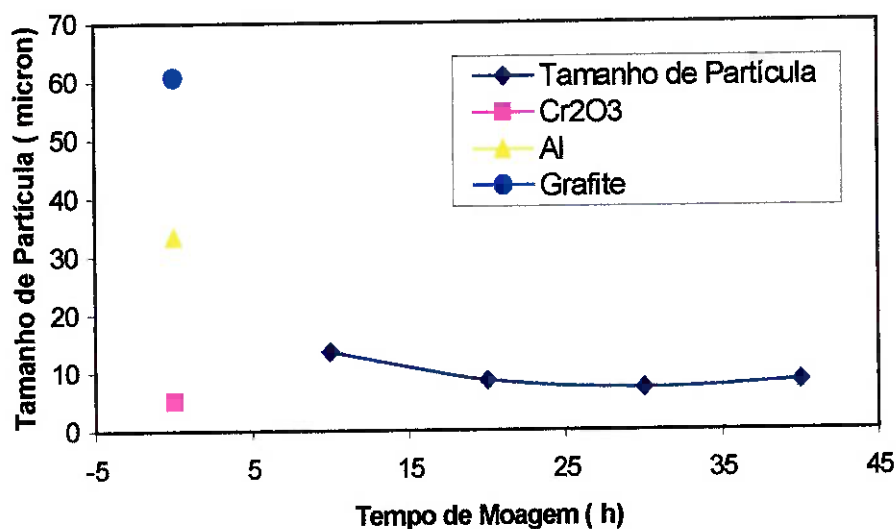


Figura 4. 53 - Variação do tamanho de partícula por espalhamento de raios-laser dos produtos de moagem da mistura com relação $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$.

A Figura 4.54 mostra o tamanho médio de cristalitos determinados por meio do alargamento de picos de difração de raios-x das misturas $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ e $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 2,7\text{C}$ com poderes de moagem de 7,5:1 e 5:1, respectivamente. Para as medidas de alargamento foram utilizados os picos correspondentes aos planos (104) do Cr_2O_3 para todas as misturas. Analogamente às outras reações, o tamanho de cristalito apresentou uma queda exponencial com o tempo de moagem estabilizando, para estas misturas, em torno de 15 nm. Similarmente também às outras misturas, os tamanhos médios de cristalitos das amostras com poder de moagem maior são menores que os determinados para um poder de moagem menor para o mesmo tempo de processamento.

As Figuras 4.55, 4.56, 4.57 e 4.58 mostram as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ com poder de moagem 7,5:1. Estas imagens foram obtidas por meio de elétrons secundários para as amostras processadas por 1, 2, 4, 8 e 16 horas para vários níveis de aumento conforme as barras de escala presente em cada imagem.

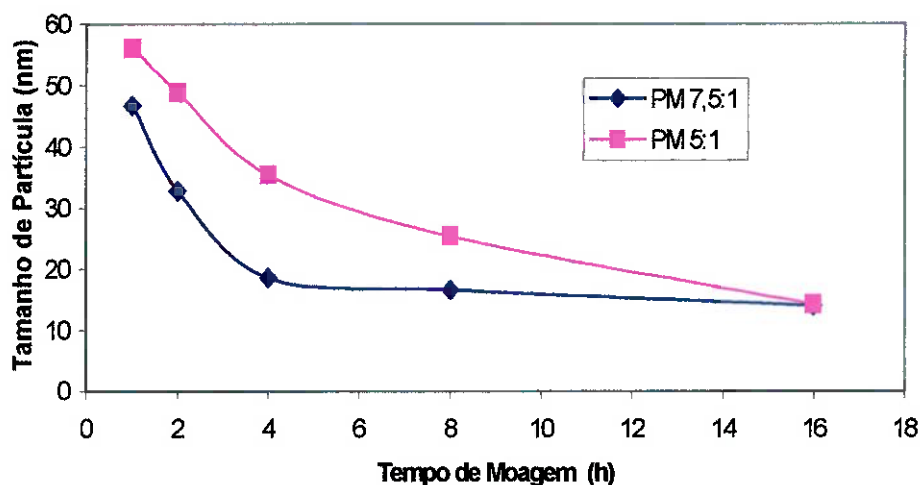


Figura 4. 54- Evoluções dos tamanhos dos cristalitos em função do tempo de moagem para os processamentos com poder de moagem 7,5:1 e 5:1. Os cálculos foram realizados utilizando os picos dos planos (104) do Cr_2O_3 .

De modo análogo às partículas observadas nos produtos de moagem para as misturas anteriores e de outros trabalhos^{90,132,137,138}, as partículas das misturas óxido de cromo com alumínio metálico e carbono se apresentam como aglomerados de fragmentos da mistura inicial resultantes da seqüência de impactos gerados durante a moagem.

As Figuras 4.59 e 4.60 mostram as curvas de análise térmica diferencial obtidas para as misturas $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$ e $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$, respectivamente. Para efeito de comparação, no conjunto de análises da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$ foi adicionado a curva de uma amostra sem moagem. Nota-se para quase todas as curvas das amostras moídas, a ausência de picos endotérmicos ou exotérmicos em toda a faixa de temperatura investigada, indicando a não ocorrência de reações com liberação ou absorção de energia em níveis detectáveis pela técnica e equipamento utilizado.

Apenas a curva referente à mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moída por 1 hora, apresenta um pequeno pico endotérmico em torno de 650°C seguido de um exotérmico. Estes picos possivelmente correspondem à fusão de alguma porção de alumínio metálico remanescente seguido de redução de parte do óxido de cromo ativado mecanicamente.

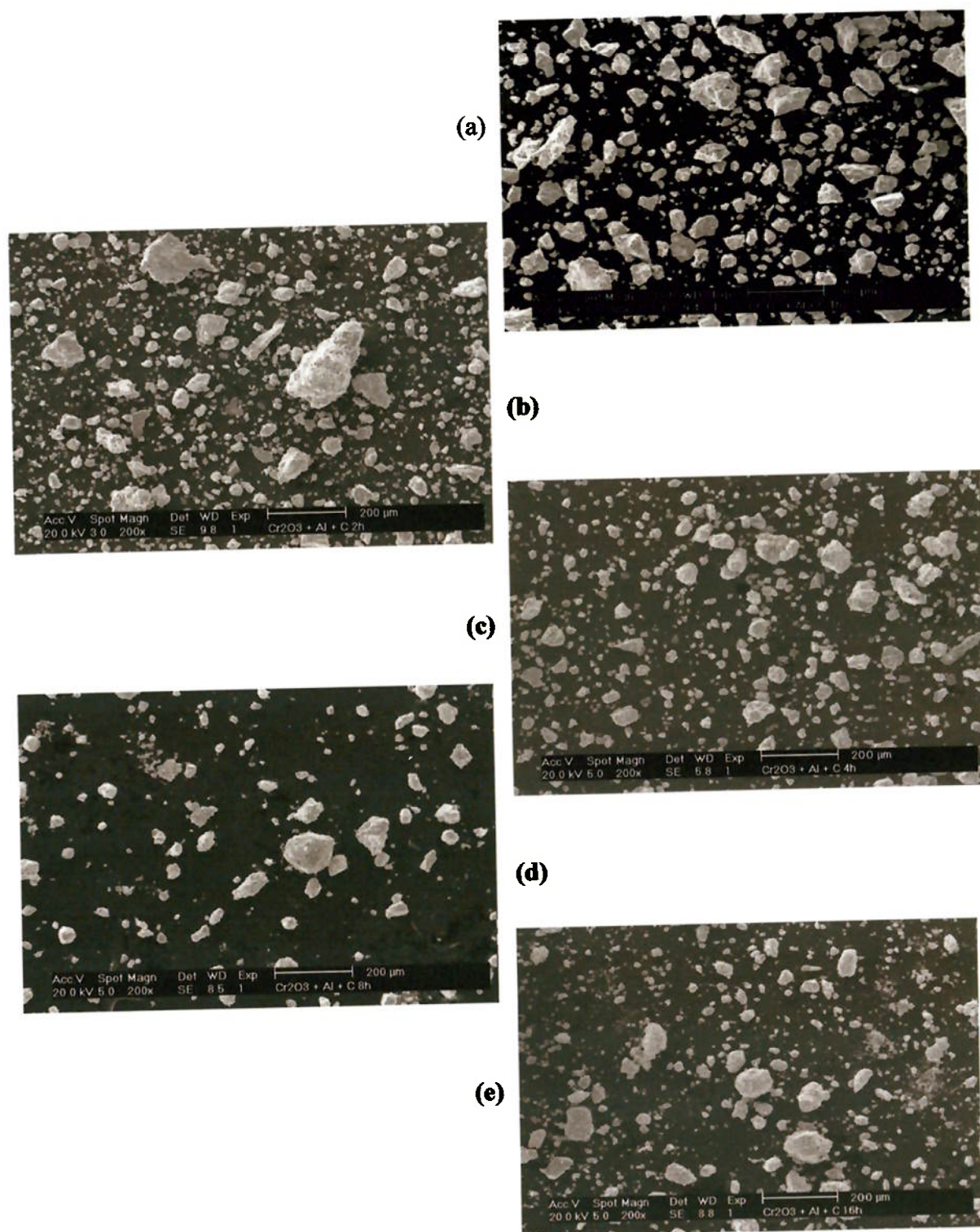


Figura 4. 55 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ com poder de moagem 7,5:1. Tempos de moagem : (a)1 hora, (b)2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas e (e) 16 horas.

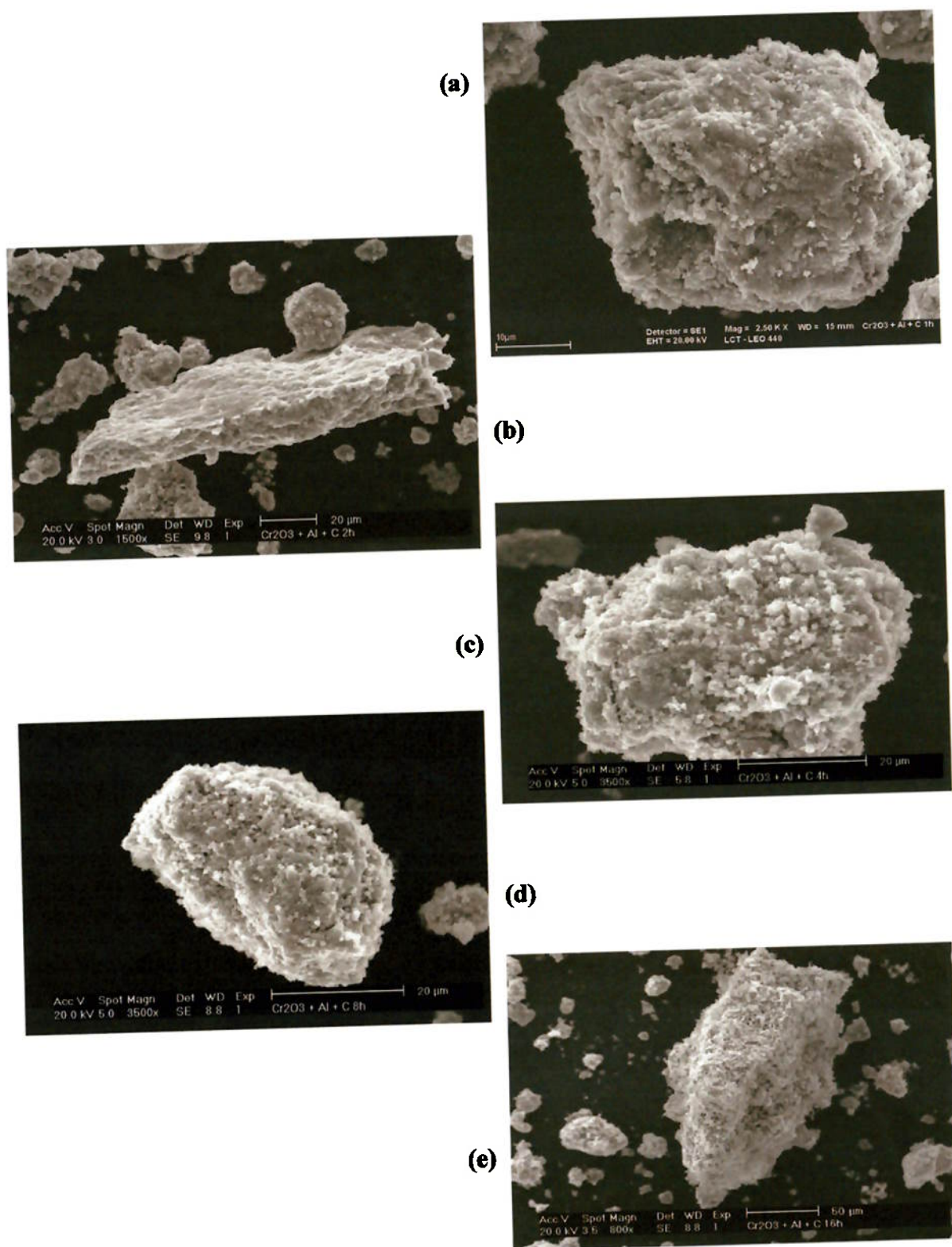


Figura 4. 56 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ com poder de moagem 7,5:1. Tempos de moagem : (a)1 hora, (b)2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas e (e) 16 horas.

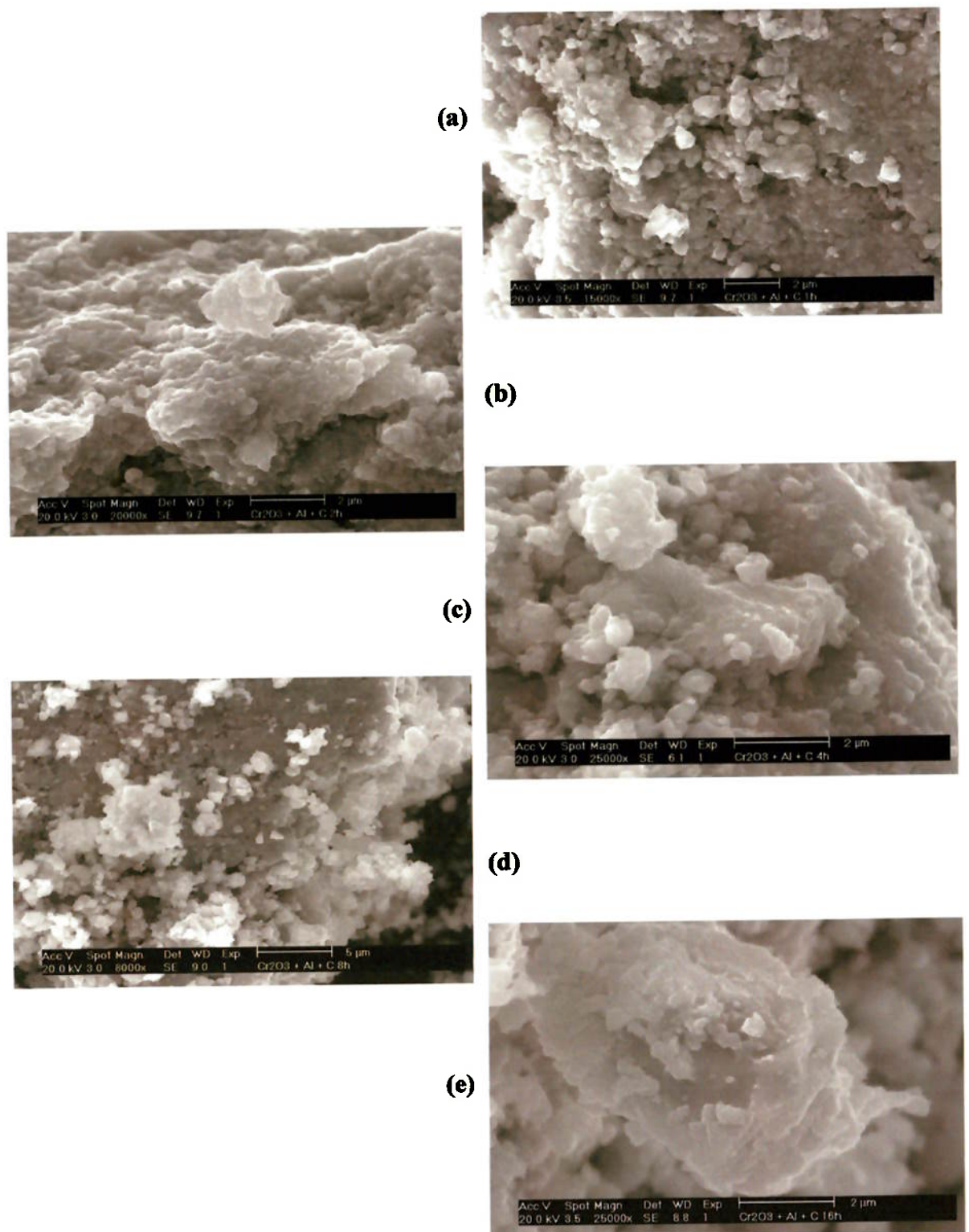


Figura 4. 57 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ com poder de moagem 7,5:1. Tempos de moagem : (a)1 hora, (b)2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas e (e) 16 horas.

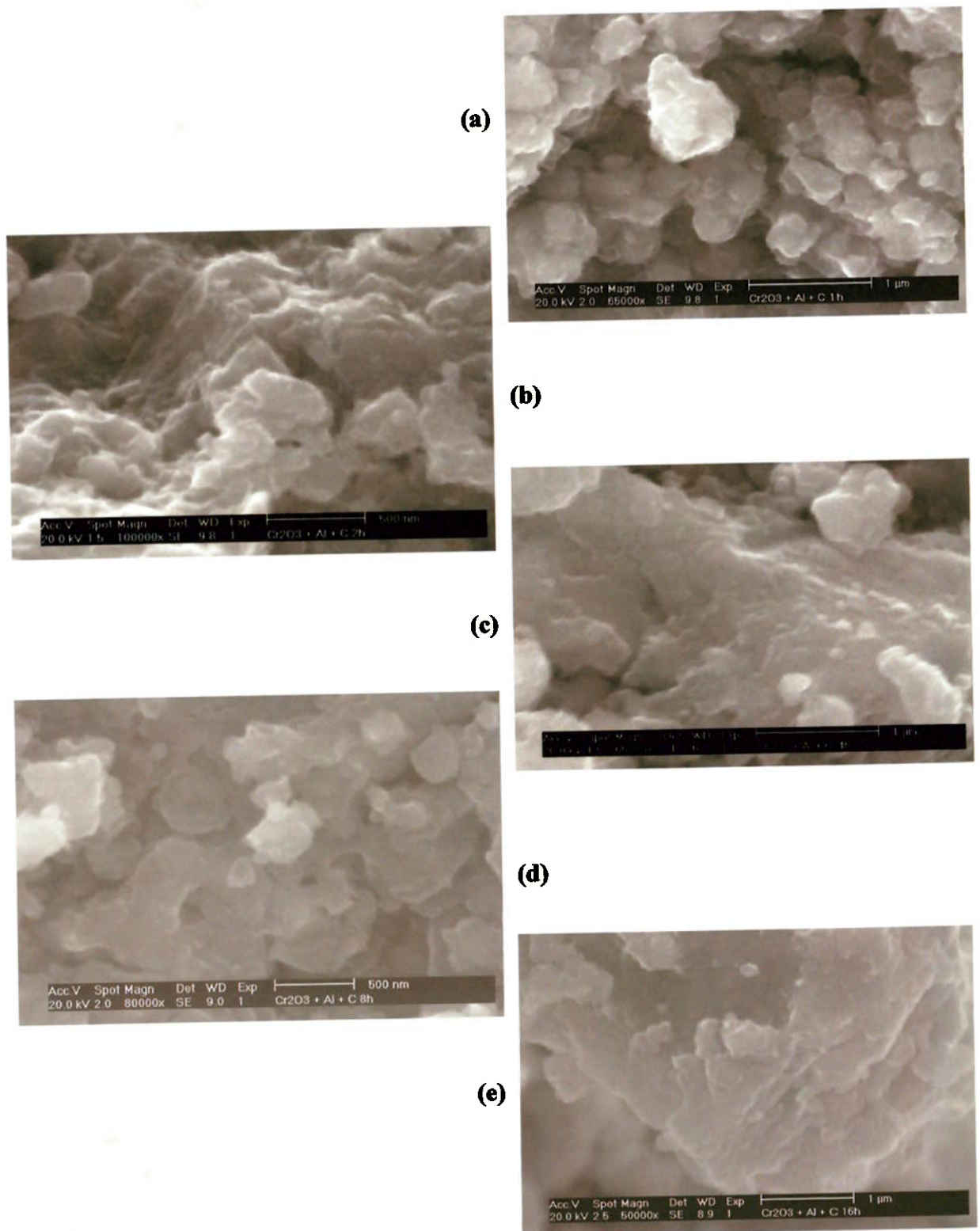


Figura 4. 58 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ com poder de moagem 7,5:1. Tempos de moagem : (a)1 hora, (b)2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas e (e) 16 horas.

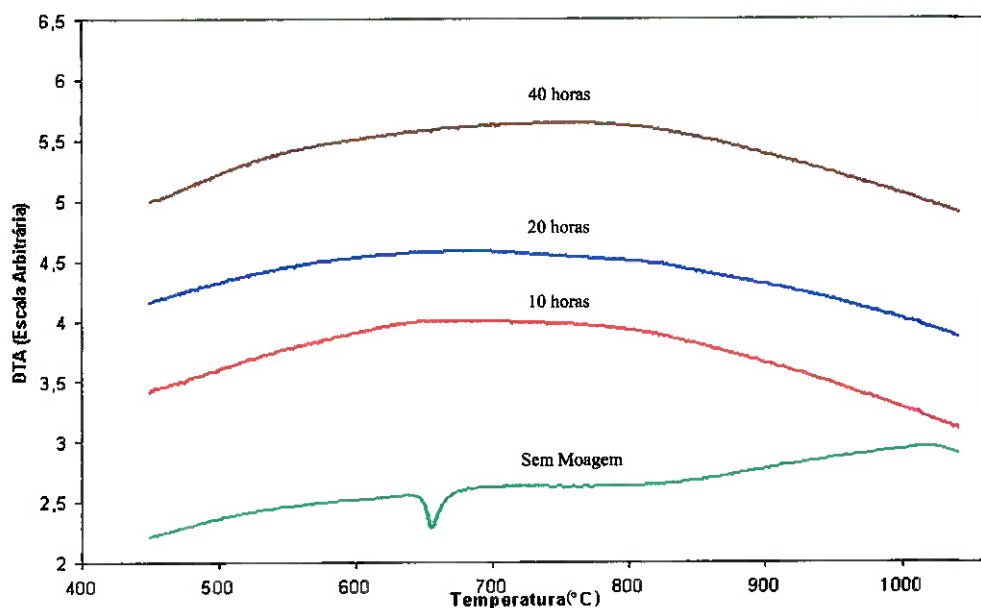


Figura 4. 59 - Análises térmicas diferenciais da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$ moídas com poder de moagem de 7,5:1 por vários tempos. Análises realizadas em atmosfera de argônio.

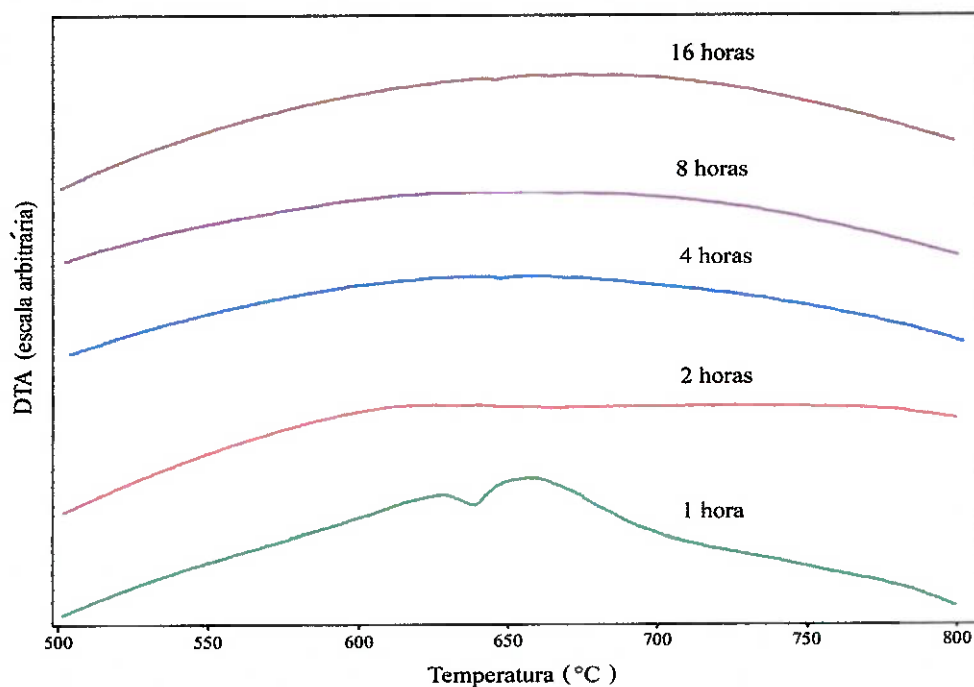


Figura 4. 60 - Análises térmicas diferenciais da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moídas com poder de moagem de 7,5:1 por vários tempos. Análises realizadas em atmosfera de argônio.

4.3.2 - Resultados Obtidos Após Moagem e Tratamento Térmico

Amostras dos produtos de moagem da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ foram conformadas em pastilhas e tratadas termicamente a 600, 800 e 1000°C por tempos de 2 horas em atmosfera de argônio. A análise visual, por difração de raios-x e por microscopia eletrônica de varredura destas amostras mostraram características distintas para as amostras moídas por curtos períodos em relação às processadas por tempos longos, sendo assim, são apresentadas e analisadas separadamente. Foi observado nos momentos iniciais dos tratamentos a 800 e 1000°C de algumas das amostras moídas por 1 e 2 horas, a ocorrência de reação com ignição que apresentou irradiação visível e alterações na forma das amostras. Este fenômeno foi observado na amostra moída por 1 hora a 800°C e nas amostras moídas por 1 e 2 horas e tratadas a 1000°C.

4.3.2.1. Análise da Amostras Sem Moagem e Moídas por 1, 2 e 4 horas e Tratadas Termicamente

As Figuras 4.61, 4.62 e 4.63 mostram as fotos das amostras sem moagem e moídas por 1, 2 e 4 horas e tratadas a 600, 800 e 1000°C por 2 horas. Observa-se que as amostras tratadas a 600°C não apresentaram alterações na forma para todos os tempos de moagem. Nota-se que a amostra sem moagem manteve a cor esverdeada apresentada originalmente devida ao óxido de cromo.

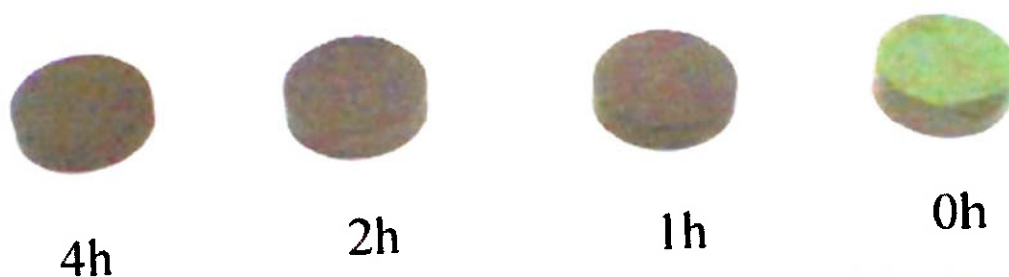


Figura 4. 61 – Foto das amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moídas por 0, 1, 2 e 4 horas e tratadas a 600°C por 2 horas.

As amostras tratadas a 800°C sem moagem e moídas por 2 e 4 horas também mantiveram as formas originais após o tratamento. Similarmente à amostra sem moagem tratada a 600°C, a amostra sem moagem tratada a 800°C também manteve a coloração esverdeada original. A amostra moída por 1 hora tratada a 800°C, entretanto, apresentou uma alteração da superfície em função da reação tornando-a altamente irregular. Convém lembrar que a forma inicial das amostras tratadas é de uma pastilha cilíndrica de 8 mm de diâmetro e 3 mm de altura aproximadamente.

As amostras moídas e tratadas a 1000°C por sua vez, apresentaram grandes variações de forma totalmente distintas entre si. A amostra moída por 1 hora se apresentou na forma de uma estrutura oca e rígida do tipo "hollow shell"¹⁵²; a amostra moída por 2 horas se apresentou uma desintegração na forma de círculos concêntricos e a amostra moída por 4 horas se desmanchou com o tratamento. A amostra sem moagem tratada nesta temperatura não apresentou alterações de forma.

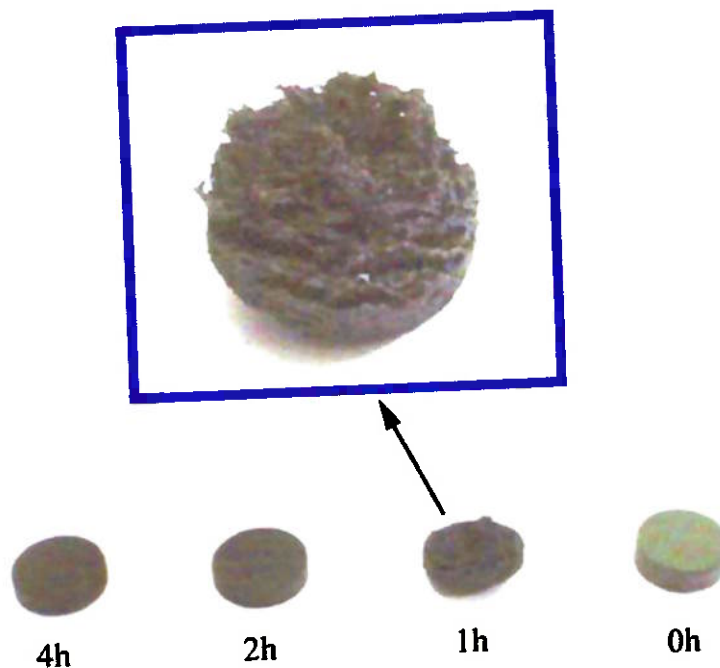


Figura 4. 62 – Foto das amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ sem moagem e moídas por 1, 2 e 4 horas e tratadas a 800°C por 2 horas.

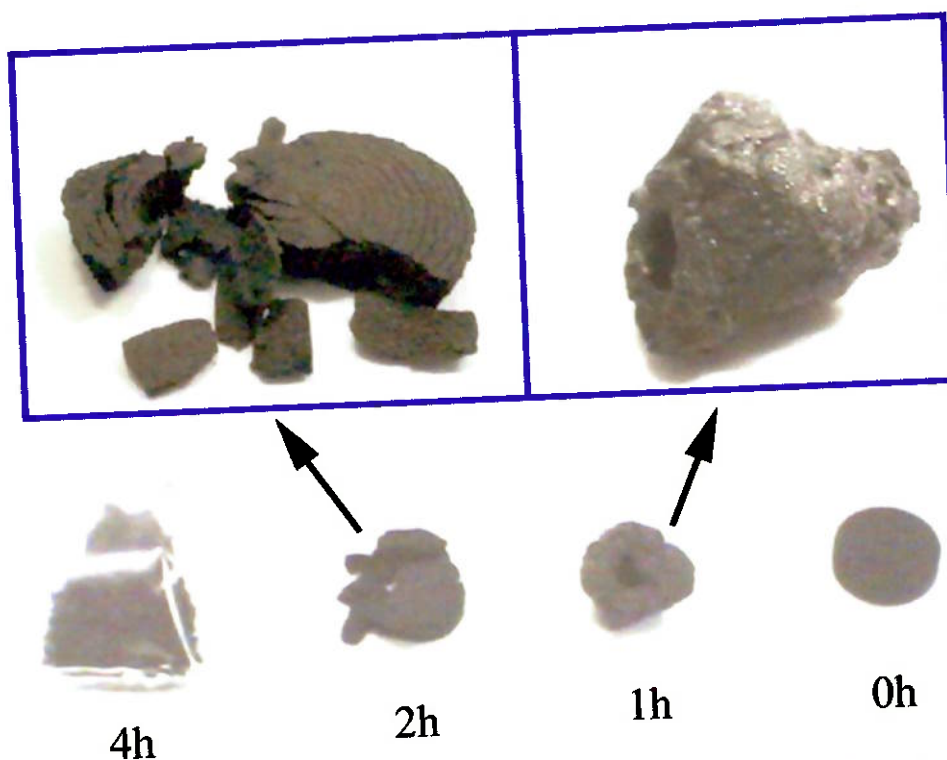


Figura 4. 63 – Foto das amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ sem moagem e moídas por 1, 2 e 4 horas e tratadas a 1000°C por 2 horas.

As Figuras 4.64, 4.65 e 4.66 mostram os difratogramas de raios-x das amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ sem moagem e moídas por 1, 2 e 4 horas e tratadas termicamente a 600 , 800 e 1000°C , respectivamente.

Nota-se nas amostras tratadas a 600°C a presença de picos correspondentes ao óxido de cromo em todos difratogramas indicando a não ocorrência da redução completa da amostra. Para a amostra sem moagem é verificada apenas a presença dos picos dos reagentes enquanto que, para as amostras moídas nos tempos indicados na Figura 4.64 é verificada a presença de pico do cromo metálico bem como a ausência do pico do alumínio metálico. Este fato mostra que a ativação mecânica provocada pela moagem favorece a ocorrência da redução do óxido de cromo com o tratamento a 600°C para a mistura avaliada.

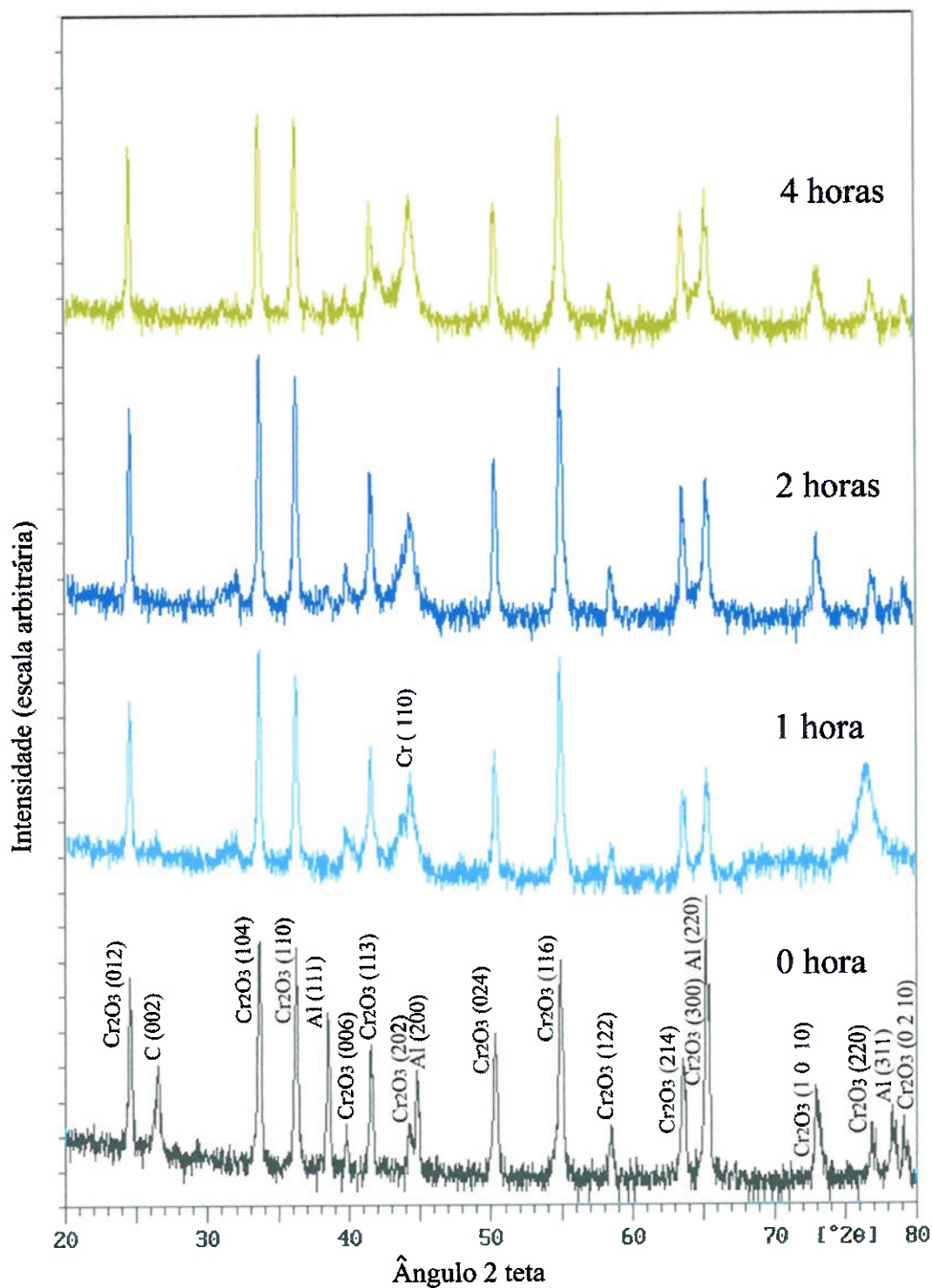


Figura 4. 64 - Difratoigramas de raios-x de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moídas por tempos de 0 a 4 horas e tratadas termicamente em atmosfera inerte por 2 horas a 600°C .

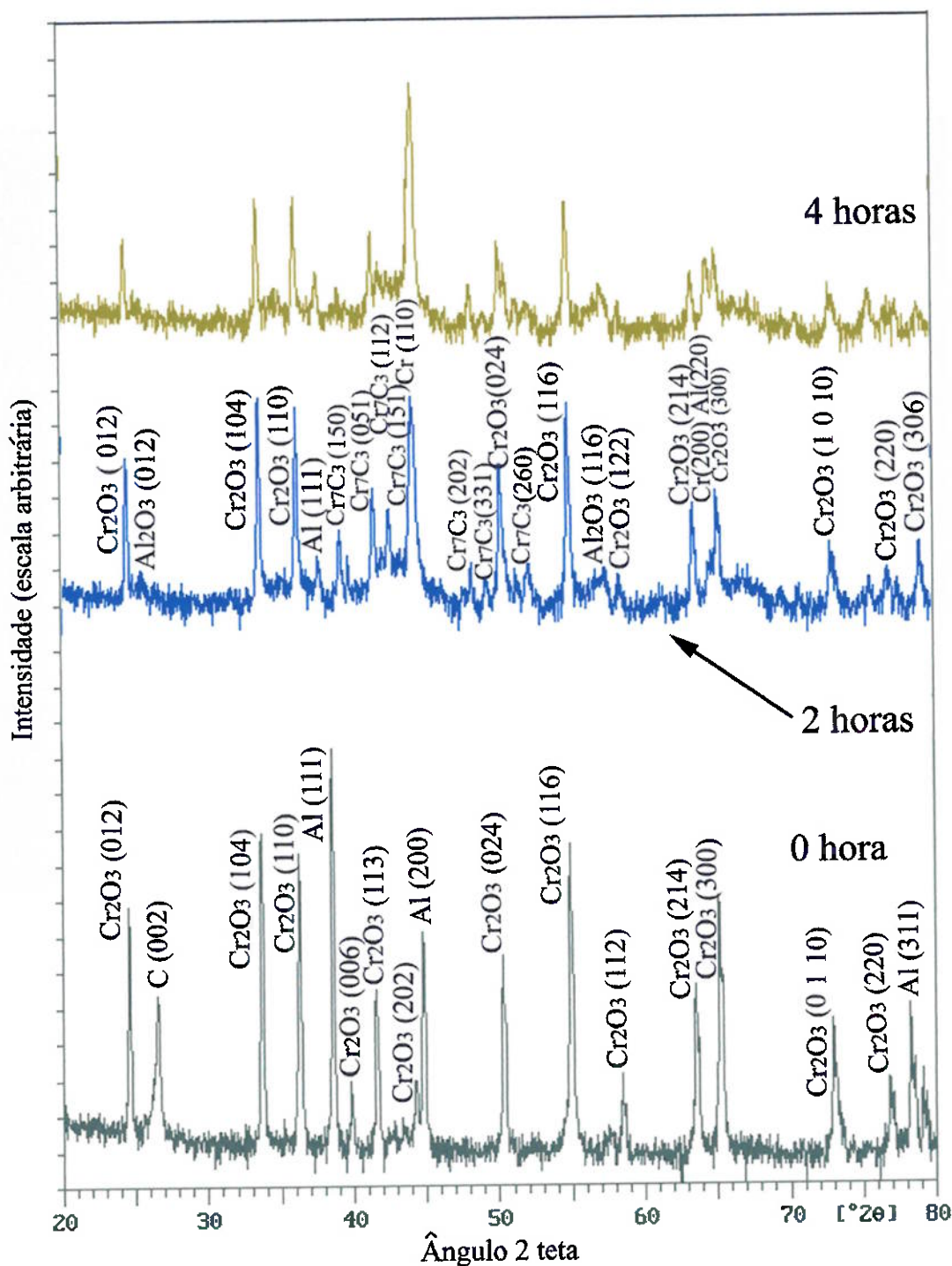


Figura 4. 65 - Difratoigramas de raios-x de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moídas por tempos de 0 a 4 horas e tratadas termicamente em atmosfera inerte por 2 horas a 800°C .

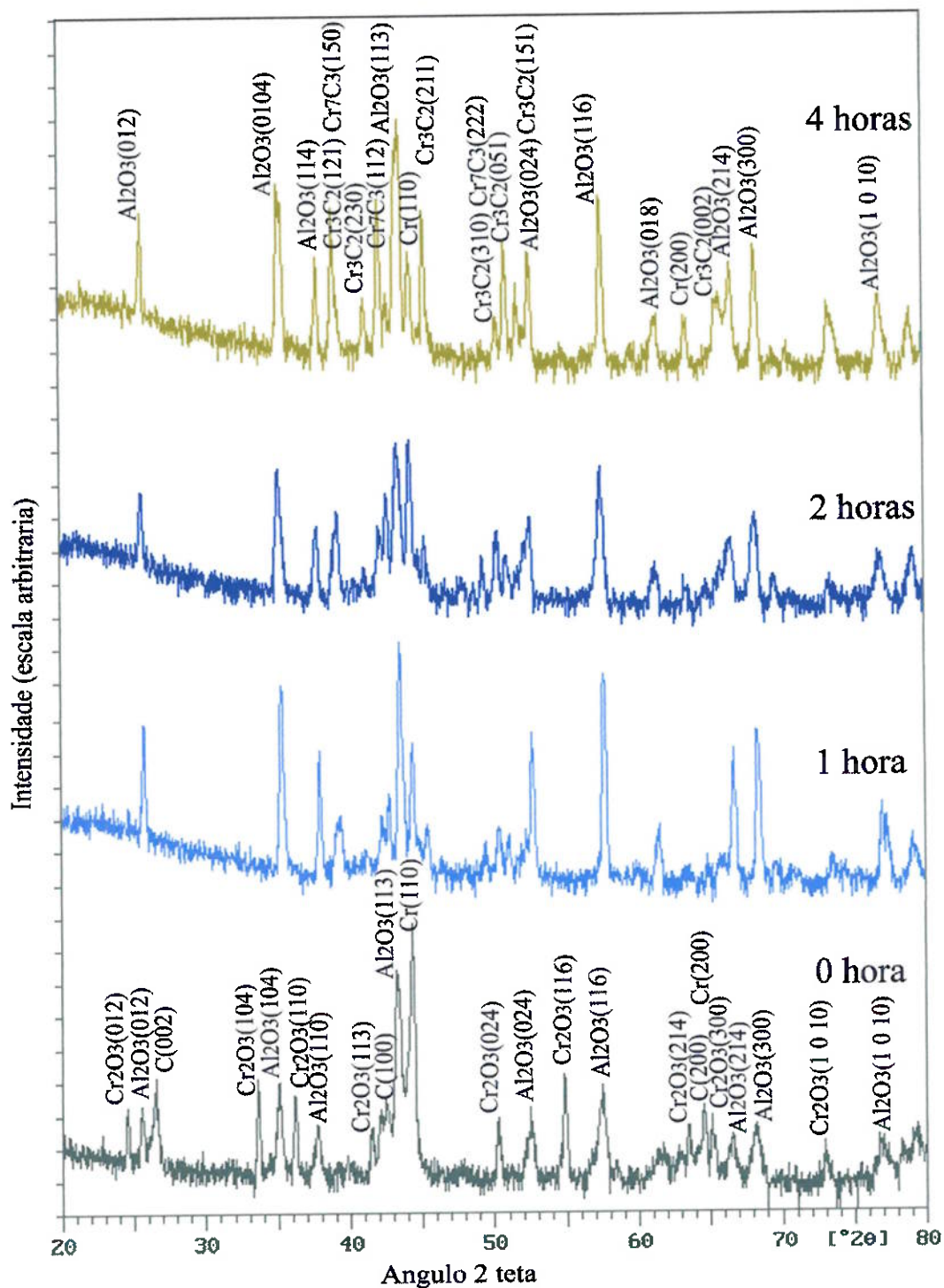


Figura 4. 66 - Difrátogramas de raios-x de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moídas por tempos de 0 a 4 horas e tratadas termicamente em atmosfera inerte por 2 horas a 1000°C .

Os difratogramas da Figura 4.65 mostram que a amostra sem moagem tratada a 800°C se apresenta de forma parecida com a amostra tratada a 600°C com a presença apenas de picos correspondentes aos reagentes. Para as amostras moídas, entretanto, observa-se que além da redução do óxido de cromo, indicada pela presença dos picos de cromo metálico, é verificada a formação de carbetos de cromo do tipo Cr_7C_3 indicando que além da redução ocorreu a síntese de carbetos com a ativação mecânica e os tratamentos térmicos.

Os difratogramas das amostras tratadas a 1000°C mostrados na Figura 4.66, indicam por sua vez, que na amostra sem moagem ocorre a redução de parte do óxido de cromo como esperado para esta temperatura^{141,142,143}. Para todas as amostras moídas é verificada a formação de carbetos do tipo Cr_7C_3 e Cr_3C_2 , além da formação de cromo metálico. Similarmente às amostras tratadas a 800°C, a ativação mecânica proporcionada pela moagem ocasiona a redução e síntese destes carbetos.

As informações dos difratogramas determinados para as amostras em estudo foram relacionadas com as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Foram realizadas imagens das mesmas regiões das superfícies das amostras utilizando as técnicas de formação de imagens por elétrons secundários e retro-espalhados para uma melhor análise da morfologia e obtenção de informações quanto à composição química.

A Figura 4.67 apresenta as imagens obtidas da mesma região por elétrons secundários e elétrons retro-espalhados das amostras sem moagem tratadas a 600, 800 e 1000°C. Observa-se nesta figura que as amostras se apresentam na forma de pós compactados que, nas imagens obtidas por elétrons retro-espalhados, pode-se notar o contraste entre as grandes partículas de alumínio originais (escuras) e as pequenas partículas de óxido de cromo (regiões claras). Nas imagens a 800 e 1000°C observa-se a presença de buracos na superfície das amostras provenientes da fusão e escoamento do alumínio metálico.

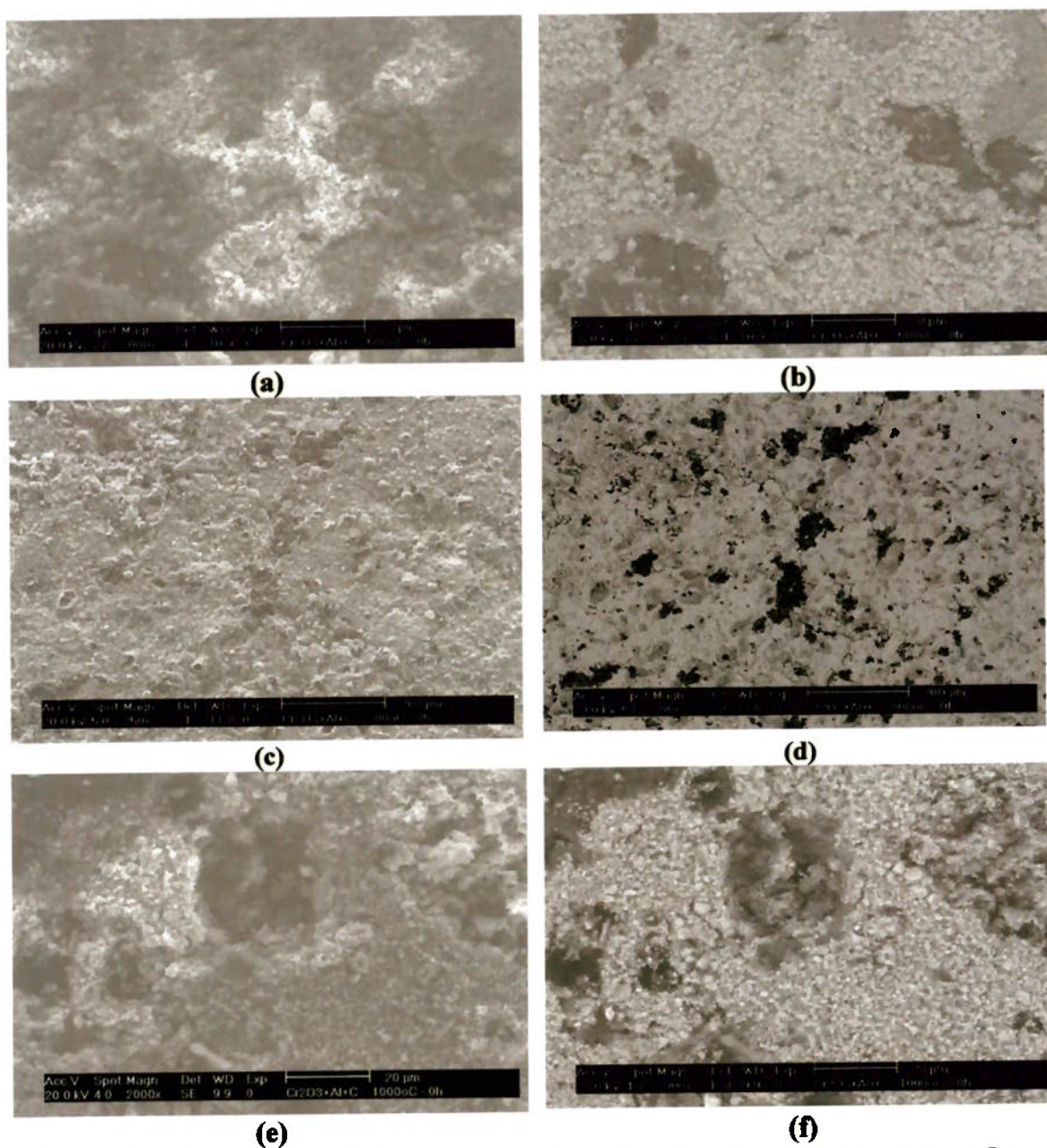


Figura 4. 67 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ sem moagem. (a), (c) e (e) imagens obtidas por elétrons secundários após tratamento a 600, 800 e 1000°C, respectivamente. (b), (d) e (f) imagens obtidas por elétrons retro-espalhados após tratamento a 600, 800 e 1000°C, respectivamente.

A Figura 4.68 mostra as imagens obtidas para as amostras moídas por 1 hora e tratadas termicamente a 600, 800 e 1000°C. A imagem da amostra tratada a 600°C não mostra a formação do cromo metálico conforme indica o respectivo difratograma da Figura 4.64. Este fato pode estar associado à presença de cromo metálico de forma bem dispersa nas partículas originais que dificultam a visualização.

As imagens das amostras tratadas a 800 e 1000°C mostram-se bem diferentes das amostras tratadas a 600°C, com uma grande formação de estruturas esferóides dispersas em um substrato que, nas imagens obtidas por elétrons retro-espalhados nota-se um contraste por número atômico bem definido. Convém destacar que as amostras moídas por 1 hora e tratadas a 800 e 1000°C apresentaram ignição com irradiação visível da reação durante os momentos iniciais dos tratamentos térmicos resultando em alterações nas formas das originais das pastilhas conforme apresentado nas Figuras 4.62 e 4.63. Para a amostra tratada a 1000°C, a imagem apresentada na Figura 4.68 foi obtida na superfície interna do “*hollow shell*”. Convém destacar que a estrutura tipo “*hollow shell*” obtida no presente trabalho apresenta apenas a mesma forma da apresentada na literatura citada¹⁵² tendo a sua formação por mecanismos distintos.

A micro-análise por espectroscopia por dispersão de energia das estruturas esferóides e do substrato, mostraram uma grande diferença no teor de cromo e alumínio conforme apresentado na Figura 4.69. O substrato se apresenta com um maior teor de alumínio indicando a concentração do produto da reação de redução (alumina) nesta região. As estruturas esferóides apresentam uma maior concentração de cromo indicando que o cromo metálico formado e os carbeto podem estar presentes nestas partículas.

Esta morfologia das amostras tratadas a 800 e 1000°C são similares às apresentadas pelas amostras da mistura de $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al}$ moídas por curtos períodos e tratados termicamente. A formação das estruturas esferóides indica a ocorrência de grande elevação de temperatura em pontos localizados da amostra pela

redução do óxido de cromo pelo alumínio metálico. A elevação da temperatura leva a fusão do cromo metálico gerado que, ao se solidificar, leva à formação das esferas.

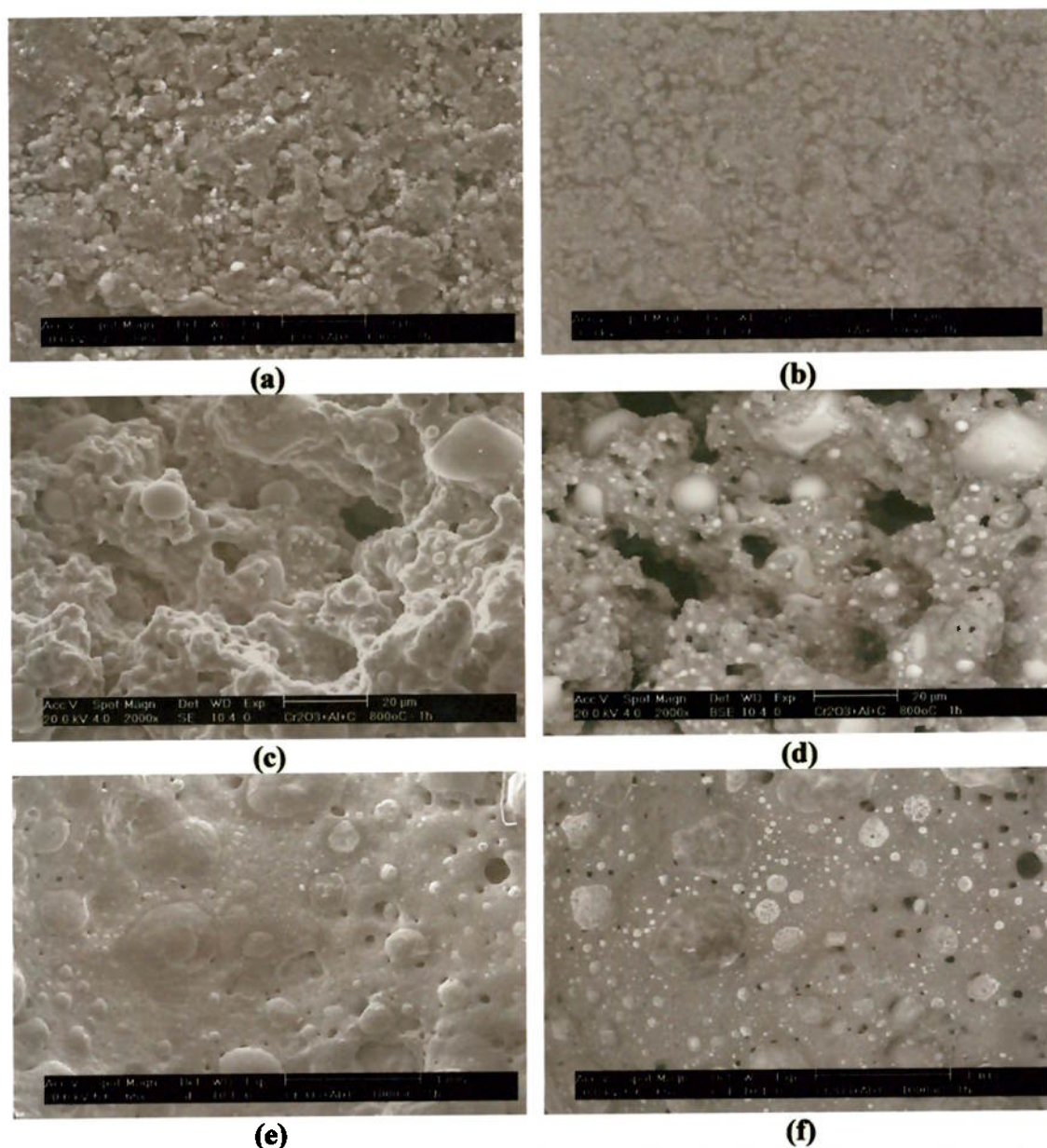


Figura 4. 68 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ com moagem por 1 hora. (a), (c) e (e) imagens obtidas por elétrons secundários após tratamento a 600, 800 e 1000°C, respectivamente. (b), (d) e (f) imagens obtidas por elétrons retro-espalhados após tratamento a 600, 800 e 1000°C, respectivamente.

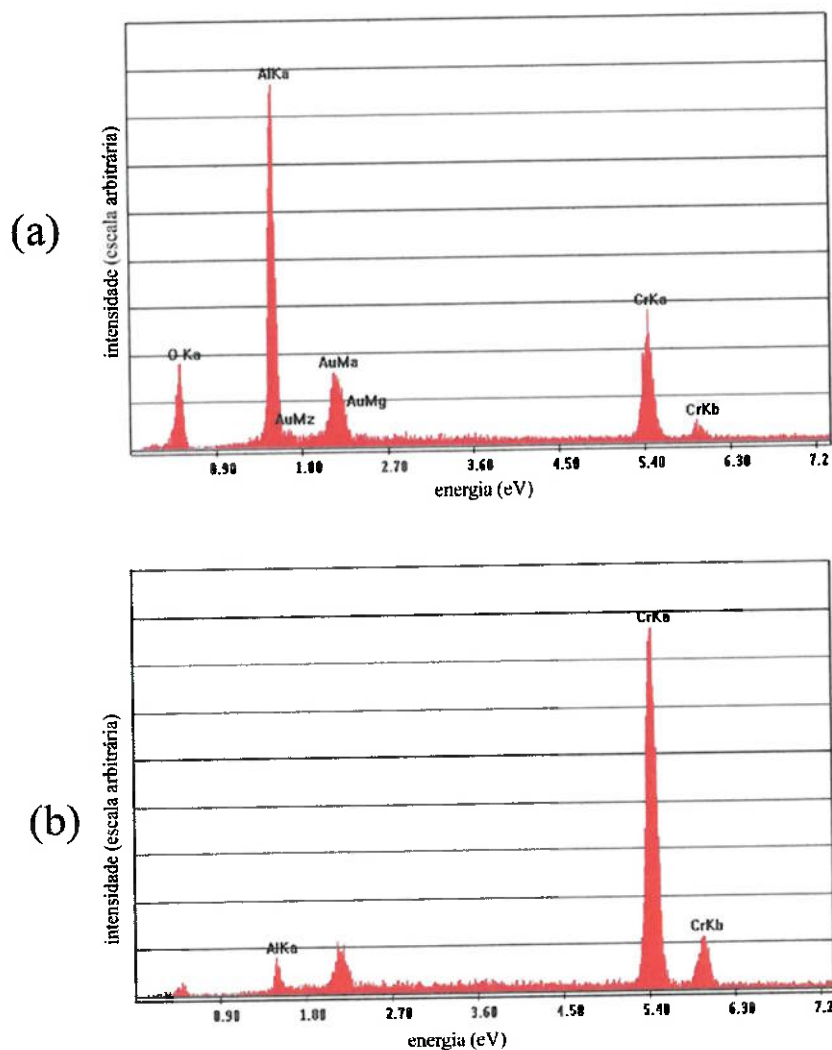


Figura 4. 69 – Micro-análise por dispersão de energia de amostra da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$, moída por 1 hora e tratada a 800°C por 2 horas. (a) micro-análise do substrato e (b) micro-análise das esferas.

Para o presente caso, devido à presença de carbono na mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ e às altas temperaturas geradas na redução do óxido de cromo, existe a possibilidade de se obter a formação dos carbeto dos tipos Cr_7C_3 e Cr_3C_2 determinados pelos difratogramas das Figuras 4.65 e 4.66.

A presença de carbono nesta mistura também pode ter ocasionado a formação da estrutura do tipo “*hollow shell*” na amostra tratada a 1000°C pela geração de gás pela grafite utilizada. Convém destacar que este tipo de estrutura

também foi encontrado em pequenos tamanhos nas amostras conforme ilustrado pela Figura 4.60.

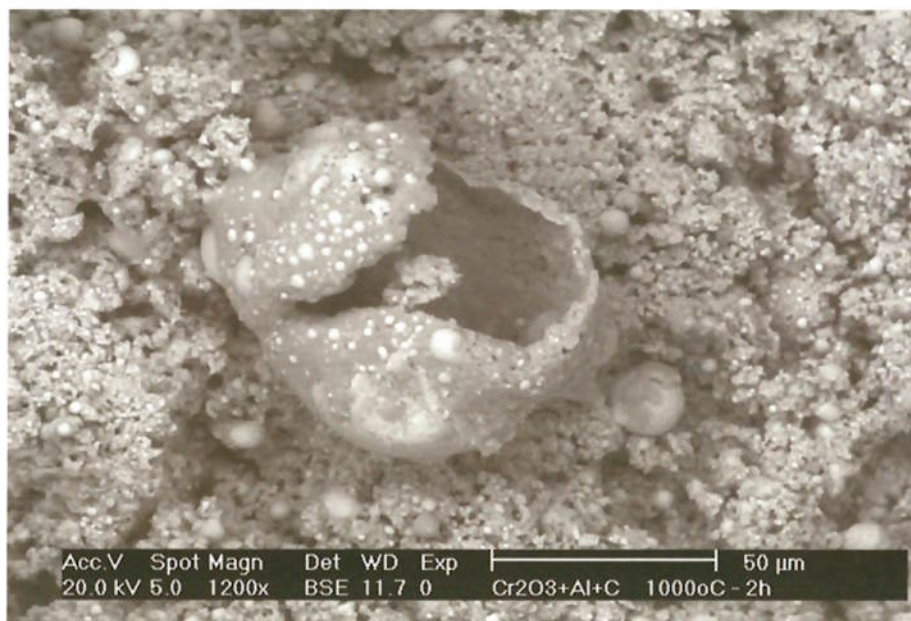


Figura 4. 70 – Estruturas do tipo “*hollow shell*” encontrado nas amostras amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moída por 2 horas e tratada termicamente a 1000°C por 2 horas.

Nota-se nestas estruturas e também em outras regiões da amostra a formação de grande quantidade de esferas com uma grande variedade de tamanhos. Em uma análise microscópica em maiores aumentos, verificou-se também a formação estruturas filamentosas conforme apresentado pelas imagens da Figura 6.71. Estas estruturas consistem, provavelmente, em “*whiskers*” de cromo resultante da redução do óxido e que cresceram durante o tratamento térmico. A morfologia destes “*whiskers*” difere da observada nas amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al}$ por se apresentar de forma mais fina e muito longa e, em algumas situações, apresentar uma pequena esfera na extremidade. As imagens da Figura 4.71 sugerem que as pequenas esferas geradas atuam como núcleos para início do crescimento dos “*whiskers*”. Morfologias similares foram observadas na obtenção de carbetos de silício a partir da redução carbotérmica do óxido deste metal¹⁵³.

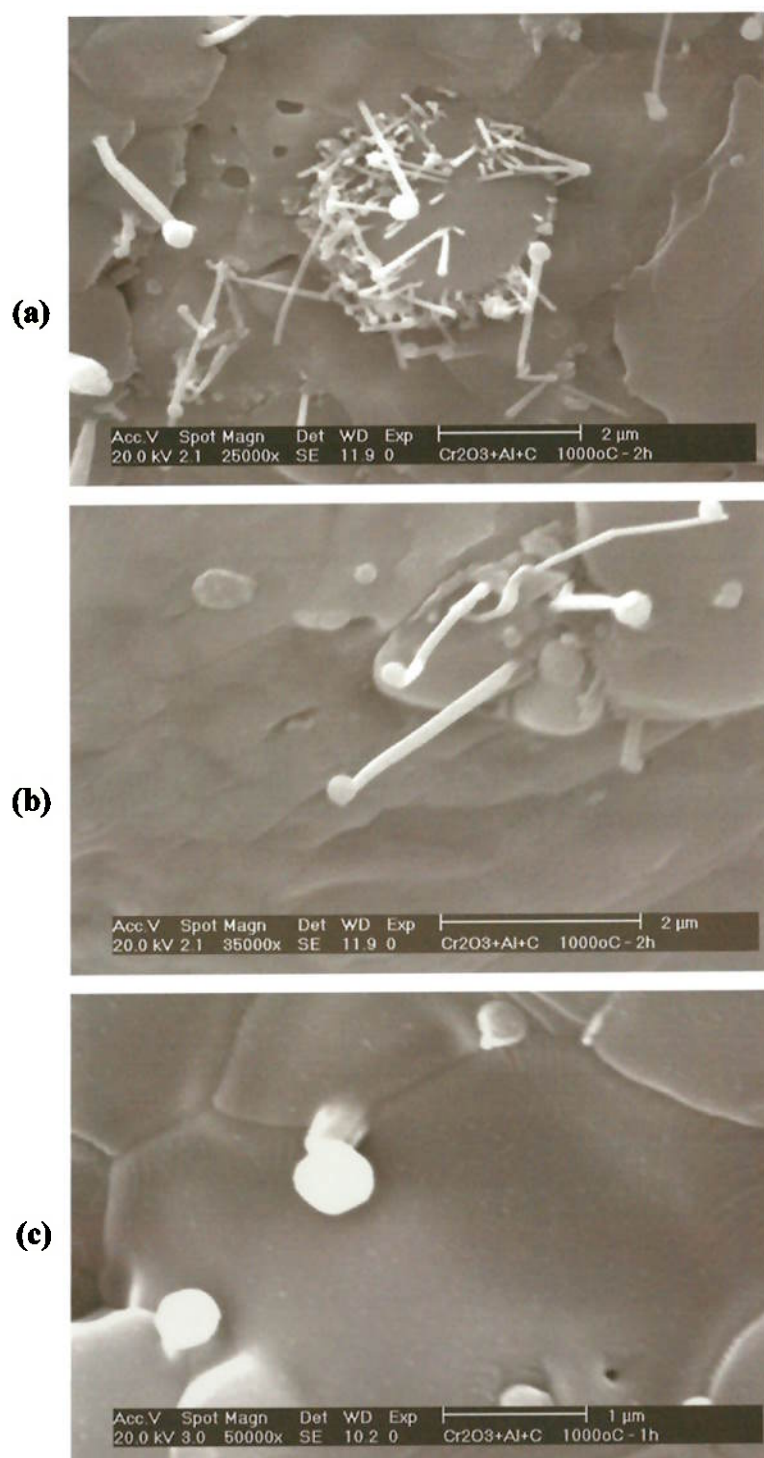


Figura 4. 71 - “Whiskers” formados em amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moídas e tratadas térmicamente a 1000°C por 2 horas. (a) e (b) amostras moídas por 2 horas; (c) amostra moída por 1 hora.

As Figuras 4.72 e 4.73 mostra as imagens obtidas para as amostras moídas por 2 e 4 horas, respectivamente. Observa-se nestas figuras, que as estruturas esferóides surgem apenas nas amostras tratadas a 1000°C e de forma muito parecida à apresentada na amostra moída por 1 hora e tratada a 800°C por 2 horas. Para as amostras moídas por 2 e 4 horas e tratadas a 600 e 800°C não é observada a formação de novas fases.

As diferentes morfologias de estruturas resultantes nas amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moídas por tempos de 0 a 4 horas e tratadas a 600, 800 e 1000°C, juntamente com os respectivos difratogramas de raios-x, mostram que a redução do óxido de cromo e a síntese de carbetos de cromo por ativação mecânica e tratamento térmico seguem mecanismos totalmente distintos conforme a ativação mecânica proporcionada pela moagem e a temperatura de tratamento. As amostras moídas por 1 hora apresentam a formação de estruturas esferóides para tratamentos a partir de 800°C, enquanto que, para tempos de moagem de 2 e 4 horas a formação destas estruturas ocorre apenas para tratamentos térmicos realizados a 1000°C juntamente com a ignição verificada. Como descrito na revisão da literatura, para estas condições, há a ocorrência de síntese mecanicamente ativada com ignição e auto-propagante conhecida como MASHS (*Mechanically-Activated Self-Propagating High-Temperature Synthesis*)^{40,41,42}

A formação de cromo metálico e a formação dos dois tipos de carbetos podem ser associadas às características verificadas para as duas misturas investigadas nos subcapítulos 4.1 e 4.2. As distintas morfologias, verificadas pela diferença de tempos de moagem, entre as amostras de óxido de cromo e alumínio moídas e tratadas termicamente são verificadas também para a presente mistura. As altas temperaturas atingidas em pontos localizados da amostra e a presença de carbono, provavelmente levaram à formação dos carbetos para a mistura de óxido de cromo, alumínio e grafita.

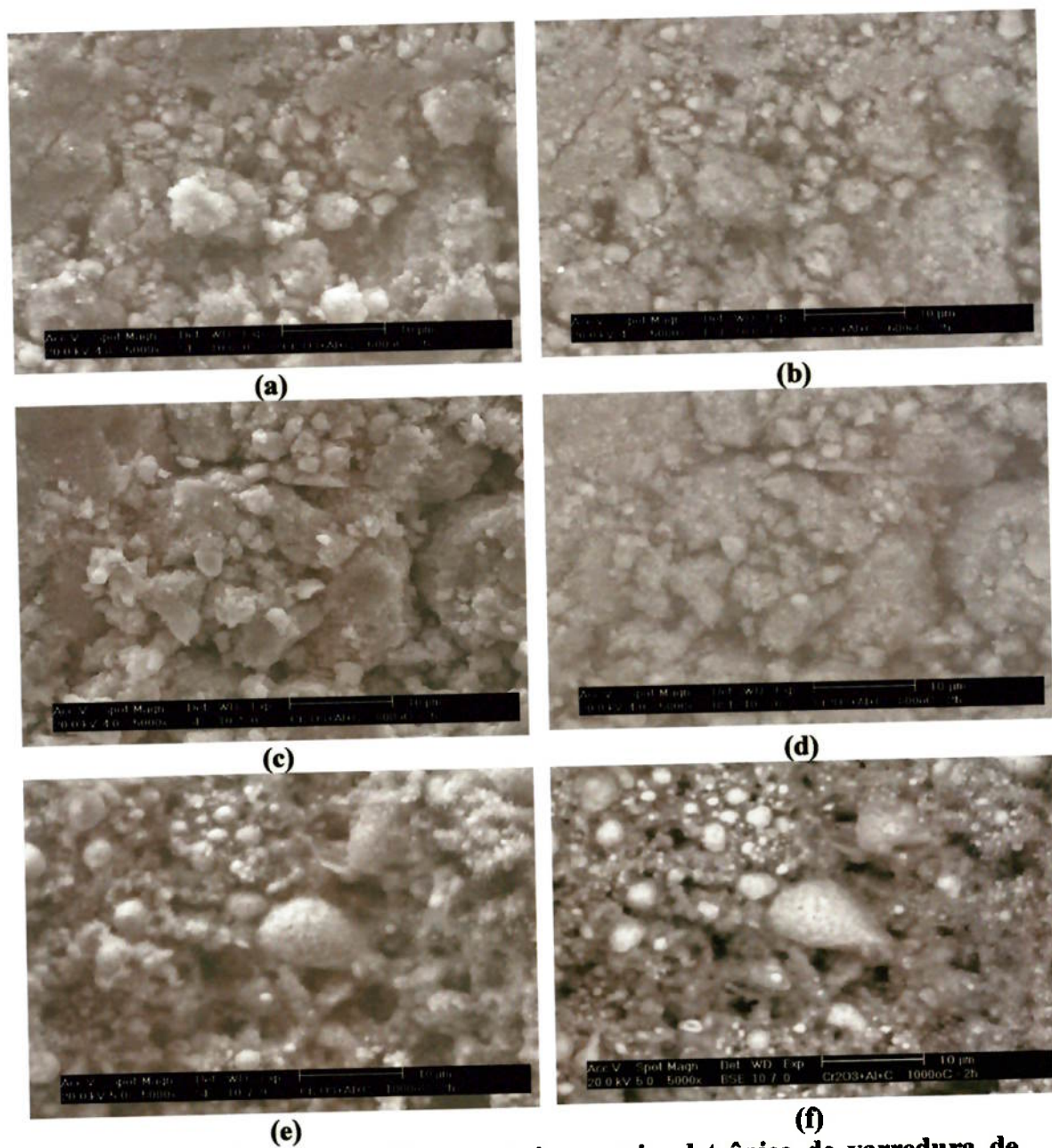


Figura 4. 72 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ com moagem por 2 horas. (a), (c) e (e) imagens obtidas por elétrons secundários após tratamento a 600, 800 e 1000°C, respectivamente. (b), (d) e (f) imagens obtidas por elétrons retroespalhados após tratamento a 600, 800 e 1000°C, respectivamente.

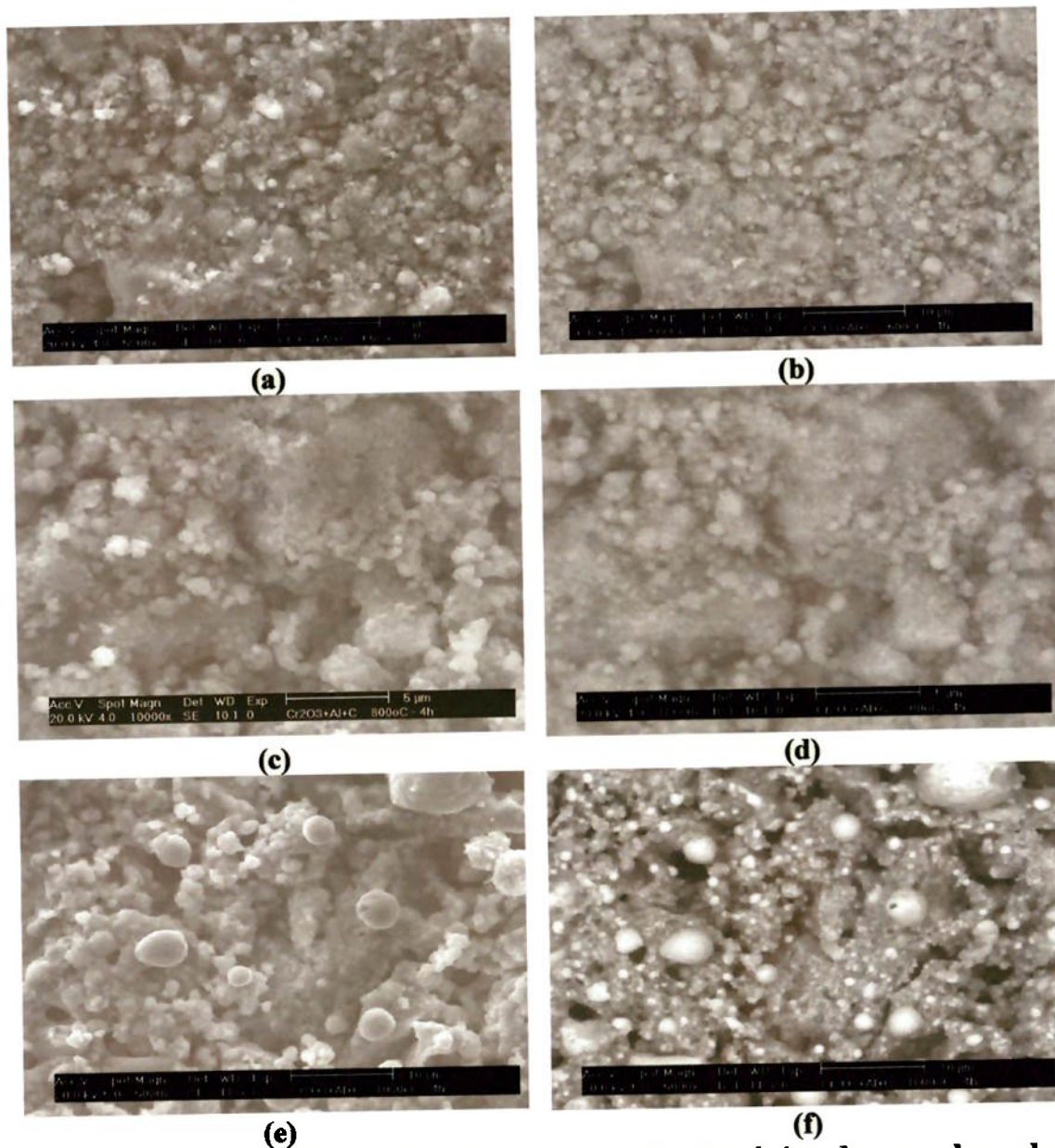


Figura 4. 73 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ com moagem por 4 horas. (a), (c) e (e) imagens obtidas por elétrons secundários após tratamento a 600, 800 e 1000°C, respectivamente. (b), (d) e (f) imagens obtidas por elétrons retroespalhados após tratamento a 600, 800 e 1000°C, respectivamente.

Os tratamentos realizados a 600°C levam apenas à redução do óxido de cromo para as amostras moídas, enquanto que, para as amostras sem moagem, não é verificada nenhuma reação nos tratamentos realizados a 600 e a 800°C. Os tratamentos realizados a 1000°C por 2 horas nas amostras sem moagem ocasionam a redução parcial do óxido de cromo.

4.3.2.2. Análise da Amostras Moídas por 8 e 16 horas e Tratadas Termicamente

Os difratogramas de raios-x obtidos para as amostras moídas por 16 horas e tratadas a 600, 800 e 1000°C por 2 horas são apresentados nas Figuras 4.74, 4.75 e 4.76 para as misturas $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$, $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$, $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 2,7\text{C}$, respectivamente.

Apesar da ausência da indicação da ocorrência de reações de formação de carbetos nas análises térmicas diferenciais apresentadas nas Figuras 4.59 e 4.60, verifica-se nestes difratogramas a clara formação de carbetos dos tipos Cr_7C_3 e Cr_3C_2 . Para a mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$ é observada a formação de carbeto do tipo Cr_7C_3 para todas as temperaturas estudadas. Com o aumento da temperatura é verificado apenas o aumento da intensidade e estreitamento dos picos deste composto.

Para as misturas $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ e $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 2,7\text{C}$ tratadas a 600°C é observada apenas a presença de picos referentes ao óxido de cromo e cromo metálico. Para temperaturas de tratamento de 800°C e 1000°C, verificam-se a formação bem definida do carbeto do tipo Cr_3C_2 e também a presença de cromo metálico. Similarmente à mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$, o aumento da temperatura de tratamento ocasiona o aumento da intensidade e estreitamento dos picos.

Apesar da presença de cromo metálico e formação dos carbetos dos tipos Cr_7C_3 e Cr_3C_2 nestas amostras tratadas, não é verificada a presença de óxido de

alumínio. Analogamente à reação de redução do óxido de cromo com alumínio, a alumina formada deve se encontrar na forma muito pequena para a detecção por difração de raios-x.

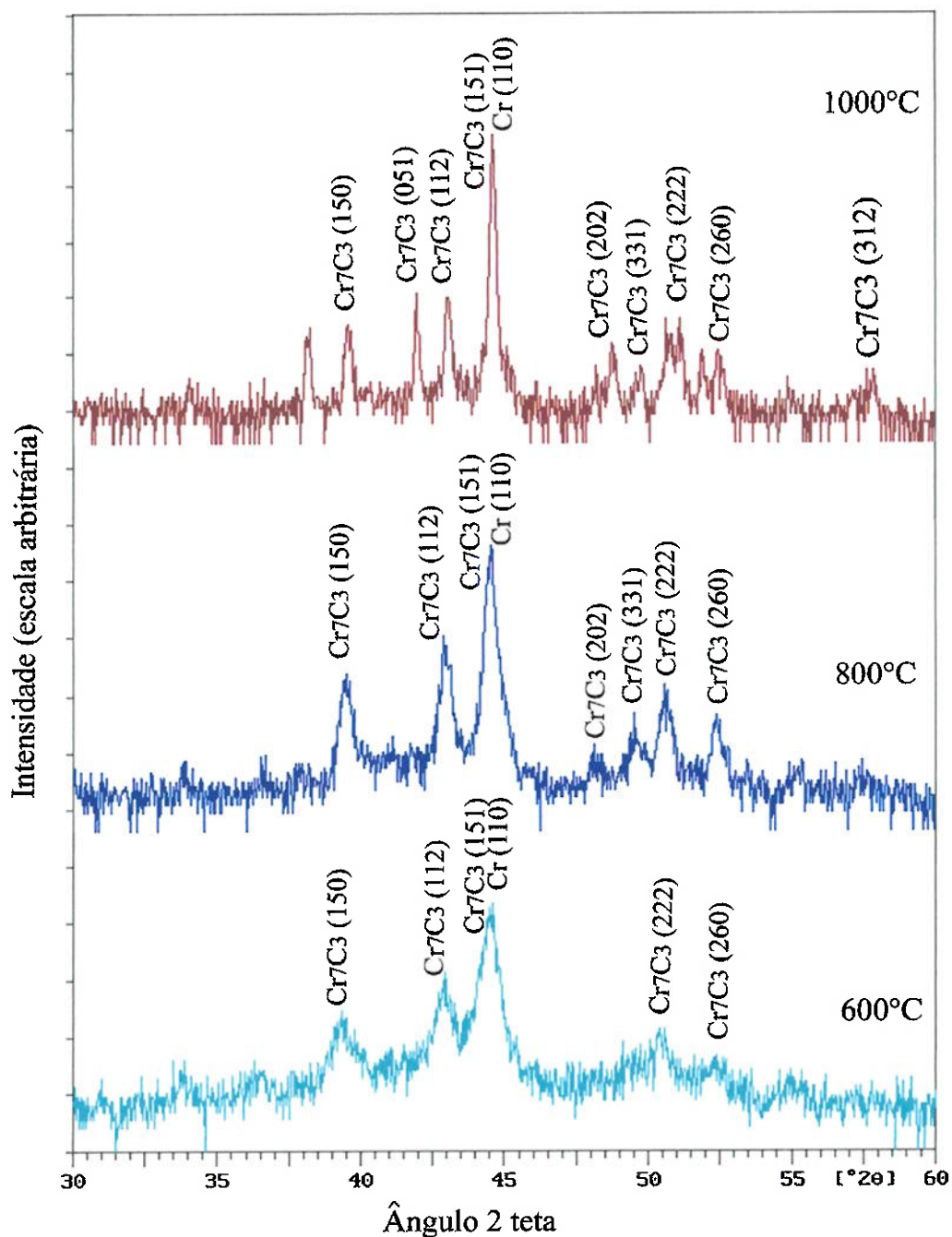


Figura 4. 74 - Difratomogramas de raios-x de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1\text{C}$ moídas por 16 horas e tratadas termicamente em atmosfera inerte por 2 horas a 600, 800 e 1000°C.

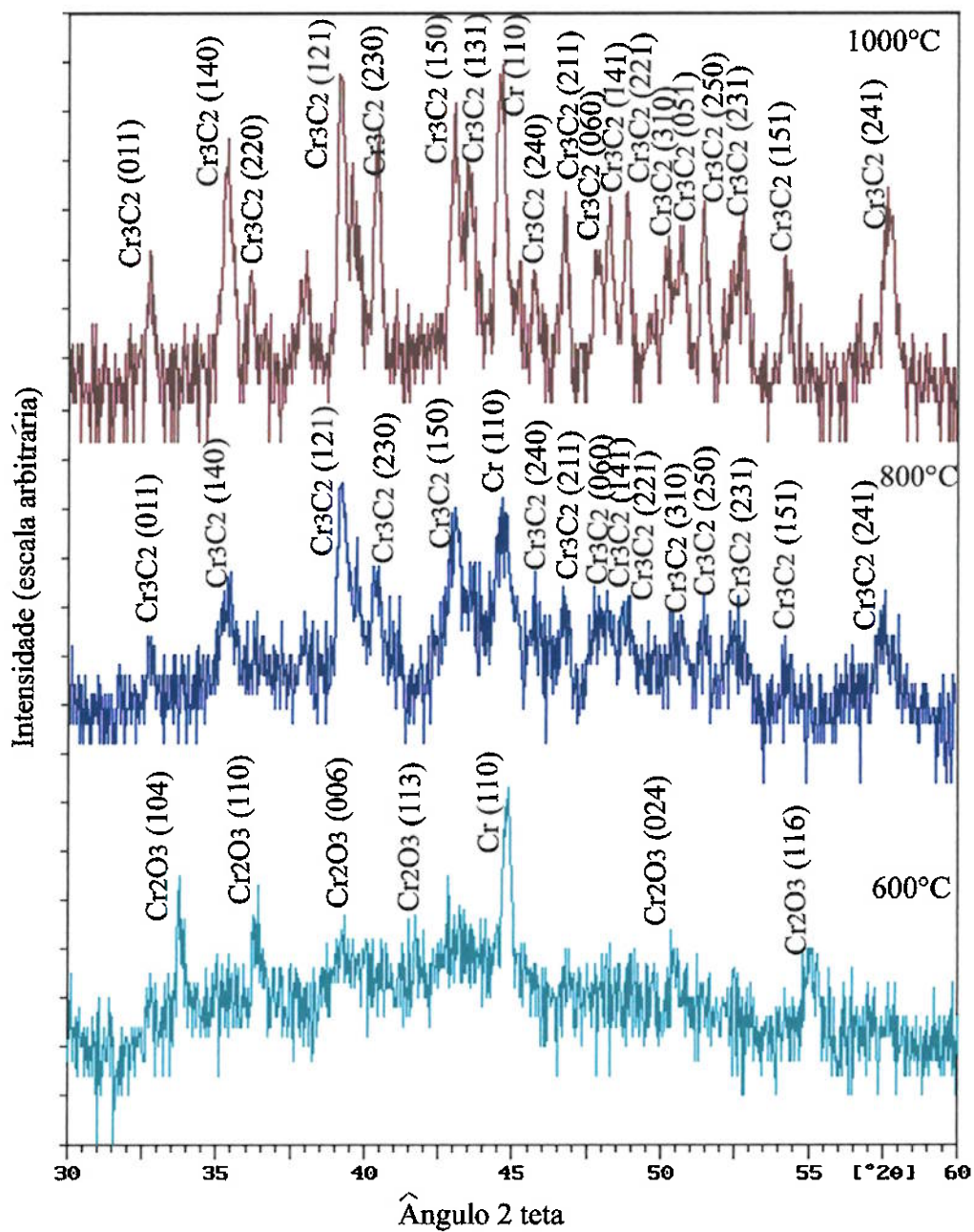


Figura 4. 75 - Difratoigramas de raios-x de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moídas por 16 horas e tratadas termicamente em atmosfera inerte por 2 horas a 600, 800 e 1000°C.

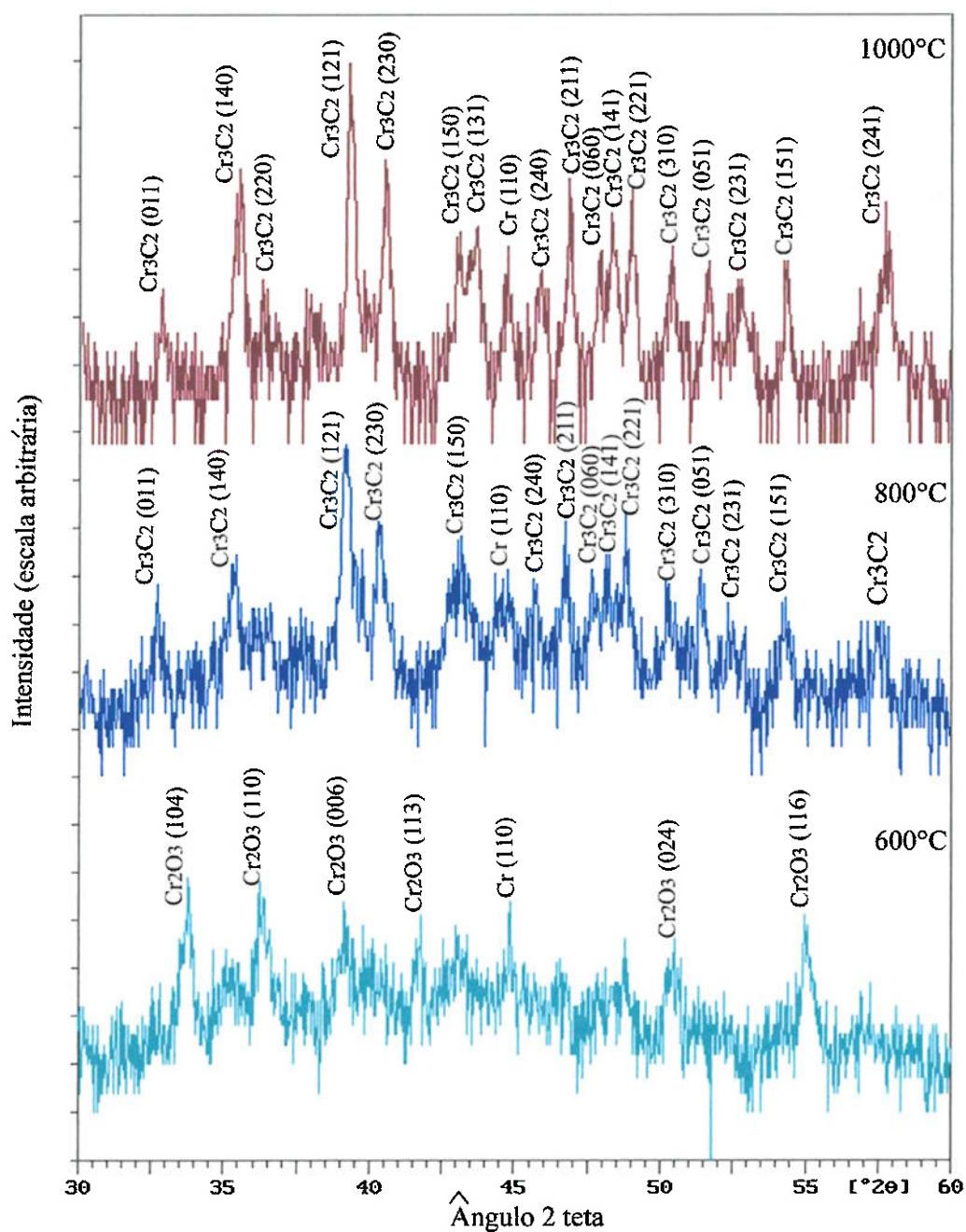


Figura 4. 76 - Difratoogramas de raios-x de amostras da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 2,7\text{C}$ moídas por 16 horas e tratadas termicamente em atmosfera inerte por 2 horas a 600, 800 e 1000°C.

A Figura 4.77 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica utilizando elétrons secundários da amostra da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moída por 10 horas e tratada termicamente a 600°C por 2 horas. Nota-se que o tratamento ocasionou um arredondamento das arestas das partículas que compõe a amostra. Este fato também pode ser observado na Figura 4.78 que apresenta uma imagem desta amostra obtida por elétrons retro-espalhados. Embora os difratogramas da Figura 4.74 indiquem a formação de carbeto do tipo Cr_7C_3 nas imagens obtidas por microscopia eletrônica desta amostra não é evidenciada a presença de novos compostos.

A Figura 4.79 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica utilizando elétrons secundários da amostra da mistura $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moída por 16 horas e tratada termicamente a 800°C por 2 horas. Nestas imagens também se nota apenas alterações nas arestas das partículas, porém, não é evidente a formação de novas fases.

Na Figura 4.80, que apresenta um comparativo entre imagens formadas por elétrons secundários e elétrons retro-espalhados para a mesma amostra, entretanto, observa-se nesta última técnica, a indicação da presença carbeto Cr_3C_2 de cromo na forma de pequenas partículas de tonalidade clara dispersa no interior das partículas maiores. Devido ao pequeno tamanho destas partículas não foi possível a realização de micro-análise por espectroscopia por dispersão de energia destas partículas, mas, devido à tonalidade mais clara, devida ao contraste por número atômico, indica que estas são ricas em cromo.

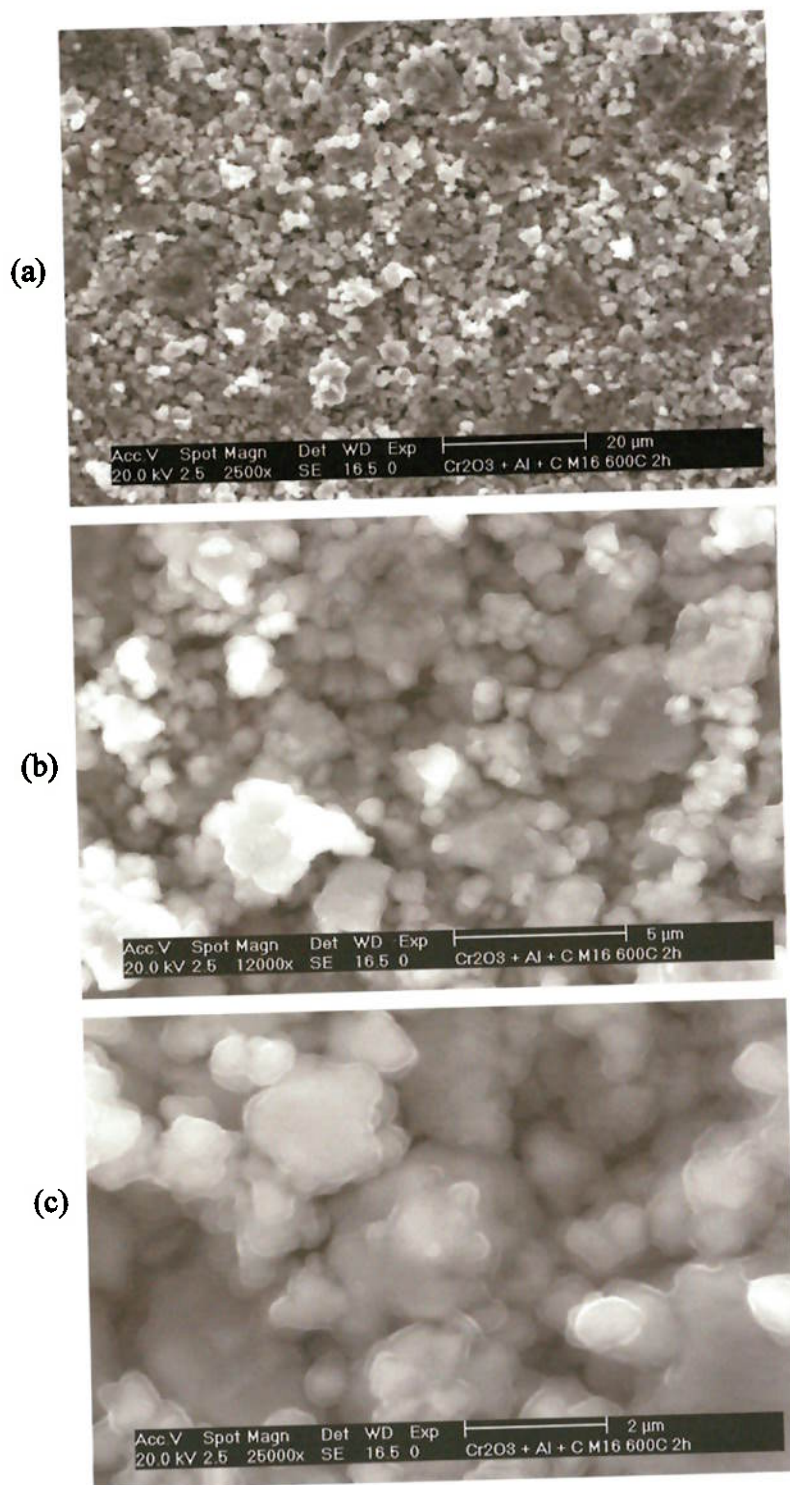


Figura 4. 77 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando elétrons secundários, da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moída por 16 horas e tratada a 600°C por 2 horas em atmosfera inerte.



Figura 4. 78 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando elétrons retro-espalhados, da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moída por 16 horas e tratada a 600°C por 2 horas em atmosfera inerte.

A Figura 4.81 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando elétrons secundários e retro-espalhados, da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ tratada a 1000°C por 2 horas. Embora na imagem obtida por elétrons secundários não apresente evidências da ocorrência de transformações, na imagem obtida por elétrons retro-espalhados observa-se a presença de pequenas formações de carbeto de cromo dispersas na amostra. Nas imagens com maior aumento apresentadas na Figura 4.82, nota-se a presença em grande quantidade deste carbeto na forma de pequenas partículas finamente dispersas no substrato.

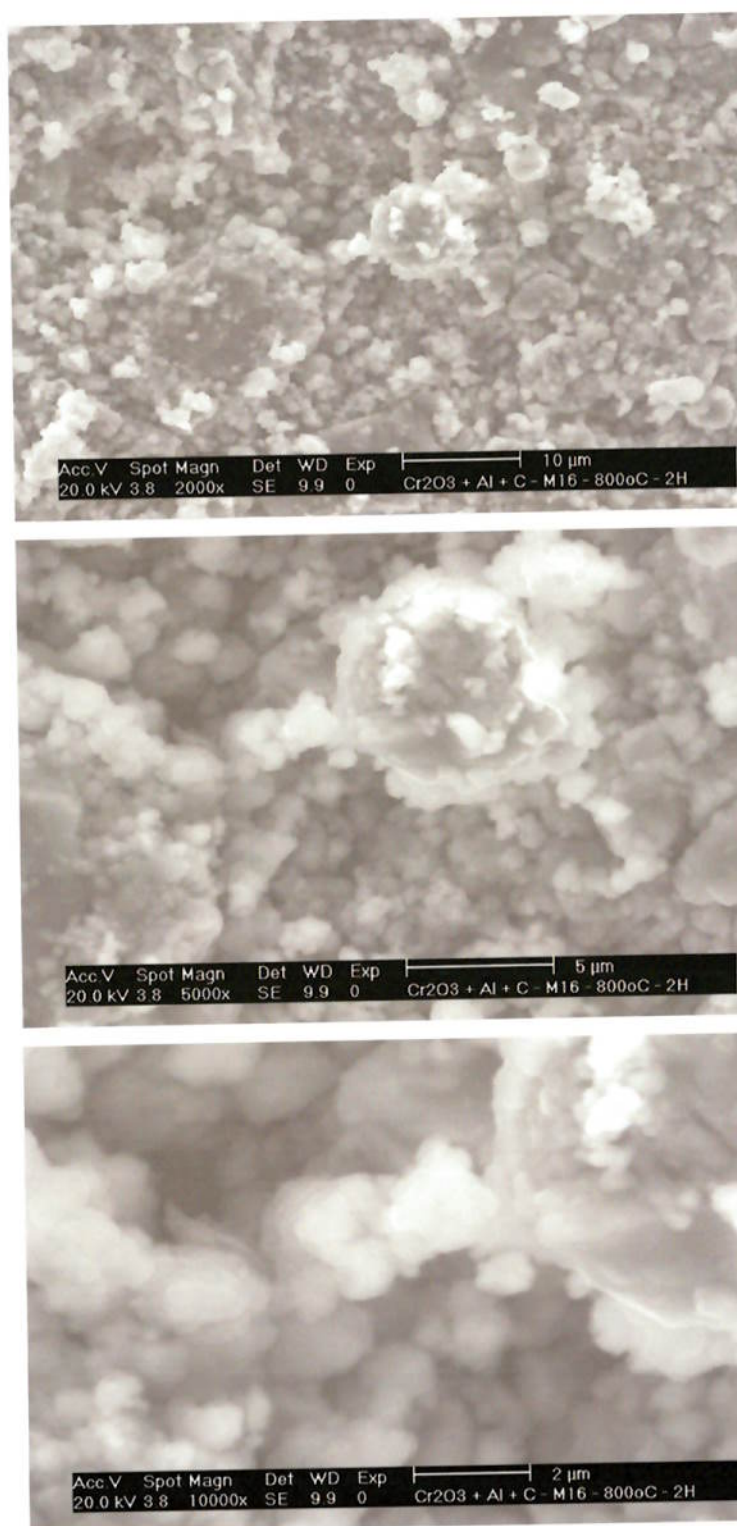


Figura 4. 79 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando elétrons secundários, da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moída por 16 horas e tratada a 800°C por 2 horas em atmosfera inerte.

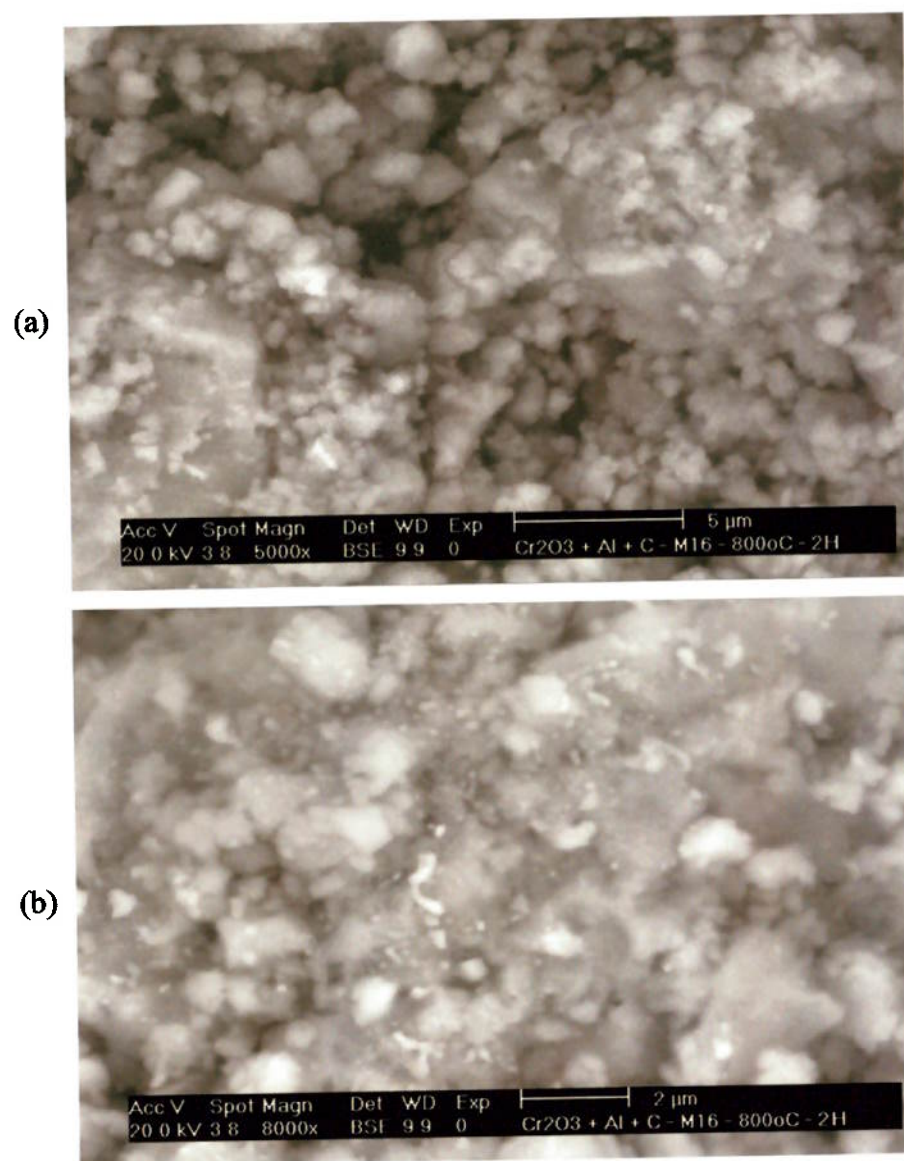


Figura 4. 80 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando elétrons retro-espalhados, da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moída por 16 horas e tratada a 800°C por 2 horas em atmosfera inerte.

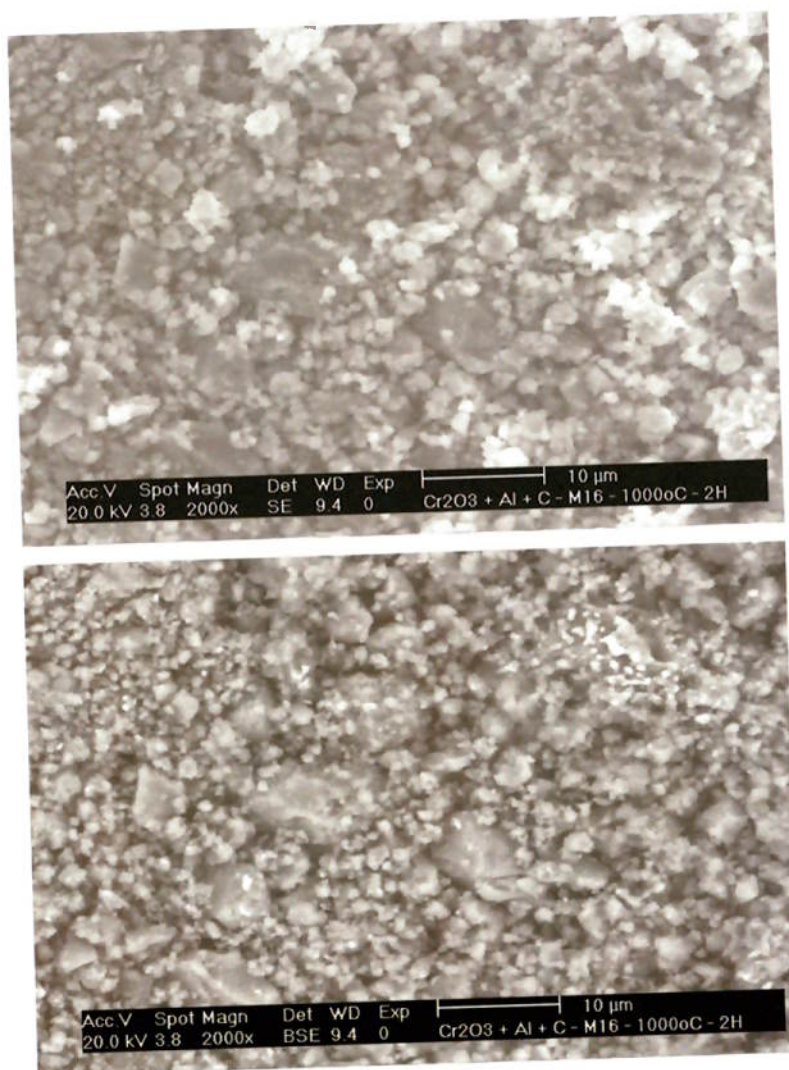


Figura 4. 81 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando elétrons retro-espalhados, da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moída por 16 horas e tratada a 1000°C por 2 horas em atmosfera inerte.

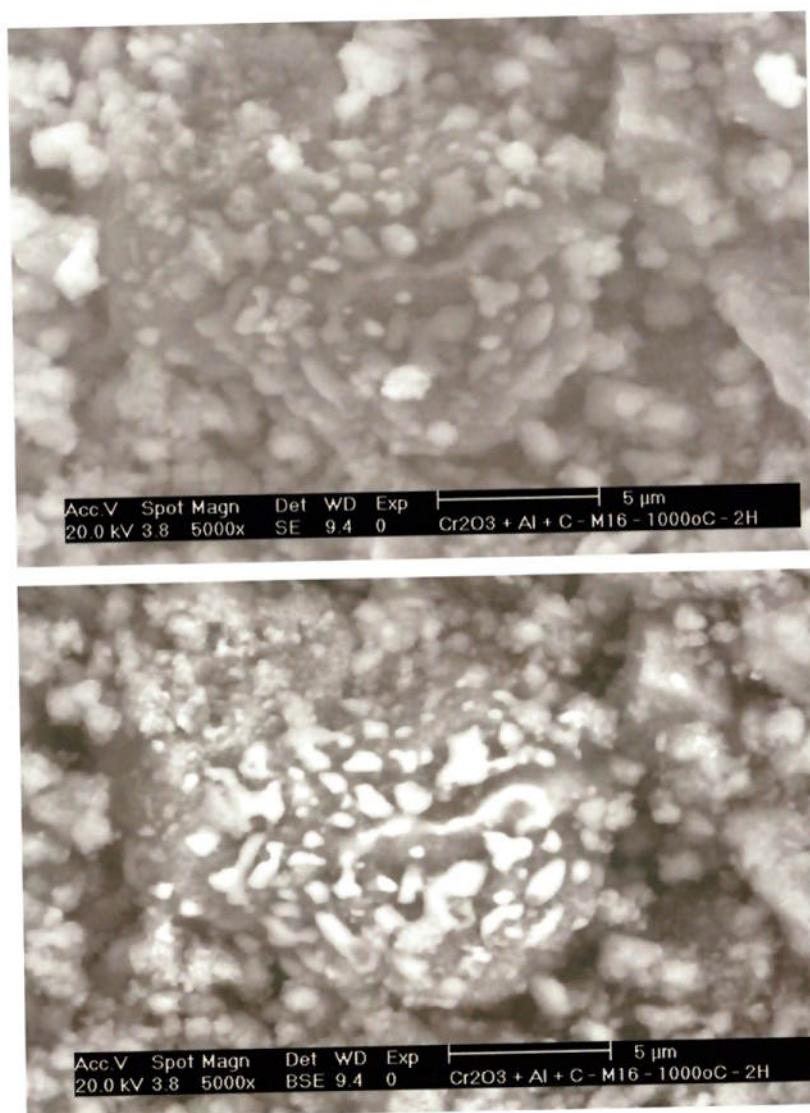


Figura 4. 82 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando elétrons secundários e retro-espalhados, da mistura $1\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,2\text{Al} + 1,3\text{C}$ moída por 16 horas e tratada a 1000°C por 2 horas em atmosfera inerte.

A realização da moagem de alta energia na mistura de óxido de cromo, alumínio metálico e grafita em todas as proporções estudadas não resultou na formação de carbetos.

Por síntese mecanicamente ativada e tratamento térmico dos produtos de moagem resultou em formação de cromo metálico e carbetos de cromo por diferentes rotas de acordo com o tempo de moagem.

Para moagem de curta duração e altas temperatura de tratamento foi verificada a ocorrência de reação mecanicamente ativada e auto-propagante - MASHS (Mechanically-Activated Self-Propagating High-Temperature Synthesis)

Para moagem de longa duração ocorreu a formação de carbeto do tipo Cr_7C_3 para a mistura com teor de cromo em relação ao carbono de 2 para 1, em todas as temperaturas de tratamentos térmicos investigadas. O carbeto de cromo do tipo Cr_3C_2 foi obtido para teores de carbono igual ou superior ao estequiométrico para a sua obtenção e em temperaturas de tratamento a partir de 800°C.

5. CONCLUSÕES

São apresentadas a seguir as conclusões gerais do presente trabalho:

- Os tamanhos dos cristalitos determinados para os produtos de moagem diminuem segundo uma relação exponencial com o tempo de processamento e se encontram na faixa de 5 a 60nm;
- Os produtos de moagem das misturas investigadas se apresentavam na forma de aglomerados de fragmentos dos componentes da misturas das partículas iniciais.
- Os tamanhos de partículas determinados por espalhamento de raios laser de baixo ângulo corresponde aos tamanhos dos aglomerados de partículas menores.

São apresentadas a seguir as conclusões do presente trabalho específicas para cada reação investigada:

Reação $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$:

- A redução do óxido de cromo por alumínio metálico utilizando moagem da alta energia pode ser realizada por dois caminhos: Síntese por moagem de alta energia e síntese por ativação mecânica e tratamento térmico;
- Na redução do óxido de cromo por moagem de alta energia os produtos da reação se apresentam na forma de cristalitos muito finos;
- A redução do óxido de cromo por alumínio por meio da moagem de alta energia ocorre de forma gradual com o tempo de moagem;

- Na redução do óxido de cromo por alumínio metálico por síntese mecanicamente ativada e tratamento térmico para tempos de moagem curtos ocorre grande elevação de temperatura em pontos localizados da amostra levando à fusão dos produtos de moagem;
- Na redução do óxido de cromo por síntese mecanicamente ativada e tratamento térmico para tempos de moagem curtos, o cromo metálico formado se apresenta com forma esferóide e dendrítica em regiões localizadas onde houve grande elevação de temperatura e na forma de “*whiskers*” nas regiões onde não houve grande elevação de temperatura.

Reação Cr + C:

- Por meio da moagem de alta energia de cromo metálico com grafita nas condições de processamento utilizadas, não ocorreu a síntese de carbetos detectáveis pela difração de raios-x;
- Por meio da síntese mecanicamente ativada e tratamento térmico, o tipo de carbetos formado (Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 ou Cr_3C) é dependente do teor de carbono da mistura inicial e das temperaturas de tratamentos térmicos.

Reação $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al} + \text{C}$:

- Por meio da moagem de alta energia de óxido de cromo, alumínio metálico e grafita nas condições de processo utilizadas não ocorreu a síntese de carbetos detectáveis pela difração de raios-x;

- Por síntese mecanicamente ativada e tratamento térmico dos produtos de moagem resultou em formação de cromo metálico e carbeto de cromo por diferentes rotas de acordo com o tempo de moagem;
- Para moagem de curta duração e altas temperaturas de tratamento foi verificada a ocorrência de reação mecanicamente ativada e auto propagante - MASHS (*Mechanically-Activated Self-Propagating High-Temperature Synthesis*)
- Por meio da síntese mecanicamente ativada e tratamento térmico para as moagens de longa duração, o tipo de carbeto formado (Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 ou Cr_3C_2) é dependente do teor de carbono da mistura inicial e das temperaturas de tratamentos térmicos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MURTY, B.S.; RANGANATHAN, S. Novel Materials Synthesis by Mechanical Alloying. *International Materials Reviews*, v.43, nº 3, p.101-141, 1998.
- 2 MATTEAZZI, P.; LE CAËR, G. Room-Temperature Mechanosynthesis of Carbides by Grinding of Elemental Powders. *Journal of American Ceramics Society*. v.74, nº 6, p.1382-1390, 1991.
- 3 SHERIF EL-ESKANDARANY, M.; OMORI, M.; ISHIKURO, M.; KONNO, T.J.; TAKADA, K.; SUMIYAMA, K.; HIRAI, T.; SUZUKI, K. Synthesis of Full-Density Nanocrystalline Tungsten Carbide by Reduction of Tungsten Oxide at Room Temperature. *Metallurgical and Materials Transactions*. v.27A, p.4210-4213, Dec., 1996.
- 4 TOMASI, R.; PALLONE, E.M.J.A.; BOTTA F., W.J. Reactivity in High-Energy Ball Milling Induced Self-Sustaining Reactions. *Materials Science Forum*. v.312-314, p.333-338, 1999.
- 5 SURYANARAYANA, C; IVANOV, E; BOLDYREV, V.V. The Science and Technology of Mechanical Alloying. *Materials Science Engineering*, A304-306, p.151-158, 2001.
- 6 SUZUKI, K.; SUMIYAMA, K. Control of Structure and Formation of Amorphous and Nonequilibrium Crystalline Metals by Mechanical Alloying. *Materials Transactions, JIM*. v.36, n.2, p.188-197, 1995.
- 7 McCORMICK, P.G.; FROES, F.H. The Fundamentals of Mechanical Processing. *JOM*, p. 61-65, nov, 1998.
- 8 TAKACS, L. Metal-Metal Oxide Systems for Nanocomposite Formation by reaction Milling. *NanoStructured Materials*, v. 2, p.241-249, 1993.

-
- 9 OSSO, D. Synthesis of Alumina-Metal Nanocomposites by Mechanical Alloying. *Journal of Phisique IV*, Colloque C7, vol.3, p.1407-1412, nov., 1993.
- 10 OSSO, D.; TILLEMENT, O.; LE CAËR, G.; BABUSHKIN, O.; LINDBÄCK, T. Mechanical-Thermal Synthesis of Al_2O_3 -Cr Composite Powders. *Journal of European Ceramic Society*. v.15, p.1207-1212, 1995.
- 11 HUANG, H.; McCORMICK, P.G. Effect of Milling Conditions on the Synthesis of Chromium Carbides by Mechanical Alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, v.256, p.258-262, 1997.
- 12 IVANOV, E.; GOLUBKOVA, G. Mechanical Alloying of Cr-C Mixtures and Low Temperature Synthesis of Chromium Carbides. *Journal of Alloys and Compounds*, v.190, p.L25-L26, 1992.
- 13 LI, L.; TANG, J. Synthesis of Cr_7C_3 and Cr_3C_2 by Mechanical Alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, v.209, p.L1-L3, 1994.
- 14 WANG, D.; WENG, K.; CHANG, C.; HO, W. Synthesis of Cr_3C_2 coatings for Tribological Applications. *Surface and Coatings Technology*, v.120-121, p.622-628, 1999.
- 15 UPADHYAYA, G.S. Materials Science of Cemented Carbides. *Materials and Design*, v.22, p. 483-489, 2001.
- 16 STEVENSON, R.W. Cemented Carbides. In: *Metals Handbook*, 9th Ed, vol. 5, American Society of Metals, p.773-814, 1982.

-
- 17 JENG, C.; HUANG, J.; LEE, S.; HWANG, B. Erosion Damage and Surface Residual Stress of $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composite. *Materials Chemistry and Physics*, v.78, p.278-287, 2002.
- 18 JENG, C.; HUANG, J.; WANG, S.; CHEN, C. Fatigue and R-Curve Behavior of an Al_2O_3 -10%vol Cr_3C_2 Composite. *Journal of Materials Science*, v.37, p.1869-1873, 2002.
- 19 JENG, C.; HUANG, J.; LIN, J. Sliding Wear and fracture Mechanisms of Injection Molded $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composite. *Ceramics International*, v.29, p. 213-221, 2003.
- 20 FU, C.; LI, A.; WU, J. Effects of Oxidation of Cr_3C_2 Particulate-Reinforced Alumina Composites on Microstructure and Mechanical Properties. *Journal of Materials Science*, v.28, p. 6285-6294, 1993.
- 21 FU, C.; WU, J.; LI, A. Microstructure and Mechanical Properties of Cr_3C_2 Particulate Reinforced Al_2O_3 Matrix Composite. *Journal of Materials Science*, v.29, p. 2671-2677, 1994.
- 22 CHEN, C.; WEI, W. Sintering Behavior and Mechanical Properties of Nano-Sized $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composite prepared by MOCVI Process. *Journal of European Ceramic Society*, v.22, p.2883-2892, 2002.
- 23 CHUANG, S.; KUO, C.; LEE, C.; HO, C.; LI, A. Alumina-Chromium Carbide Composite Through an Internal Synthesis Method. *Journal of Materials Science*, v.27, p.5844-5848, 1992.
- 24 LIU, D.; FU, C. Heat Conduction of Composites and Its Dependence on the Microstructure of Al_2O_3 - Cr_3C_2 Composite. *Acta Metallurgica et Materialia*, vol.43, n° 3, p.1001-1006, 1995.

-
- 25 TAKACS, L. Quicksilver from Cinnabar : The First Documented Mechanochemical Reaction ? *JOM*, v. 52, nº 1, p.12-13, Jan, 2000.
- 26 BENJAMIN, J.S. Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying. *Metallurgical Transactions*, v.1, p.2943-2951, Oct., 1970
- 27 ARAUJO, E.G.; LEAL NETO, R.M.; PILLIS, M.F.; AMBRÓSIO Fº, F. High Energy Ball Mill Processing. *Materials Science Forum*, v. 416-418, p.128-133, 2003.
- 28 PANELLI, R.; ARAÚJO,E.G.; AMBRÓSIO Fº, F. Estudo do Efeito de Variáveis de Processo na Mecano-Síntese. *Metalurgia e Materiais*, nov/dez 1997, p.676-680. Apresentado no 51º Congresso Anual da ABM, Porto Alegre-RS, 1997.
- 29 GAFFET, E.; BERNARD, F.; NIEPCE, J.C.; CHARLOT, F.; GRAS, C.; LE CAËR, G.; GUICHARD, J. L.; DELCROIX, P.; MOCELLIN, A.; TILLEMENT, O. Some Recent Developements in Mechanical Ativation and Mechanosynthesis. *Journal of Materials Chemistry*, v.9, p.305-314, 1999.
- 30 WU, N.Q.; LI, S.; WU, J.M.; LI, Z.Z. Mechanosynthesis Mechanism of TiC Powders. *Materials Science and Technology*, v. 14, p. 287-291, ap., 1998.
- 31 MATTEAZZI, P.; BASSET. D.; MIANI. F.; LE CAËR, G. Mechanosynthesis of Nanophase Materials. *NanoStrutured Materials*, v.2, p.217-229, 1993.
- 32 MATTEAZZI, P.; LE CAËR, G. Mechanically Ativated Room Temperature Reduction of Sulphides. *Materials Science Engineering*, v.A156, p. 229-237, 1992.
- 33 NAKAJATO, A.P.; PALLONE, E.M.J.A.; CHINELATTO,A.S.A.; BOTTA Fº., W.J.; TOMASI, R. Pós Nanométricos Obtidos por Moagem Reativa. In: *Anais do 13º CBECIMAT*, Curitiba, p.5260-5269, 1998.

-
- 34 BASSET, D.; MATTEAZZI, P.; MIANI, F. Designing a High Energy Ball-Mill for Synthesis of Nanophase Materials in Large Quantities. *Material Science and Engineering*, v.A168, p.149-152, 1993.
- 35 TAKACS, L. Self-Sustaining Reactions Induced by Ball Milling. *Progress in Materials Science*, v.47, p. 355-414, 2002.
- 36 TAKACS, L.; SOIKA, V.; BALÁZ, P. The Effect of Mechanical Activation on Highly Exothermic Powder Mixtures. *Solid State Ionics*, v. 141-142, p. 641-647, 2001.
- 37 REN, R.; YANG, Z.; SHAW, L.L. Synthesis of Nanostructured TiC Via Carbothermic Reduction enhanced by Mechanical Activation. *Scripta Materialia*, v. 38, n° 5, p. 735-741, 1998.
- 38 CHARLOT, F.; GAFFET, E.; ZEGHMATI, B.; BERNARD, F.; NIEPCE, J.C. Mechanically Activated Synthesis Studied by X-ray Diffraction in the Fe-Al System. *Materials Science and Engineering*, v. A262, p. 279-288, 1999.
- 39 GAFFET, E.; MALHOUROUX-GAFFET, N.; ABDELLAUOUI, M.; MALCHÈRE, A. Phase Transitions Under Mechanical Stresses: Production, Using Mechano-synthesis, of Nanomaterials (Metallic Alloys, Semi-conductors, Ceramics). *La Revue de Métallurgie-CIT / Science et Génie des Matériaux*, p.758-769, may 1994.
- 40 GRAS, C.; BERNSTEN, N.; BERNARD, F.; GAFFET, E. The Mechanically Activated Combustion Reaction in the Fe-Si System: In Situ Time-Resolved Synchrotron Investigations. *Intermetallics*, v. 10, p. 271-282, 2002.

-
- 41 GAUTHIER, V.; BERNARD, F.; GAFFET, E.; VREL, D.; GAIHANOU, M.; LARPIN, J. P. Investigations of the Formation Mechanism of nanostructured NbAl₃ Via MASHS Reaction. *Intermetallics*, v. 10, p. 377-389, 2002.
- 42 BERNARD, F.; SOUHA, H.; GAFFET, E. Enhancement of Self-Sustaining Reaction Cu₃Si Phase Formation Starting from Mechanically Activated Powders. *Materials Science Engineering*, v. A284, p. 301-306, 2000.
- 43 SCHMIDT, M.; KACZMAREK, W. A. Synthesis of SrFeO_{2.5} from Mechanically Activated Reactants. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 283, p.117-121, 1999.
- 44 WELHAM, N. J. Mechanical Activation of the Solid-State Reaction between Al and TiO₂. *Materials Science Engineering*, v. A255, p. 81-89, 1998.
- 45 BERBENNI, V.; MARINI, A.; MATEAZZI, P.; RICCERI, R.; WELHAM, N.J. Solid-State Formation of Lithium Ferrites from Mechanically Activated Li₂CO₃-Fe₂O₃. *Journal of European Ceramics Society*, v. 23, p. 527-536, 2003.
- 46 BERBENNI, V.; MARINI, A.; MATEAZZI, P.; RICCERI, R.; WELHAM, N.J. The Effect of Mechanical Milling on the Solid-State Reactions in the Barium Oxalate-Iron(III) Oxide System. *Journal of European Ceramics Society*, v. 23, p. 179-187, 2003.
- 47 WELHAM, N.J. Formation Of Micronised WC from Scheelite (CaWO₄). *Materials Science Engineering*, v. A248, p.230-237, 1998.
- 48 ARMER, A.M. Alkaline Pressure Leaching of Mechanically Activated Rosetta Ilmenite Concentrate. *Hydrometallurgy*, v.67, p. 125-133, 2002.

-
- 49 BALÁZ, P.; BOLDIZÁROVÁ, E.; ACHIMOVICOVÁ, M.; KAMMEL, R. Leaching and Dissolution of a Concentrate Pretreated by Mechanical Activation. *Hydrometallurgy*, v.57, p. 85-96, 2000.
- 50 KOCH, C.C. The Synthesis and Structure of Nanocrystalline Materials Produced By Mechanical Attrition : A Review. *NanoStructured Materials*. v.2, p.109-129, 1993.
- 51 SURYANARAYANA, C. Nanocrystalline Materials. *International Materials Reviews*, v.40, n.2, p.41-64, 1995.
- 52 FECHT, H.J. Nanostructure Formation by Mechanical Attrition. *Nanostructured Materials*, vol 6, p.33-42, 1995.
- 53 MAURICE, D.; COURTNEY, T.H. The Physics of Mechanical Alloying : A First Report. *Metallurgical Transactions*, v.21A, p.289-303, Feb., 1990.
- 54 ZHANG, B.Q.; LU, L.; LAI, M.O. Evolution of Vacancy Densities in Powders Particles During Mechanical Alloying. *Physica B*, 325, p.120-129, 2003.
- 55 DESCH, P. B.; SCHWARZ, R. B.; NASH, P. Mechanical Alloying to Produce L₁₂ Phases in the Al-Zr System. *Scripta Materialia*, v. 34, n° 1, p.37-43, 1996.
- 56 KOCH, C.C. Research on Metastable Structures Using High Energy Ball Milling at North Carolina State University. *Materials Transactions, JIM*, v.36, n.2, p.85-95, 1995.
- 57 HUANG, B.L.; PEREZ, R.J.; LAVERNIA, E.J.; LUTON, M.J. Formation of Supersaturated Solid Solutions by Mechanical Alloying. *Nanostructured Materials*, v. 7, n° 1 / 2, p.67-79, 1996.

-
- 58 HERR, U.; SAMWER, K. Formation of Nanocrystalline and Amorphous Phases by Mechanical Alloying in the System W-Fe. *Nanostructured Materials*, v. 1, p.515-521, 1992.
- 59 RAGHU, T.; SUNDARESAN, R., RAMAKRISHNAN,P., RAMA MOHAN, T.R. Synthesis of Nanocrystalline Copper-Tungsten Alloys by Mechanical Alloying. *Materials Science and Engineering*, v.A304-306, p.438-441, 2001.
- 60 KOCH, C.C. Amorphization Reactions During Mechanical Alloying/Milling of Metallic Powders. *Reactivity of Solids*, n°8, p.283-297, 1989.
- 61 TANG, H.G.; MA, X.F., ZHAO, W.; YAN, X.W., HONG, R.J. Preparation of W-Al alloy by Mechanical Alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, v.347, p.228-230, 2002.
- 62 KOCH, C.C. Amorphization of Single Composition Powders by Mechanical Milling. *Scripta Materialia*, vol. 34, n°1, p.21-27, 1996.
- 63 FUKUNAGA, T.; NAGANO, K.; MIZUTANI,U.; WAKAYAMA, H.; FUKUSHIMA, Y. Structural Change of Graphite Subjected to Mechanical Milling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.232-234, p.416-420, 1998.
- 64 MORRIS, M.A.; MORRIS, D.G. Ball-Miling of Elemental Powders-Compound Formation and/or Amorphization. *Journal of Materilas Science*, v.26, p.4687-4696, 1991.
- 65 MURTY, B.S.; MOHAN RAO, M.; RANGANATHAN, S. Milling Maps and Amosphization During Mechanical Alloying. *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 43, n° 6, p. 2443-2450, 1995.
- 66 SCHAFFER, G.B.; McCORMICK, P.G. Displacement Reactions During Mechanical Alloying. *Metallurgical Transactions*, v.21A, p.2789-2794, Oct., 1990.

-
- 67 MATTEAZZI, P.; LE CAËR, G. Synthesis of Nanocrystalline Alumina-Metal Composites by Room-Temperature Ball-Milling of Metal Oxides and Aluminum. *Journal of American Ceramic Society*, v.75, n° 10, p.2749-2755, 1992.
- 68 PALLONE, E.M.J.A.; MARRECO, A.; TOMASI, R.; BOTTA F., W.J. Compositos Cerâmica-Intermetálico Obtidos Através de Moagem de Alta Energia. In: *Anais do 13^o CBECIMAT*, Curitiba, p.2390-2396, 1998.
- 69 WOLSKI, K.; LE CAER, G.; DELCROIX, P.; FILLIT, R.; THÉVENOT, F.; LE COZE, J. Influence of Milling Conditions on the FeAl Intermetallic Formation by Mechanical Alloying. *Materials Science Engineering*, v.A207, p.97-104, 1996.
- 70 MINGLIANG, M.; XINKUAN, L.; SHENGQI, X.; DONGLANG, C.; JING'EN, Z. Effect of Materials Characteristics on the Ignition of the Combustion Reactions Induced by Ball Milling. *Journal of Materials Processing Technology*, v.116, p. 124-127, 2001.
- 71 KOCH, C.C. Synthesis of Nanostructured Materials by Mechanical Milling: Problems and Opportunities. *Nanostructured Materials*, v.9, p.13-22, 1997.
- 72 DALLIMORE, M.P. Mechanochemical Processing – A Versatile, Low Cost Technology for the Manufacture of Nanopowders. *Materials Technology*, v.14, n° 1, p.4-7, 1999.
- 73 HONMA, T.; KURIYAMA, M.; KANDA, Y.; HASEGAWA, M. Grinding Rate of a Ball Mill Operated Under Centrifugal Force. *Kona*, n° 4, p.54-60, 1986.
- 74 SZEGVARI, A.; YANG, M. Attritor Grinding and Dispersing Equipment. In: *Dispersion of Pigments and Resins in Fluid Media Seminar*, Kent, Ohio, p.1-7, 1999.

-
- 75 SZEGVARI, A.; YANG, M. Attritor Mill Fine and Dry Grinding in Continuous, and Batch Modes. In: Powder & Bulk Solids Conference/Exhibition, Chicago Illinois, p.1-5, may, 1989.
- 76 LEE, P.Y.; YANG, J.L.; LIN, H.M. Amorphization Behavior in Mechanically Alloyed Ni-Ta Powders. *Journal of Materials Science*, v.33, p.235-239, 1998.
- 77 BENJAMIM, J.S. Fundamentals of Mechanical Alloying. *Materials Science Forum*, v.88-90, p. 1-18, 1992.
- 78 MAURICE, D.; COURTNEY, T.H. Modeling of Mechanical Alloying: Part 1. Deformation, Coalescence and Fragmentation Mechanisms. *Metallurgical and Materials Transactions*, v. 25A, p.147-158, jan, 1994.
- 79 KOBAYASHI, K. Formation of Coating Film on Milling Balls for Mechanical Alloying. *Materials Transactions, JIM*, v.36, n° 2, p.134-137, 1995.
- 80 HUANG, J.Y.; WU, Y.K.; YE, H.Q. Ball Milling of Ductile Materials. *Materials Science and Engineering*, v.A199, p.165-172, 1995.
- 81 DAVIS, R.M.; McDERMOTT, B.; KOCH, C.C. Mechanical Alloying of Brittle Materials. *Metallurgical Transactions*, v. 19A, p.2867-2874, dec, 1988.
- 82 DAVIS, R.M.; KOCH, C.C. Mechanical Alloying of Brittle Components: Silicon and Germanium. *Scripta Metallurgica*, v.21, p.305-310, 1987.
- 83 FOGAGNOLO, J.B.; VELASCO, F.; ROBERT, M.H.; TORRALBA, J.M. Effect of Mechanical Alloying on the Morphology, Microstructure and Properties of Aluminium Matrix Composite Powders. *Materials Science and Engineering*, v. A342, p.131-143, 2003.

-
- 84 LIU, L.; PADELLA, F.; GUO, W.; MAGINI, M. Solid State Reactions Induced By Mechanical Alloying in Metal-Silicon (Metal=Mo,Nb) Systems. *Acta Metallurgica et Materialia*, vol.43, n°10, p. 3755-3761, 1995.
- 85 ZHANG, D.L. The Sequence of Phase Formation During Mechanical Alloying of Chromium and Silicon Powders. *Journal of Materials Science*, v.31, p.895-899, 1996.
- 86 HWANG, Y.; LEE, J.K. Preparation of TiB₂ Powders by Mechanical Alloying. *Materials Letters*, v.54, p-1-7, 2002.
- 87 LI, J., LI, F.; HU, K.; ZHOU, Y. TiB₂ / TiC Nanocomposite Powder Fabricated Via High Energy Ball Milling. *Journal of European Ceramic Society*, v.21, p.2829-2833, 2001.
- 88 FROES, F.H.; SURYANARAYANA, C.; RUSSEL, K.; LI, C.G. Synthesis of Intermetallics by Mechanical Alloying. *Materials Science and Engineering*, v. A192/193, p.612-623, 1995.
- 89 MATTEAZZI, P.; LE CAËR, G. Mechanochemical Reduction of Hematite by Room Temperature Ball Milling. *Hiperfine Interactions*. v.68, p.177-180, 1991.
- 90 TOKUMITSU, K.; NASU, T.; SUZUKI, K.; GREER, A. L. Desoxidation of Iron Oxide by Ball-Milling. *Materials Science Forum*, v. 269-272, p. 181-186, 1998.
- 91 MINGLIANG, M. Effect of Materials Characteristics on the Initiation of the Combustion Reactions Induced by Ball Milling. *Journal of Materials Processing and Technology*, 116, p. 124-127, 2001.
- 92 MATTEAZZI, P.; ALCALÀ, M. Mecanomaking of Fe/Al₂O₃ and FeCr/Al₂O₃ Nanocomposites Powders Fabrication. *Materials Science and Engineering*, v. A230, p.161-170, 1997.

-
- 93 WU, J.M. Nano-Sized Amorphous Alumina Particles Obtained by Ball Milling ZnO and Powder Mixture. *Materials Letters*, 48, p.324-330, 2001.
- 94 PALLONE, E.M.J.A.; HANAI, D.E.; TOMASI, R.; BOTTA F^o., W.J. Microstrutural Characterization and Sintering of Fine Powders Obtained by SHS Reaction During Milling. *Materials Science Forum*, v.269-272, p.289-294, 1998.
- 95 SCHAFFER, G.B.; McCORMICK, P.G. Combustion and Resultant Powder Temperatures During Mechanical Alloying. *Journal of Materials Science Letters*, v.9, p.1014-1016, 1990.
- 96 SCHAFFER, G.B.; McCORMICK, P.G. On the Kinetics of Mechanical Alloying. *Metallurgical Transactions A*, v. 23A, p.1285-1289, apr., 1992.
- 97 FORRESTER, J.S.; SCHAFFER, G.B. The Chemical Kinetics of Mechanical Alloying. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 26A, p. 725-730, mar., 1995.
- 98 SHERIF EL-ESKANDARANY, M. Synthesis of Nanocrystalline Titanium Carbide Alloy Powders by Mechanical Alloying. *Metallurgical and Materials Transactions*, v.27A, p.2374-2382, Aug., 1996.
- 99 HUANG, J.Y.; YE, L.L.; WU, Y.K.; YE, H.Q. Direct Evidence for Combustion Reaction on TiNi/TiC Composites Formation by Mechanical Alloying. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 26A, p.2755-2758, oct, 1995.
- 100 XINKUN, Z.; KUNYU, Z.; BAOCHANG, C.; QIUSHI, L.; ZHANG, X.; TIELI, C.; YUNSHENG, S. Synthesis of Nanocrystalline TiC Powder by Mechanical Alloying. *Materials Science and Engineering*, v.C 16, p.103-105, 2001.

-
- 101 CALKA, A.; KACZMAREK, W.A. The Effect of Milling Condition on the Formation of Nanostructures: Synthesis of Vanadium Carbides. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 26, p. 249-253, 1992.
- 102 MATTEAZZI, P.; LE CAËR, G.; MOCELLIN, A. Synthesis of Nanostructured Materials by Mechanical Alloying. *Ceramics International*, v.23, p.39-44, 1997.
- 103 SHAW, L.L.; YANG, Z.; REN, R. Synthesis of Nanostructured $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Composite Powders through High Energy Reaction Milling. *Materials Science and Engineering*, v. A244, p. 113-126, 1998.
- 104 YEN, B.K. X-Ray Diffraction Study of Mechanochemical Synthesis and Formation Mechanisms of Zirconium Carbides and Zirconium Silicides. *Journal of Alloys and Compounds*, v.268, p. 266-269, 1998.
- 105 MATTEAZZI, P.; MIANI, F.; LE CAËR, G. Kinetics of Cementite Mechanosynthesis. *Hiperfine Interactions*, v.68, p. 173-176, 1991.
- 106 WANG, G. M.; CAMPBELL, S. J.; CALKA, A.; KACZMAREK, W.A. Synthesis and Structural Evolution of Tungsten Carbide Prepared by Ball Milling. *Journal of Materials Science*, v.32, p.1461-1467, 1997.
- 107 ITSUKAICHI, T.; SHIGA, S.; MASUYAMA, K.; UMEMOTO, M.; OKANE, I. Consolidation of Mechanically Alloyed Al-Ni and Al-Ti Powders. *Materials Science Forum*, v. 88-90, p. 631-638, 1992.
- 108 ZHANG, D.L.; YING, D.Y. Formation of FCC Titanium during heating high energy ball milled Al-Ti Powders. *Materials Letters*, v.52, p. 329-333, 2002.

-
- 109 KYOUNG, I. M.; LEE, K.S. Development of Nanocrystalline Al-Ti Alloy Powders by Reactive Ball Milling. *Journal of Alloys and Compounds*, v.264, p.258-266, 1998.
- 110 PERDIÇÃO, M.N.R.V.; JORDÃO, J.A.R.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA F°, W.J. Phase Transformation in Nb-16%at.% Si Processed by High-Energy Ball Milling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.219, p.170-175, 1997.
- 111 DYMEK, S.; LORENT, A.; WRÓBEL, M.; DOLLAR, A. Mechanical Alloying and Microstruture of Nb-20% V-15%Al Alloy. *Materials Characterization*, v.47, p.375-381, 2001.
- 112 COELHO, R.E.; AMBRÓSIO F°, F. Produção de Liga Al-Fe-Nb por Mechanical Alloying. In: Anais do 53º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, MG, p.657-666, 1988.
- 113 RUGGERI, S.; LENAIN, C.; ROUÉ, L.; LIANG, G.; HUOT, J.; SCHULZ, R. Mecanically Driven Crystallization of Amorphous MgNi Alloy During Prolonged Milling: Aplications in Ni-Mh Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, v.339, p.195-201, 2002.
- 114 SUN, F.; FROES, F.H. Synthesis and Characterization of Mechanical-Alloyed Ti-xMG Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 340, p.220-225, 2002.
- 115 GAO, Z.; FULTZ,B. The Thermal Stability of Nanocrystalline Fe-Si-Nb Prepared by Mechanical Alloying. *Nanostructured Materials*, v. 2, p.231-240, 1993.
- 116 WANG, K.Y.; HE, A.Q.; WANG, J.T. Combustion Reaction of Ni₄₀Ti₆₀ during Mechanical Alloying in Oxygen Atmosphere. *Metallurgical Transactions A*, v. 24A, p. 225-227, jan., 1993.

-
- 117 TAKACS, L. Combustion Phenomena Induced by Ball Milling. *Materials Science Forum*, v.. 269-272, p. 513-522, 1998.
- 118 GRAS, C.; GAFFET, E.; BERNARD, F.; NIEPCE, J.C. Enhancement of Self-Sustaining Reaction by Mechanical Activation: Case of an Fe-Si System. *Materials Science Engineering*, v. A264, p. 94-107, 1999.
- 119 ORTHNER, H.R., TOMASI, R., BOTTA F°, W.J. Reaction Sintering of Titanium Silicide Prepared by High-Energy Milling. *Materials Science and Engineering*, v. A336, P. 202-208, 2002.
- 120 BOTTA F°, W. J.; TOMASI, R.; PALLONE, E. M. J. A.; YAVARI, A. R. Nanostructured Composites Obtained by Reactive Milling. *Scripta Materialia*, v. 44, p. 1735-1740, 2001.
- 121 PALLONE, E.M.J.A.; TOMASI, R.; BOTTA F°, W.J. Mechanically Induced Self-Sustaining Reactions in Ceramic and Ceramic-Metal Systems *Acta Microscopica*. v.8, p.91-92, Oct, 1999.
- 122 KUBASCHEWSKI, O.; EVANS, E. L.; ALCOCK, C. B. *Metallurgical Thermochemistry*, v.1, 4th ed., Oxford, New York, Toronto, Sydney, Pergamon Press, 1974.
- 123 MURRAY, J.L. Al-Cr (Aluminium-Chromium). In: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, v.1, p.138-140, 1992.
- 124 VENKATRAMAN, M.; NEUMANN, J.P. C-Cr (Carbon- Chromium). In: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, vol 1, p.837-838, 1992.
- 125 ANTONYSAMY, S.; ANANTHASIVAN, K.; KALIAPPAN, I.; CHANDRAMOULI, V.; VASUDEVA RAO, P.R.; MATHEWS, C.K.; JACOB,

K.T. Gibbs Energies of Formation of Chromium Carbides, *Metallurgical Transactions A*, v. 27A, p.1919-1924, jul., 1996.

126 CINTHO, O.M.; CAPOCCHI, J.D.T. Aspectos de Calibração e Utilização de um Equipamento de Análise Térmicas Diferencial. In: Anais do SULMAT 2002 – Congresso em Ciência dos Materiais do Mercosul, Joinville – SC, p.1142-1149, set., 2002.

127 WILLIAMSON, G.K.; HALL, W.H. X-ray Broadening from Filled Aluminium and Wolfram. *Acta Metallurgica*, v. 1, p. 22-31, jan, 1953.

128 WAGNER, C.N.J.; BOLDRICK, M.S. The Structure of Amorphous, and Nanocrystalline Metals and Alloys. *Materials Science and Engineering*, v. A133, p.26-32, 1991.

129 CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3rd ed., New Jersey, USA, Prentice Hall, p.664, 2001.

130 REN, R.; YANG, Z.; SHAW, L.L. Nanostrutured TiN Powder Prepared Via Integrated Mechanical and Thermal Activation. *Materials Science and Engineering*, v. A286, p. 65-71, 2000.

131 YANG, Z.; SHAW, L.L. Synthesis of Nanocrystalline SiC at Ambient Temperature Through High Energy Milling. *Nanostrutured Materials*, v. 7, n° 8, p. 873-886, 1996.

132 REN, R.; YANG, Z.; SHAW, L.L. Synthesis of Nanostrutured Chromium Nitrides Through Mechanical Ativaction Process. *Nanostrutured Materials*, v.11, n°1, p.25-35, 1999.

133 APD-Automated Powder Diffraction, version 3.6g, Philips Electronics, 1995.

-
- 134 WARNE, S.St.J. Thermal Analysis and Coal Assessment: An Overview with New Developments. *Thermochimica Acta*, v.272, p.1-9, 1996.
- 135 JIANG, W.; NADEAU, G.; ZAGHIB, K.; KINOSHITA, K. Thermal Analysis of the Oxidation of Natural Graphite – Effect of Particle Size. *Thermochimica Acta*, v.351, p.85-93, 2000.
- 136 White Martins – Gases Industriais Ltda. São Paulo. *Home Page* da Empresa. Disponível em: <http://www.whitemartins.com.br>. Acesso em: 4^{de} jun. 2003.
- 137 SHERIF EL-ESKANDARANY, M.; AOKI, K.; SUZUKI, K. Morphological and Calorimetric Studies on the Amorphization Process of Rod-Milled Al₅₀Zr₅₀ Alloys Powders. *Metallurgical Transactions A*, v. 23A, p.2131-2140, 1992.
- 138 ROCHMAN, N., KAWAMOTO, K.; SUEYOSHI, H.; NAKAMURA, Y.; NISHIDA, T. Effect of Milling Temperature and Additive Element on an Fe-C System Alloy Prepared by Mechanical Alloying. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 89-90, p. 367-372, 1999.
- 139 TOMASI, R.; RABELO, A. A.; CHINELATTO, A. S. A.; REIS, L.; BOTTA F^o; W. J. Characterization of High-Energy Milled Alumina Powders. *Cerâmica*, v. 44, n^o 1289, set-out, 1998.
- 140 CALKA, A.; WEXLER, D. A Evolution of Particle Size and geometry During Ball Milling. *Materials Science Forum*, v. 360-362, p. 301-310, 2001.
- 141 RAY, H.S.; SARANGI, B.; SARANGI, A. Kinetics of Aluminothermic Reduction of Cr₂O₃ : A Thermoanalytical Investigation. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, v.25, p.256-264, 1996.

-
- 142 CINTHO, O.M.; LAZZARRI, C.P.; CAPOCCHI, J.D.T. Estudo Termodinâmico da Redução do Óxido de Cromo. In: Anais do 57º Congresso Anual da ABM – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, p. 2463-2471, jul. 2002.
- 143 CINTHO, O.M.; LAZZARRI, C.P.; CAPOCCHI, J.D.T. Estudo Cinético da Redução do Óxido de Cromo. In: Anais do 57º Congresso Anual da ABM – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, p. 2472-2480, jul. 2002.
- 144 CHANG, M.; De JONGHE, L.C. Whisker Growth in Reduction of Oxides, *Metallurgical Transactions B*, v. 15B, p.685-694, Dec. 1984.
- 145 NASCIMENTO Jr., R.C. Uma Análise Microestrutural Sobre Pelotas Auto-Redutoras. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- 146 NASCIMENTO, R.C.; MOURÃO, M.B.; CAPOCCHI, J.D.T. Microstructures of Self-Reducing Pellets Bearing Iron Ore and Carbon. *ISIJ – International*, v. 37, nº 11, p.1050-1056, 1997.
- 147 NASCIMENTO, R.C.; MOURÃO, M.B.; CAPOCCHI, J.D.T. Kinetics and Catastrophic Swelling During Reduction of Iron Ore in Carbon Bearing Pellets. *Ironmaking and Steelmaking*, v.26, nº3, p. 182-186, 1999.
- 148 NASCIMENTO, R.C.; MOURÃO, M.B.; CAPOCCHI, J.D.T. Reduction-Swelling Behavior of Pellets Bearing Iron Ore And Charcoal. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 37, nº 5, p.441-448, 1998.
- 149 NICOLE, R.; RIST, A. The Mechanism of Whisker Growth in the Reduction of Wüstite. *Metallurgical Transactions B*, v.10B, p.429-438, sept., 1979.

-
- 150 ONG, T. S.; YANG, H. Effect of Atmosphere on the Mechanical Milling of Natural Graphite. *Carbon*, v. 38, p. 2077-2085, 2000.
- 151 FROYEN, L.; DELAEY, L.; NIU, X. P.; LE BRUN, P.; PEYTOUR, C. Synthesizing Aluminum Alloys by Double Mechanical Milling. *JOM*, p.16-19, march, 1995.
- 152 HARRIS, A.M.; SCHAFFER, G.B.; PAGE, N.W. The Morphological Evolution of Hollow Shell During the Mechanical Milling of Ductile Materials. *Scripta Materialia*, v.34, n° 1, p.67-73, 1996.
- 153 SEO, W.S.; KOUMOTO, K. Stacking Fault and Growth Direction of β -SiC Whisker Synthesized by Carbothermal Reduction. *Engineering Materials*, v.159-160, p. 95-100, 1999.