

OBTENÇÃO DE PÓS NANOCRISTALINOS DE ALUMÍNIO PRODUZIDOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E CRIOGÊNIA: UMA REVISÃO¹

Vinícius Martins²
Kétner Bendo Demétrio³
Lírio Schaeffer⁴

Resumo

Pós nanocristalinos de Alumínio produzidos por moagem em um nível baixo de energia e temperatura criogênica foram investigados por microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de Varredura. O tamanho médio de grão obtido posterior a 8 horas de moagem de Alumínio foi de 26 nm. O desenvolvimento da nanoestrutura parece ser dominada pelo valor total das microestruturas gerado pelo processo de deformação. Dois tipos distintos de nanoestruturas foram identificadas: principalmente a dispersão aleatória de grãos equiaxiais com diâmetros típicos de 10-30 nm, e uma estrutura menos frequentemente observadas lamelar com uma gama de comprimento de 100-300 nm e uma largura média. A morfologia do nanoestruturas misturado na amostra criomoida mostra um grande número de limites de ângulo com grãos formados por um mecanismo de subdivisão dos grãos. Evidências microestruturais para a formação de nanoestruturas por mecanismo de recristalização também é discutida. O trabalho tem o objetivo de apresentar um a revisão sobre a metodologia de obtenção de pó nanocristalino por moagem criogênica.

Palavras-chave: Moagem criogênica; Metalurgia do pó; Liga de alumínio.

OBTAINING NANOCRYSTALLINE ALUMINIUM PRODUCED BY HIGH ENERGY AND CRIOMILLING: A REVIEW

Abstract

Nanocrystalline powders of aluminum produced by milling at a low level of energy and temperature were investigated by cryogenic transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. The average grain size obtained after 8 hours of grinding aluminum was 26 nm. The nanostructure of development appears to be dominated by the microstructure of the total generated during the deformation. Two distinct types of nanostructures were identified: mainly random dispersion of equiaxed grains with diameters typical of 10-30 nm and less frequently observed a lamellar structure with a length range of 100-300 nm and an average width. The morphology of the nanostructures in the mixed sample criomilling shows a large number of grain boundaries of the angle formed by a mechanism for subdivision of the grains. Microstructural evidence for the formation of nanostructures by recrystallization mechanism is also discussed. The paper aims to present a review of the methodology to obtain nanocrystalline powder by cryogenic milling.

Key words: Cryogenic milling; Powder metallurgy aluminum alloy.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Professor do Instituto Federal Sul-rio-grandense – IFSul – Campus Sapucaia do Sul Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM). Laboratório de Transformação Mecânica. (LdTM), Depto. de Metalurgia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. viniciushiper@yahoo.com.br

³ Doutora do Departamento em Engenharia de Materiais e tecnologia industrial, Universidade de Trento. Itália. Pós-Doutoranda PPGEM. LdTM. Depto. de Metalurgia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. Av: Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil ketnerbd@gmail.com

⁴ Prof. Dr. -Ing. Coordenador. LdTM, Depto. de Metalurgia, PPGEM, UFRGS. Av: Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil. schaeffer@ufrgs.br

1 INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio são caracterizados por um baixo peso específico, sendo muito interessante para aplicações estruturais. As propriedades mecânicas são mais baixas do que as dos aços, de modo que vale investigar a possibilidade de obter um aumento por meio do refino estrutural (ou nano-estrutura ou ultra-finos) para estender suas aplicações em vários campos. Metais e ligas nanocristalinas podem ser produzidas por meio de alta energia de pós e sua consolidação por meio de técnicas de sinterização caracterizada por uma baixa carga térmica, a fim de minimizar o crescimento do grão. Esta é uma abordagem alternativa a outros métodos com base em deformação plástica, com a vantagem de obtenção de peças acabada. Mesmo no caso da peça obtida, não seja com a geometria final e sim uma peça pré acabada produzida por metalurgia do pó. Neste caso, a metalurgia do pó é utilizada para produzir peças com pré-formas, isto é, com geometria mais perto da final do que uma que atingível por outras tecnologias, reduzindo custos de produção e consumo de matéria prima (1).

Conhecido por nanoestrutura ($d < 100$ nm), as ligas de Alumínio podem ser obtidos pela técnica de moagem de alta energia (2). Durante a moagem, o tamanho do grão é determinada pelo equilíbrio entre a recuperação e formação de defeitos, devido à deformação plástica pesada (3). Materiais cúbicos face centrada (CFC), como o Alumínio e suas ligas são difíceis de reduzir por moagem mecânica, sendo o oposto, que ocorre com o material de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e estrutura hexagonais compactos devido ao acúmulo de defeitos e relativa dificuldade de recuperação cinética (4) (5).

Materiais nanocristalinos oferecem uma oportunidade única para obter as propriedades que são de outro modo inatingível com os materiais de equilíbrio. As técnicas de síntese que têm sido utilizados para produzir estes materiais incluem a condensação de gás inerte (6), deformação plástica severa (DPS) (7) cristalização de fases amorfas (8), moagem de alta energia com esferas também chamada de *Mechanical alloying* (9), micro-ondas (10), sinterização a plasma (11) e assim por diante. Entre estas técnicas, a *Mechanical alloying* deve receber mais atenção, pois é, o processo de moagem de alta energia que transforma pó elementar ou pós pré-ligados através da soldagem e fraturas sintetizando materiais metaestáveis com nanoestruturas controladas.

Neste trabalho foi analisado os procedimentos de obtenção de pós nanocristalinos por moagem de alta energia.

Como descrito por Luton et al. (12), os primeiros experimentos de moagem criogênica, num esforço para reduzir o tamanho e espaçamento das partículas. Foi utilizado um moinho atritor de alta energia, que foi modificado para permitir o fluxo contínuo de nitrogênio líquido para dentro do moinho. O ambiente de moagem foi uma lama circula consistindo das esferas de moagem, pó e o nitrogênio líquido. Termopares foram utilizados para monitorizar a temperatura do moinho e o nível do nitrogênio líquido. As primeiras cargas em pó descritos foram utilizando Alumínio com pureza 99,5%, combinados com 3%, 7% e 15% de 50 nm partículas de alumina (12). Logo depois, os resultados para moagem criogênica para intermetálicos (Ni-Al) foram relatados, que indicou alta temperatura em relação ao desempenho mecânico dos compósitos de NiAl e do mesmo material processados por outros métodos (13). A microestrutura e as propriedades mecânica foram relatadas extensivamente durante a década de 1990, com foco em fluência entre 750 e 1150°C, (14 , 15).

2 METODOLOGIA

2.1 Preparação de Pós Nanocristalinos

A micrografia dos pós do Alumínio (a) atomizado e os pós moído em criogenia durante 12 h (b) são mostrados na Figura 1. O produto de moagem de alta energia criogênica (cryomilling) obteve forma heterogênea. Os pós atomizados possuem esferas equiaxiais uniformes com superfícies lisas. Durante moagem criogênica, os pós foram fraturados consideravelmente, e soldados formando partículas irregulares como flocos com microestruturas tendo uma distribuição de tamanho, que vão desde 200 até 20 μ m. A superfície do pó também se torna áspero com um aumento no tempo moagem de alta energia criogênica (16).

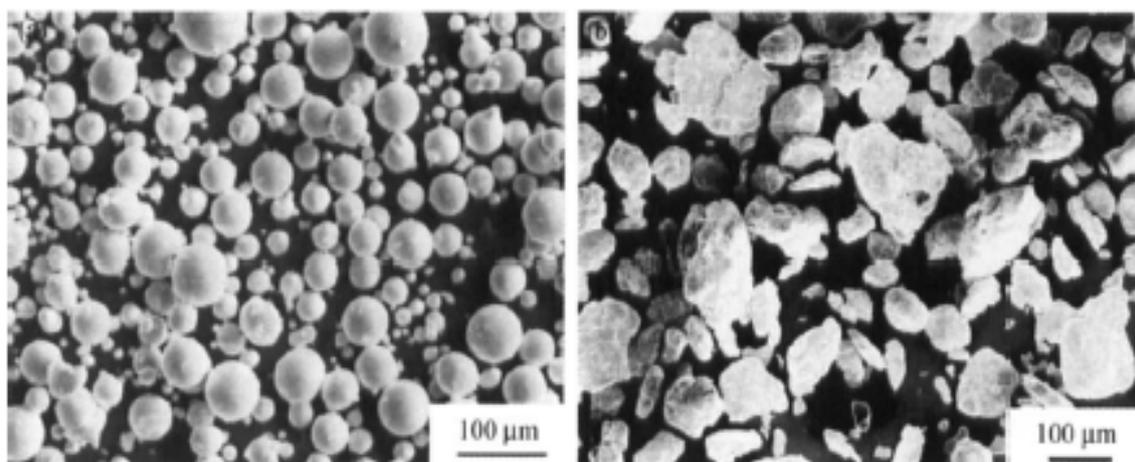


Figura 1: Micrografias de pós de Al: (a) atomizada, (b) *cryomilled* durante 12 h (16).

Pós nanocristalinos foram produzidos utilizando alta energia de atrito mecânico a uma temperatura criogênica (cryomilling) em uma câmara de moagem de aço inoxidável e esferas do mesmo material com um diâmetro de 6,4 mm. Utilizando uma razão de carga de 36:1, com o ácido esteárico adicionado com 0,25% do o peso de pó para moderar o processo de soldagem a frio. A razão de esfera/pó é 4:1 (baixa energia) e 36:1 (alta energia) em tempos diferentes, a fim de investigar a influência da energia de moagem sobre a estrutura e sobre a estabilidade térmica dos pós moídos (17). O moinho deve trabalhar entre 180 e 300 rpm durante 8 e 30h, e mantido a uma temperatura -180°C usando nitrogênio líquido, submergindo o pó e as esferas. O tempo de moagem depende do material e de sua estrutura.

Os pós com 12h de moagem foram prensadas em vácuo a quente sob 255 MPa a 550 ° C e foram realizada isotermicamente durante 0,5 h(16). A Figura 2 apresenta uma representação esquemática e um exemplo de moinho criogênico de alta energia.

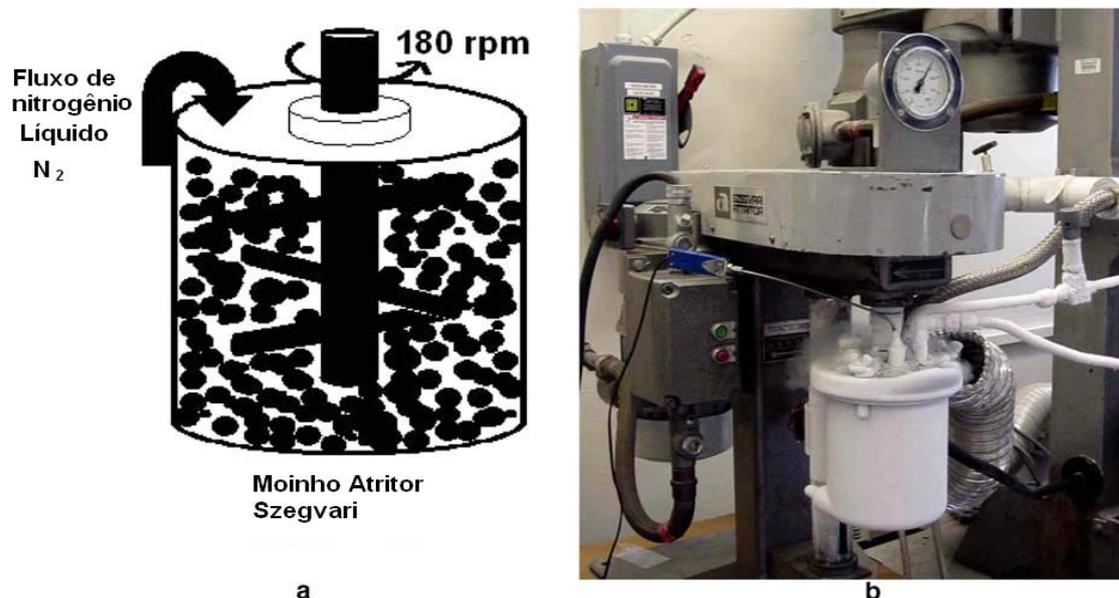


Figura 2: Moagem criogênica: (a) Desenho esquemático (b) Moinho criogênico (19).

2.2 Evolução Estrutural de Materiais Obtidos por Moagem Criogênica

Os mecanismos de obtenção da nanoestrutura têm sido investigados mais extensivamente nos últimos anos devido ao interesse de entendê-los. Uma básica descrição empírica do desenvolvimento de nanoestruturas durante a moagem mecânica foi apresentado por Fecht. Este foi um processo de três fases de refinamento de grão, começando com a localização de deformação em bandas de cisalhamento com deslocamento de alta densidade, que é seguido por aniquilação e recombinação de luxações, formando escala nanométrica sub-grãos. Esta estrutura de sub-grão se estende por toda a amostra durante a moagem contínua. A fase final é a transformação de estrutura de contorno sub-grão aleatoriamente orientadas em contornos de grãos angulares (18). A Figura 3 exibe a representação esquemática do mecanismo de refinamento de grão durante a moagem em função do tempo.

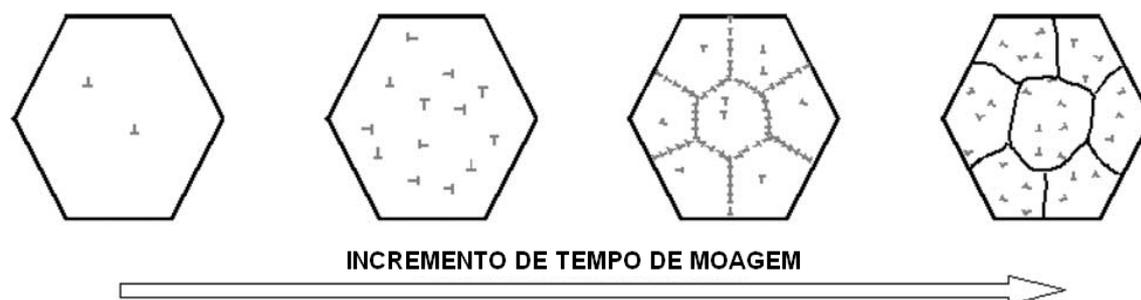


Figura 3: Mecanismo de refinamento de grão durante a moagem (19).

A interpolação de relação entre o desenvolvimento de dimensões de grão nanocrystalinas e as alterações concomitantes na morfologia das partículas de pó foi recentemente sugerido. Neste modelo, baseado na evidência experimental para uma liga eutetóide cryomilled Zn-22Al, o achatamento das partículas de pó a partir de sua forma original esférica foi acompanhada por uma densidade crescente do deslocamento pré-móido estrutura de granulação grossa.

Estas partículas foram fragmentadas achatados com aumentando o tempo de moagem, tal como os processos microscópicos de sub fronteira-formação ter lugar.

Soldadura a frio das partículas em aproximadamente equiaxial, mas não esférica aglomerados correspondeu a ângulos de grãos crescentes de limites entre subgrãos ea formação de grãos orientados aleatoriamente nanoescala (20).

A intensidade de defeitos aumenta resultando no aumento de microtensões. Deve notar-se que a taxa de acumulação de microtensão diminui quando o grão sofre um refinamento. Este comportamento indica que o deslocamentos tendem a reorganizar a energia. Este arranjo dos deslocamentos pode ser associada com a formação de paredes de deslocamento sub-limites resultando na redução do tamanho da rede cristalina (21). A Figura 4 mostra o tamanho do grão e micro deformação em função do tempo de moagem da liga Alumínio 2024 (22).

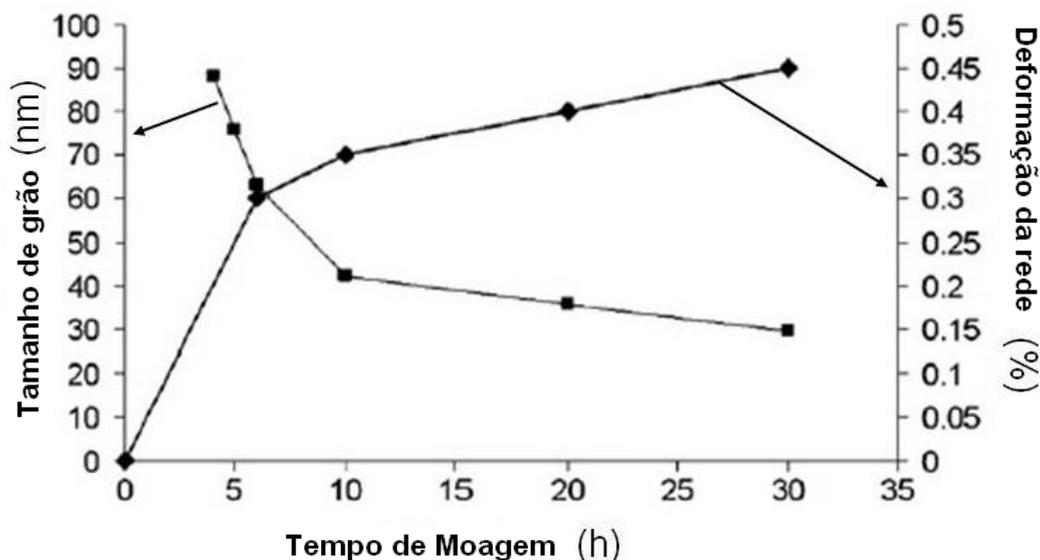


Figura 4: Tamanho do grão X micro deformação X tempo de moagem da liga Al 2024(19).

Após moagem os pós foram removidos da câmara de moagem do moinho de atrito e foram imediatamente colocados sob vácuo para remover qualquer nitrogênio líquido residual. Posteriormente, os pós foram armazenados em um caixa selada com luvas para manipulação (glove-box) com atmosfera de argônio, em uma sala com temperatura controlada para evitar contaminação. Os pós moídos foram desgaseificados a 250°C e 350°C durante 20 h num Forno tubular em alto vácuo (10^{-5} mbar) (23).

Análise com peneira foi realizada para medir a distribuição de tamanho de partícula de com o pó atomizado e moído. O peneiramento foi realizado separadamente para cada malha (<25, 25 - 45, 45 - 90, 90-120 e> 120 mm) de acordo com a norma ASTM B214 (23-24).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da liga Al-5at.% Ti exibiram os tamanhos de grão médio de pós moído com baixa temperatura e à temperatura ambiente com partículas de 16 nm e 21 nm, respectivamente. Estes resultados estão em boa concordância com as imagens determinadas pelo microscópio eletrônico de transmissão (MET) conforme mostra a Figura 5. Pode-se observar partículas menores que 50nm tanto na Figura 5^a e 5b (25).

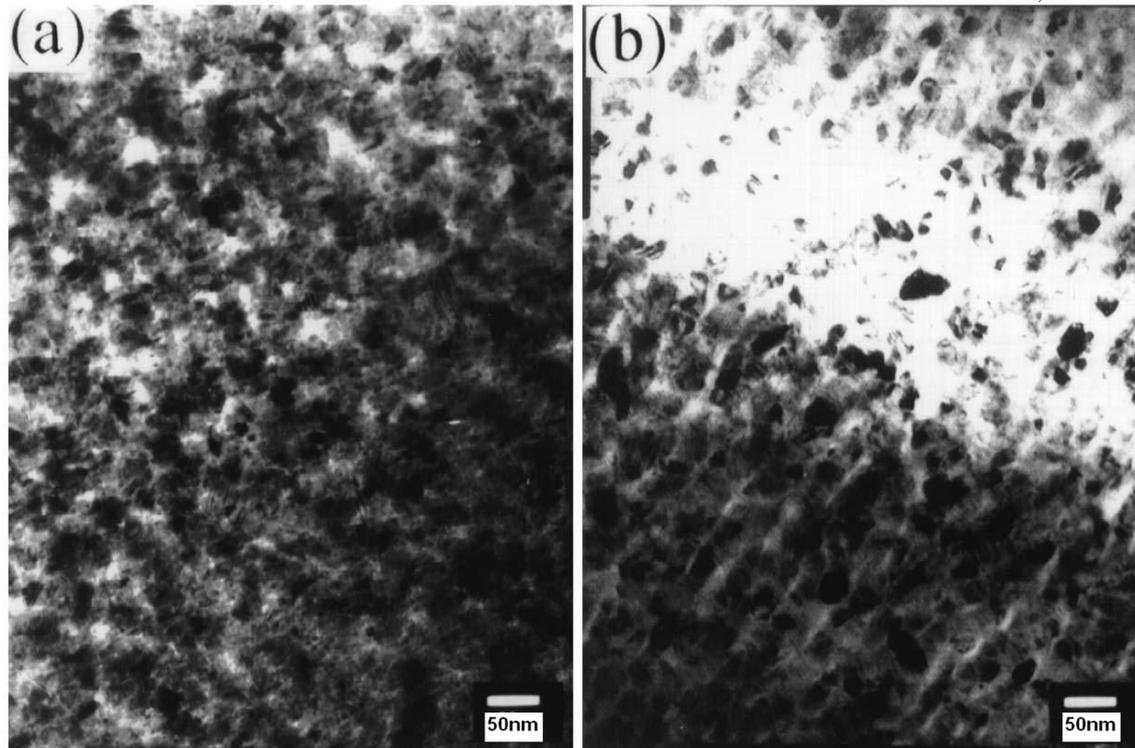


Figura 5: Micrografias de moagem (a) temperatura ambiente e (b) criogênica durante 60 h (25).

A micrografia do microscópio eletrônico de transmissão (MET) de alta resolução do pó sintetizado que aparece na Figura 6. A área mostrada nesta figura pode ser dividida em duas regiões. Uma região indicados como A para representar a estrutura nanocristalina pelo arranjo perfeito atômico e o seu tamanho de grão era de cerca de 15 nm. A outra região marcada com B foi considerado como uma fase amorfa não mostrando nenhuma estrutura definida (25).

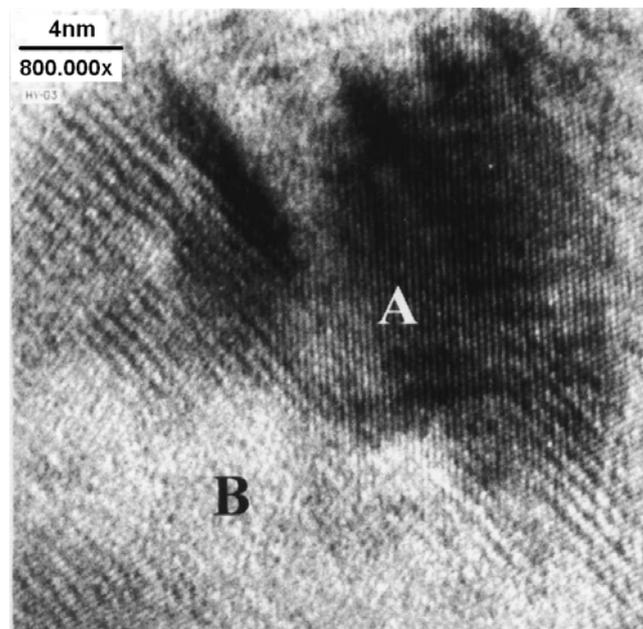


Figura 6: Micrografia de Al-5at.% Ti pó moido criogênicamente durante 60 h (25).

Os pós são mostrados na Figura 7 (a) e (b), com cerca de 20 nm. Assim, pensa-se que os pós obtidos por moagem criogênica são policristalino com um

tamanho cristalino muito menor do que o tamanho de pó do moído a temperatura ambiente (25).

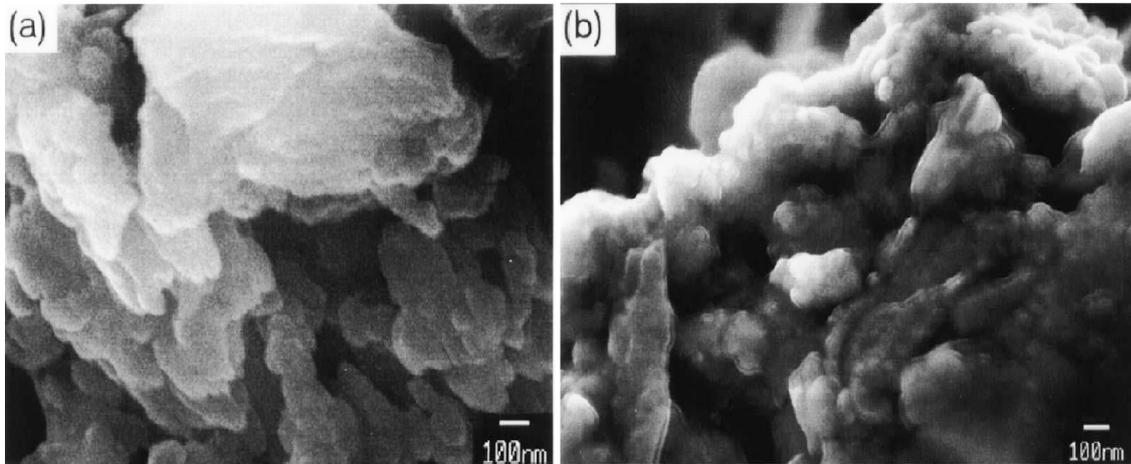


Figura 7: Micrografias de moagem (a) temperatura ambiente e (b) criogênica durante 60 h (25).

A Figura 8 mostra as densidades relativas de pó compactos por moagem criogênica em função do tempo e da temperatura diferentes sob pressões de 300 MPa e 500 MPa. O resultado mostra que a taxa de compressão foi aumentada pela temperatura e pressão (25).

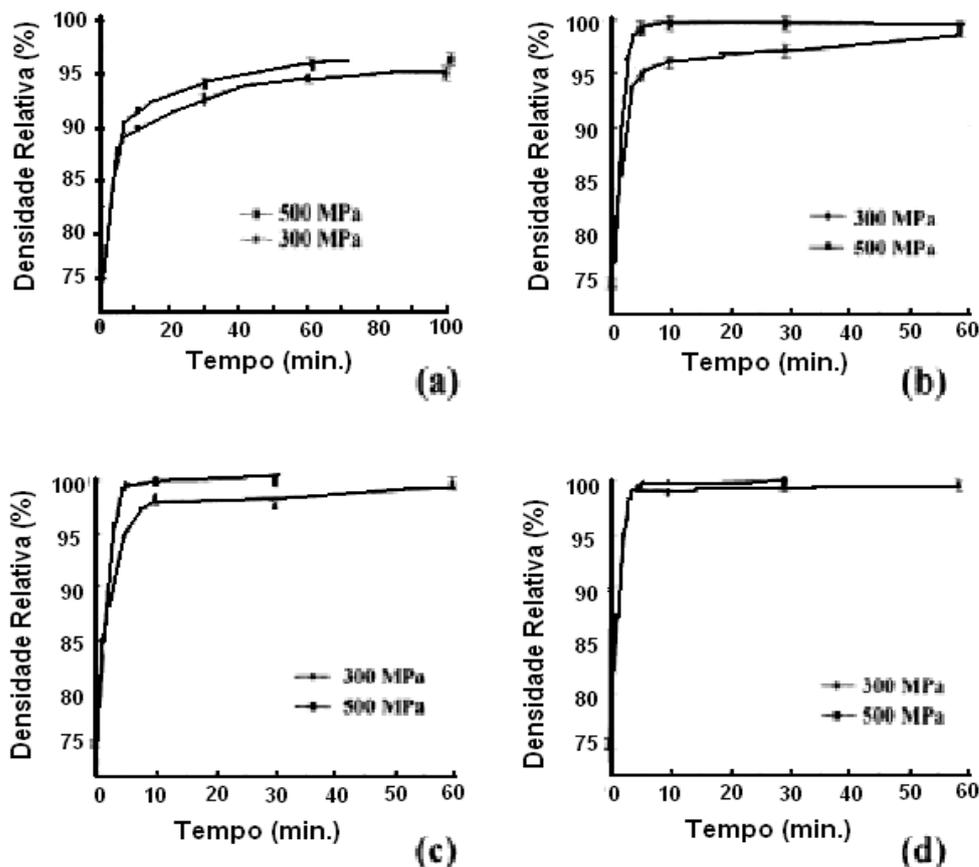


Figura 8: Variação da densidade relativa de amostras: (a) 360°C (b) 390°C (c) 420°C (d) 450°C.

As observações do MET (Microscópio eletrônico de transmissão) da liga Al-7.6 at% Mg mostraram que a estrutura de pós moídos não foi homogênea. As

Figuras 9 (a) - (c) mostram dois tipos de microestruturas representativas . A característica mais comum é uma distribuição de grãos equiaxiais como exibe a Figura 9 (b). O diâmetro dos grãos equiaxiais é de cerca de 10-30 nm. Grãos alongados com um comprimento variando 100-200 nm e uma largura de cerca de 30 nm, foram também encontrado, embora com menor frequência conforme mostra a Figura 9 (a). O tamanho de grão nas regiões equiaxiais obtidos significa que o método de intersecção linear é de aproximadamente 25nm. Além disso, a difração de elétrons da área padrão selecionada (SAD), como mostrado na Figura 9 (d), indica uma solução sólida (26).

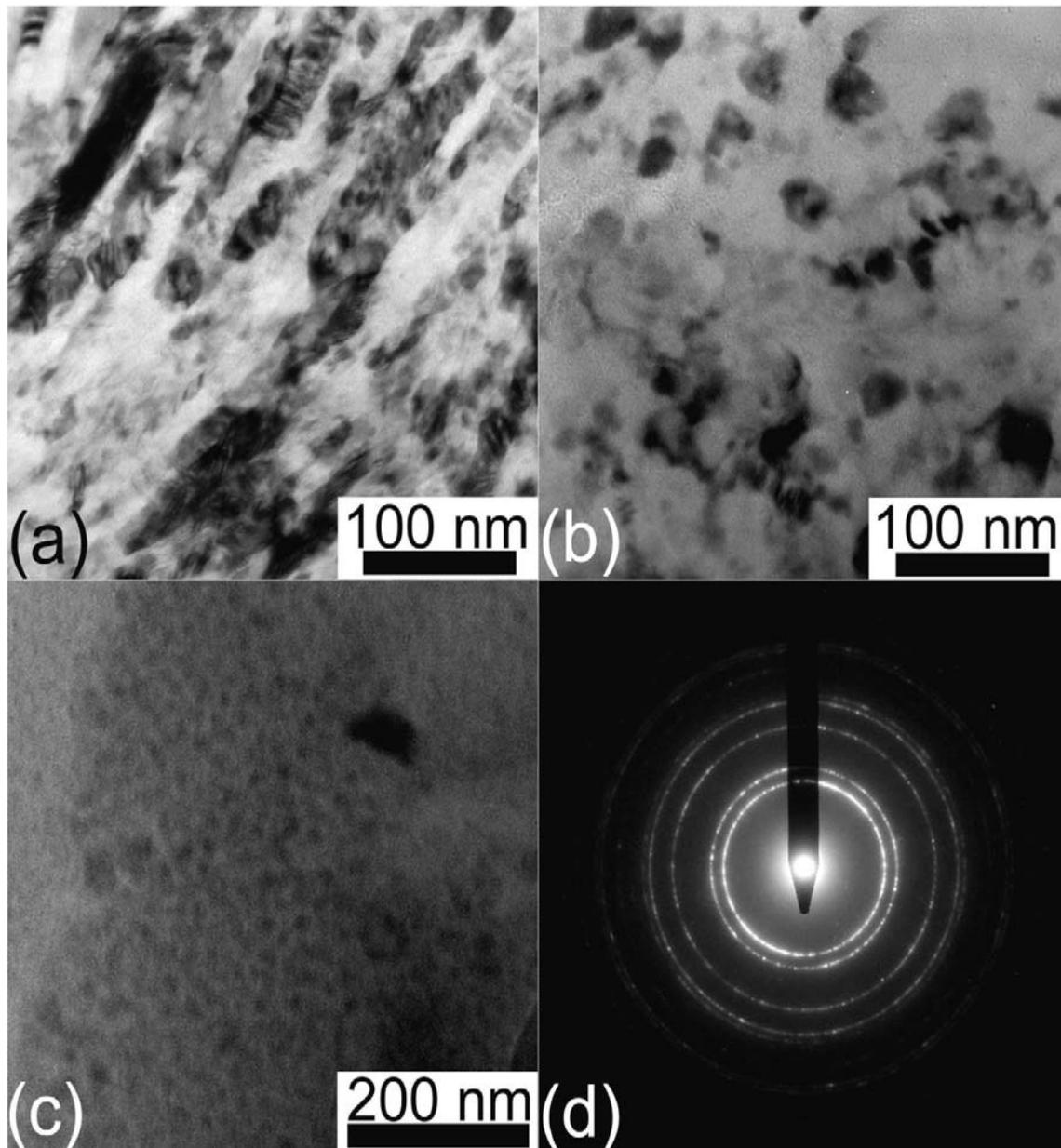


Figura 9: Variação da densidade relativa de amostras: (a) 360°C (b) 390°C (c) 420°C (d) 450°C.

4 CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou que a moagem criogênica é uma rota econômica e tecnicamente viável para a fabricação de pós nanométricos, independente das propriedades físicas e mecânicas dos materiais a serem moídos. Observa-se que a

eficiência da criogenia na moagem permite a transformação de materiais dúcteis e frágil em pós, que serviram de matéria prima para a metalurgia do pó.

REFERÊNCIAS

- 1 Witkin, D.B.; Lavernia, E.J. 2006, Progress in Materials Science, Vol. 51, pp. 1-60.
- 2 M.Lewandowska, K.J.Kurzydowski. 2005, Materials Characterization, Vol. 55, pp. 395-401.
- 3 J.Eckert, J.C.Holzer, C.E.Krill, III, and W.L.Johnson. 1982, Journal of Materials Research, Vol. 7, pp. 1980-1983.
- 4 C.C.Koch. 1993, Nanostructured Materials, Vol. 2, pp. 109-129.
- 5 J.H.Choi, K.I.Moon, J.K.Kim, Y.M.Oh, J.H.Suh, S.J.Kim. 2001, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 315, pp. 178-186.
- 6 H. Gleiter, Nanocrystalline materials, Prog. Mater. Sci., 33(1989), p.223.
- 7 D. Jia, K.T. Ramesh, and E. Ma, Failure mode and dynamic behavior of nanophase iron under compression, Scripta Mater., 42(2000), No.1, p.73.
- 8 A. Inoune, Y. Kawamura, H.M. Kimura, et ul., Nanocrystalline Al-based bulk alloys with high strength above 1000 MPa, Mater. Sci. Forum, 360-362(2001), p.129.
- 9 R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev, et ul., Plastic deformation of alloys with submicron-grained structure, Mater. Sci. Eng. A, 137(1991), No.15, p.35.
- 10 K. Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties, Mater. Sci. Eng. R, 16(1996), No.4, p.161.
- 11 L.F. Li, Z.J. Chen, and Y.Y. Li, The fabrication of Fe-C nanometer materials, Chinese J. Materials Research (in Chinese), 13(1999), No.2, p.201.
- 12 Luton MJ, Jayanth CS, Disko MM, Matras S, Vallone J. Mater Res Soc SympProc 1989;132:79.
- 13 Whittenberger JD, Arzt E, Luton MJ. J Mater Res 1990;5:271.
- 14 Aikin BJM, Dickerson RM, Jayne DT, Farmer S, Whittenberger JD. Scripta Metall Mater 1994;30:119.
- 15 Whittenberger JD, Grahle P, Behr R, Arzt E, Hebsur MG. Mater Sci Eng A 2000;291:73.
- 16 Cheng, J.; Cui, H.; Chen, H.; Yang, B.; Fan, J. and Zhang, J. Bulk nanocrystalline Al prepared by cryomilling Journal of University of Science and Technology Beijing Volume 14, Number 6, December 2007, Page 523
- 17 Lee, Z.; Witkin, D.B.; Radmilovic, V. Lavernia, E.J.; e Nutt, S.R. Bimodal microstructure and deformation of cryomilled bulk nanocrystalline Al-7.5Mg alloy. Materials Science and Engineering A 410-411 (2005) 462-467
- 18 (18)Fecht H-J. Nanostruct Mater 1995;6:33.
- 19 Witkin, D.B.; Lavernia, E.J. Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling Progress in Materials Science 51 (2006) 1-60 Elsevier.
- 20 Xun, Y; Lavernia, E.J.; Mohamed, F.A.. Metall Mater Trans A 2004;35:573.
- 21 I.Lonardelli. PhD Thesis. Abril 2010. pp. 1-111.
- 22 M.Jafari, M.H.Enayati, M.H.Abbasi, F.Karimzadeh. 2009, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 478, pp. 260-264.
- 23 Demétrio, K. B. PhD Thesis. Universidade de Trento Abril 2011. pp. 1-135.
- 24 ASTM B 214-07. Método de Teste Padrão para análise granulométrica de Pós metálicos.
- 25 Choi, J. H.; Moon, K.; Kim, J. K.; Oh, Y. M.; Suh, J. H.; KIM, S. J. Consolidation behavior of nanocrystalline Al-5at.%Ti alloys synthesized by cryogenic milling Journal of Alloys and Compounds 315 (2001) 178-186.
- 26 Zhou, F.; Liao, X.Z.; Zhu, Y.T.; Dallek, S.; Lavernia, E.J. Microstructural evolution during recovery and recrystallization of a nanocrystalline Al-Mg alloy prepared by cryogenic ball milling. Acta Materialia 51 (2003) 2777-2791