

# AVALIAÇÃO DA COMPRESSIBILIDADE DE MISTURAS DE PÓS DE NÍOBIO E ALUMÍNIO ATIVADAS MECANICAMENTE

M. Castagnet, R. B. Falcão, R. M. Leal Neto  
[mcastag@ipen.br](mailto:mcastag@ipen.br)  
IPEN-CNEN/SP

## RESUMO

*Avaliou-se a compressibilidade de misturas de pós de Nb e Al, ativadas por moagem de alta energia. Foram variados o tempo de moagem e a quantidade de ácido esteárico, adicionado como agente controlador de processo (ACP). Os pós de partida e as misturas moídas foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios laser. As compactações foram feitas numa máquina universal de ensaios, em matriz cilíndrica de aço. Os dados obtidos foram comparados e correlacionados com as diferentes condições de moagem. Houve decréscimo da compressibilidade com o aumento do tempo de moagem e da quantidade de ACP. Uma nova equação de compactação foi ainda proposta, cujo ajuste aos dados deste trabalho foi superior aos verificados nas equações de modelos anteriormente publicados.*

*Palavras-chave: compressibilidade, equação de compactação, moagem, ativação mecânica*

## INTRODUÇÃO

A ativação mecânica por moagem de alta energia tem sido empregada há alguns anos como etapa do processo de síntese por combustão do trialumineto de nióbio,  $\text{NbAl}_3$  <sup>(1-3)</sup>. A compactação de misturas ativadas mecanicamente é uma etapa que antecede a síntese por combustão. Pós diferentemente ativados apresentam comportamento sob compactação também diferente. A identificação e a análise de tais diferenças fazem-se oportunas, pois poderão fornecer pistas para se antecipar ou explicar comportamentos da mistura durante as reações de síntese por combustão, ou no mínimo serão úteis como parâmetro de controle da ativação mecânica.

O objetivo principal deste trabalho é correlacionar algumas variáveis de ativação mecânica com alterações das curvas de compressibilidade de misturas de pós de Nb e Al, mediante embasamento fenomenológico. Adicionalmente, pretende-se verificar o ajuste dos dados de compressibilidade obtidos com cinco equações de compactação levantadas na literatura <sup>(4-8)</sup>.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O pó de alumínio utilizado (denominação Al) foi fornecido pela ALCOA do Brasil, obtido por atomização gasosa e com pureza de 99,7%. O pó de nióbio (denominação Nb) foi fornecido pela UNESP de Lorena e foi obtido por hidretação, moagem e desidretação. O pó utilizado neste trabalho foi classificado de forma a se aproveitar a fração passante pela peneira de malha 200 mesh e retida na peneira de malha de 325 mesh (-200# +325#).

Nas pesagens foi utilizada uma balança analítica. Os pós de alumínio e nióbio foram inicialmente pesados em proporção equivalente à razão atômica 3:1 (estequiometria do  $\text{NbAl}_3$ ). O agente controlador de processo (ACP), utilizado como inibidor da soldagem de partículas durante a moagem, foi o ácido esteárico, nas proporções de 1 e 2% em massa. As bolas para a moagem foram de aço Cr-V, em quantidade estabelecida pela razão bola/pó de 10:1. O carregamento, o descarregamento e a passivação dos pós deram-se no interior de uma caixa de luvas, sob atmosfera de argônio. A ativação mecânica ocorreu num moinho agitador do tipo SPEX (alta energia) por períodos de tempo de meia, uma e duas horas. As amostras foram identificadas de acordo com um padrão de nomenclatura (exemplo: **NbAl 1h 1%** para a mistura dos pós de Nb e Al, ativada por 1h, com 1% de ACP).

A distribuição de tamanho de partícula dos pós de alumínio e de nióbio de partida e das misturas mecanoativadas foi determinada por difração a LASER. As misturas mecanoativadas foram caracterizadas também por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para a compactação foi utilizada uma máquina universal de ensaios, marca INSTRON, modelo 4400R, eletro-mecânica, controlada por software Series IX. O ferramental de compactação constituiu-se de punções e matriz de geometria cilíndrica, fabricados em aço-ferramenta. As paredes internas da matriz e nos punções foram lubrificadas com estearato de zinco em pó. A massa das amostras foi estipulada em 4 g. Adotou-se uma carga máxima de 6 toneladas-força (pressão de 400 Mpa). Para cada condição de carga foram realizados dois testes de compactação, sendo estipulada uma velocidade de deslocamento do travessão da máquina de 5 mm/min. O deslocamento referente às folgas e à deformação elástica do sistema foi determinado separadamente e subtraído do deslocamento correspondente na compactação dos pós nas mesmas cargas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

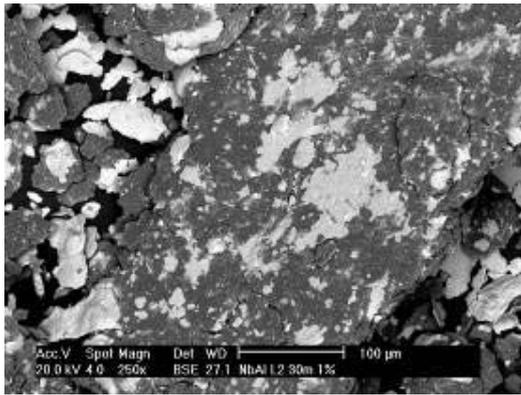
O tamanho médio de partícula dos pós de Al e de Nb de partida foram de 18,8  $\mu\text{m}$  e 42,9  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

### Ativação mecânica

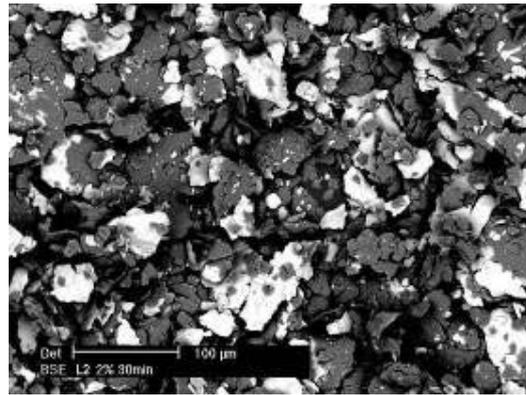
A alta ductilidade do pó de alumínio de partida é evidenciada na micrografia da mistura ativada por 0,5 h e com 1% de ACP (FIG 1A). Na mistura ativada com 1% de ACP, há agregados grandes (alguns maiores que 500  $\mu\text{m}$ , além do limite de detecção do analisador, o que prejudicou a determinação da distribuição granulométrica). O pó de Al tem tamanho médio de partícula inferior ao do Nb, o que confere uma maior área de superfície específica e, portanto, uma maior área de contato entre as partículas, favorecendo a soldagem. Há também boa quantidade de partículas soltas de Nb na mistura, devido ao pouco tempo de ativação. Aumentando-se a quantidade de ACP para 2% e mantendo-se o mesmo tempo de moagem (FIG. 1B), ocorre uma diminuição da fricção entre partículas na mistura, acarretando menor agregação que na situação anterior, sendo obtido um tamanho médio dos agregados de 33,0  $\mu\text{m}$ . Nesta mistura há uma grande quantidade de partículas de Nb soltas, comprovando que a ação mais acentuada do ACP dificulta a soldagem.

A mistura ativada mecanicamente por 1h e 1% (FIG. 1C), a exemplo da mesma mistura ativada por 0,5 h, apresentou alguns agregados grandes, sendo alguns maiores que 500  $\mu\text{m}$ , prejudicando novamente a análise de distribuição granulométrica. É possível notar uma melhora da homogeneidade dos agregados na mistura. Ao se aumentar a quantidade de ACP para 2% em massa (FIG. 1D), a fricção interpartículas diminui em relação à condição 1%, desfavorecendo a formação de agregados, agora com tamanho médio de 23,6  $\mu\text{m}$ . A nova quantidade de ACP reduziu bastante a soldagem entre partículas, sendo possível identificar ainda partículas de Al e Nb não agregadas.

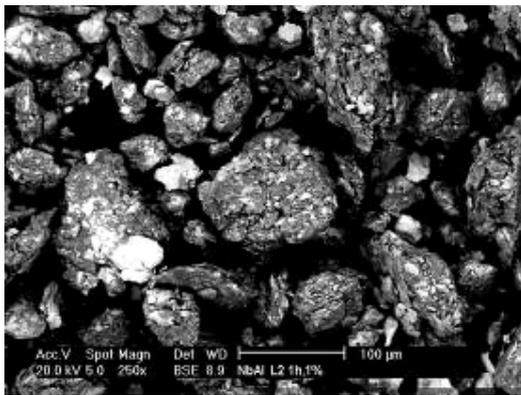
Com 2 horas de moagem e com 1% em massa de ACP (FIG. 1E), obteve-se uma maior homogeneização dos agregados, em virtude do maior tempo de ativação. O ciclo deformação-soldagem-fratura nesta condição provavelmente está mais próximo da estabilidade, de forma que os agregados formados são mais homogêneos, ocorrendo uma diminuição da soldagem por estarem mais encruados.



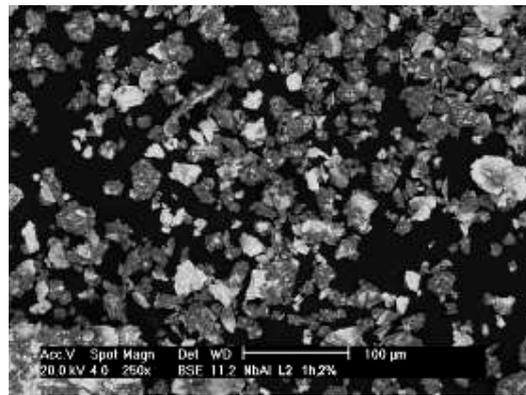
(A) NbAl 0,5h 1%



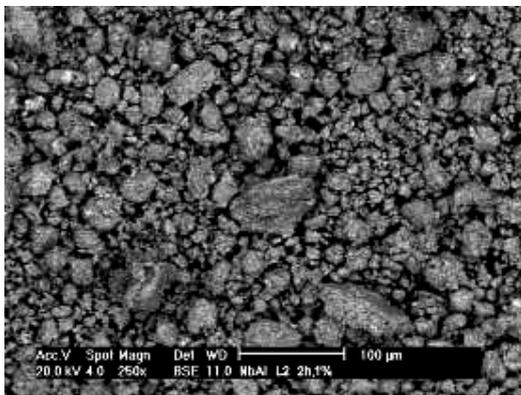
(B) NbAl 0,5h 2%



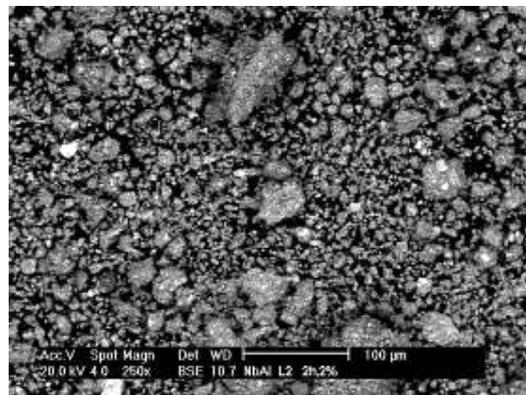
(C) NbAl 1h 1%



(D) NbAl 1h 2%



(E) NbAl 2h 1%



(F) NbAl 2h 2%

FIGURA 1 - Micrografias de varredura (imagem de elétrons retro-espalhados) dos agregados das misturas ativadas mecanicamente por 0,5 h (A) e (B); 1 h (C) e (D) e 2 h (E) e (F). A porcentagem em massa de ACP está indicada abaixo de cada figura. Todas as micrografias foram obtidas com a mesma magnificação. (regiões brancas e cinzas correspondem ao nióbio e ao alumínio, respectivamente).

Com o aumento da quantidade de ACP para 2% (fig.1F), destacam-se as partículas isoladas de Nb, indício do retardamento na formação de agregados.

### Curvas de compressibilidade

Para tempos de moagem de 0,5 h (FIG. 2A e 2B), verificou-se a maior densificação dentre todas as compactações, o que pode ser atribuído ao menor encruamento em relação às demais condições. No caso da mistura feita com 1% de ACP, têm-se, observando-se as micrografias, agregados grandes, elevado volume de espaços vazios e, portanto, alta densificação (densidade relativa máxima de 0,866). No caso da mistura com 2% a densidade relativa máxima de 0,864 indica que houve realmente pouco encruamento, embora com o aumento da quantidade de ACP tenha ocorrido uma diminuição do tamanho dos agregados em virtude da pouca soldagem.

Na amostra ativada por 1 h com 1% ACP (FIG. 2C), a diminuição na densidade relativa máxima (0,812) em relação à mesma mistura com tempo de 0,5 h é devida ao maior encruamento em função do maior tempo de ativação.

Aumentando-se a quantidade de ACP para 2% com o tempo de 1 h (FIG. 2D), nota-se primeiramente uma ligeira queda na compressibilidade da mistura. A densidade relativa cai para 0,786, queda associada ao menor tamanho das partículas/agregados (maior área de superfície, maior atrito entre as partículas).

Com o tempo de moagem de 2 h e 1% em massa de ACP observa-se, pelo gráfico da FIG. 4 E que a mistura atinge densidade relativa máxima de 0,727.

A melhor densificação da mistura com 2 horas de moagem e com 2% em massa de ACP (FIG. 2F) em relação à mistura moída com 1% de ACP pode ser atribuída à ação lubrificante do ácido esteárico. A acentuada queda na densificação das misturas com 2h em relação às condições iniciais é devida à continuidade dos mecanismos das condições anteriores.

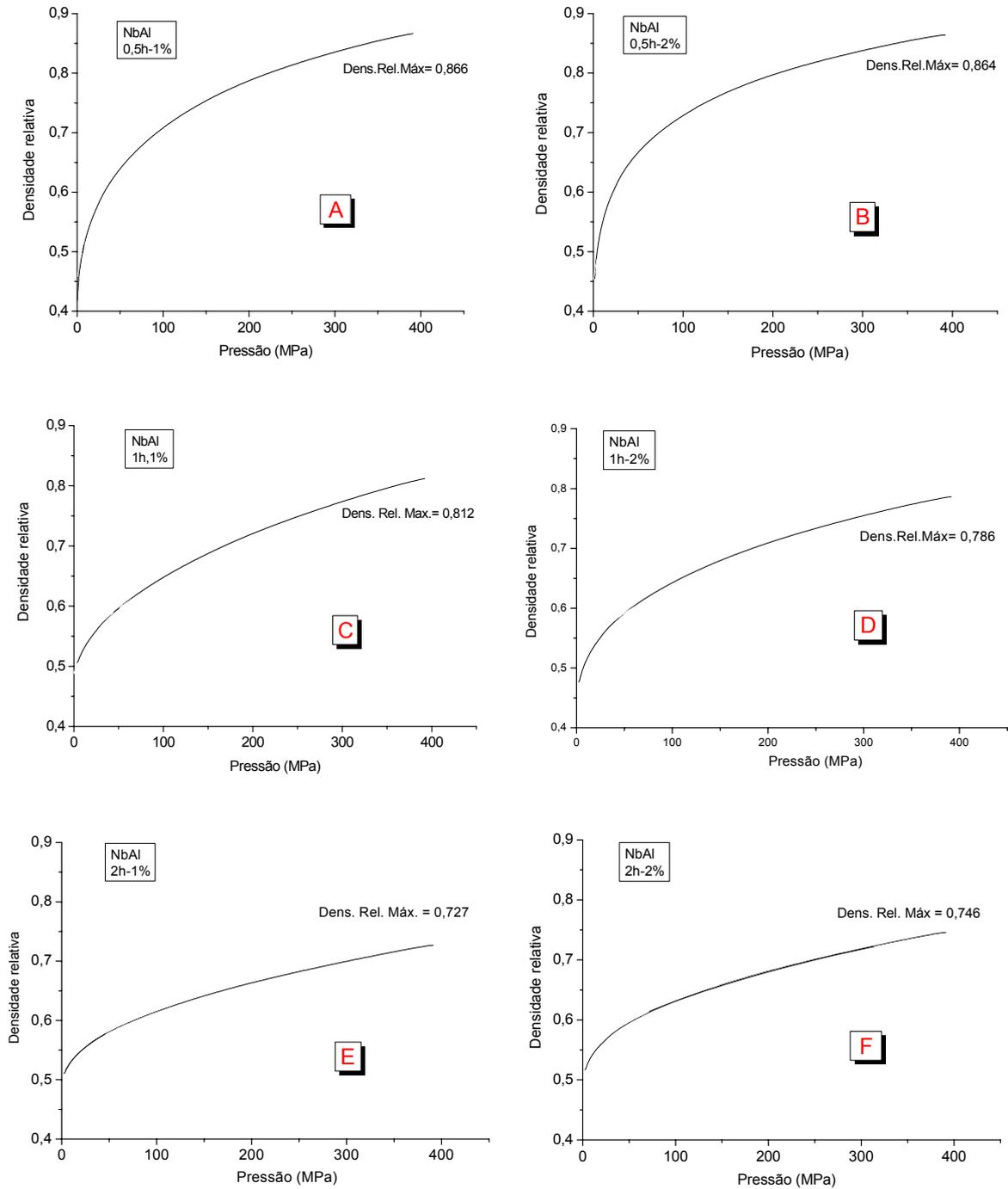


FIGURA 2 - Curvas de compressibilidade (densidade relativa x pressão) das amostras ativadas por: (A) 0,5 h - 1% de ACP; (B) 0,5 h - 2% de ACP; (C) 1 h - 1% de ACP (D) 1 h - 2% de ACP; (E) 2 h - 1% de ACP e (F) 2 h - 2% de ACP.

## Equações de compactação

As equações levantadas na literatura são apresentadas na TAB. 1. Todas elas podem ser descritas pela equação geral de uma reta. Para a equação de Kawakita & Lüdde<sup>(6)</sup>, é válida a eq.(A), em que  $A=1/a$  e  $B=1/ab$ . Para as demais, é válida a eq.(B), conforme abaixo:

$$f(P,V) = AP + B \dots\dots\dots(A)$$

$$f(D) = A f(P) + B \quad (B)$$

Na TAB. 1 também são apresentadas as expressões explícitas de  $f(P,V)$  e  $f(P)$  para a equação de Kawakita & Lüdde<sup>(6)</sup> e  $f(D)$  e  $f(P)$  para as demais equações. Nestas equações, o parâmetro **A** (coeficiente angular da reta) é identificado com a capacidade de deformação plástica do compactado (quanto maior **A**, maior é a deformação). O parâmetro **B** indica a densidade relativa do pó na menor pressão aplicada. Há uma imprecisão inerente ao parâmetro **B**, por causa do rearranjo do pó no interior da matriz no início da compactação. Entretanto, considerando-se que este rearranjo representa apenas uma pequena parte da densificação total, o parâmetro **B** dá uma boa aproximação da densidade aparente inicial.

TABELA 1 – Expressões de  $f(D)$  (ou  $f(P,V)$ ), para a eq. de Kawakita e Lüdde) e  $f(P)$  das equações de compactação encontradas na literatura.

Autores	Equação original	$f(D)$ ou $f(P,V)$	$f(P)$
Balshin <sup>(4)</sup>	$\frac{1}{D} = A \ln P + B$	$\frac{1}{D}$	$\ln P$
Heckel <sup>(5)</sup>	$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = AP + B$	$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right)$	$P$
Kawakita & Lüdde <sup>(6)</sup>	$\frac{P}{C} = \frac{P}{a} + \frac{1}{ab}$ com $C = \frac{V_0 - V}{V_0}$	$\frac{P}{\left(\frac{V_0 - V}{V_0}\right)}$	$P$
Ge <sup>(7)</sup>	$\log\left(\ln\frac{1}{(1-D)}\right) = A \log P + B$	$\log\left(\ln\frac{1}{(1-D)}\right)$	$\log P$
Panelli & Ambrozio Filho <sup>(8)</sup>	$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = A\sqrt{P} + B$	$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right)$	$\sqrt{P}$
Castagnet & Leal Neto *	$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = AP^{0,6} + B$	$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right)$	$P^{0,6}$

\* Nova equação que será apresentada nas páginas seguintes

Na TAB. 2 são apresentados os valores encontrados para os parâmetros **A** e **B** (equação da reta) e de **R** (coeficiente de ajuste linear) em função da aplicação de cada uma das equações de compactação levantadas na literatura aos dados deste trabalho. Nota-se que na maioria das equações os coeficientes de correlação linear (**R**) foram superiores a 0,98.

Com a equação de Balshin<sup>(1)</sup> foram obtidos valores elevados de **R**, assim como com a equação de Kawakita & Lüdde<sup>(6)</sup>, ficando a primeira entre 0,9991 e 0,9841 e a segunda entre 0,9991 e 0,9952.

A equação de Heckel<sup>(4)</sup> apresentaria todos os valores de **R** acima de 0,999, porém estes são obtidos para pressões superiores a 200 MPa (Heckel alega que é a partir dessa pressão que a equação tem precisão), o que significa que a metade dos dados da pressão de compactação utilizada neste trabalho é ignorada. Para efeito de comparação, considerou-se também as pressões abaixo de 200 MPa, como foi feito para todas as outras equações, e os valores de **R**, além de variarem muito, caem razoavelmente, ficando entre 0,9944 e 0,9607.

TABELA 2 – Coeficientes **A** e **B** das retas ajustadas aos dados segundo os modelos de compactação analisados neste trabalho. Os melhores coeficientes encontrados estão destacados em vermelho.

Mistura NbAl		Balshin <sup>(4)</sup>	Heckel <sup>(5)</sup>	Kawakita & Lüdde <sup>(6)</sup>	Ge <sup>(7)</sup>	Panelli & Ambrozio F <sup>o</sup> <sub>(8)</sub>	Castagnet & Leal Neto
0,5h 1%	<b>A</b>	-0,1890	0,0023	1,900	0,1484	0,0471	0,0254
	<b>B</b>	2,3050	0,7214	34,59	-0,2690	0,5622	0,6128
	<b>R</b>	<b>-0,9935</b>	<b>0,9783</b>	<b>0,9981</b>	<b>0,9538</b>	<b>0,9991</b>	<b>0,9996</b>
0,5h 2%	<b>A</b>	-0,1922	0,0037	2,0455	0,2144	0,0738	0,0399
	<b>B</b>	2,2680	0,7938	48,3386	-0,3017	0,5553	0,6340
	<b>R</b>	<b>-0,9991</b>	<b>0,9607</b>	<b>0,9991</b>	<b>0,9902</b>	<b>0,9991</b>	<b>0,9953</b>
1h 1%	<b>A</b>	-0,1762	0,0024	2,2632	0,1969	0,0529	0,0280
	<b>B</b>	2,3292	0,7670	143,1344	-0,3469	0,5474	0,6189
	<b>R</b>	<b>-0,9889</b>	<b>0,9944</b>	<b>0,9979</b>	<b>0,9638</b>	<b>0,9942</b>	<b>0,9980</b>
1h 2%	<b>A</b>	-0,1768	0,0023	2,462	0,1812	0,0485	0,0258
	<b>B</b>	2,3572	0,7442	194,61	-0,3297	0,5565	0,6177
	<b>R</b>	<b>-0,9950</b>	<b>0,9827</b>	<b>0,9971</b>	<b>0,9757</b>	<b>0,9992</b>	<b>0,9998</b>
2h 1%	<b>A</b>	-0,1279	0,0014	2,8127	0,1286	0,0316	0,0167
	<b>B</b>	2,1875	0,9796	276,0461	-0,2581	0,6419	0,6913
	<b>R</b>	<b>-0,9841</b>	<b>0,9866</b>	<b>0,9952</b>	<b>0,9657</b>	<b>0,9985</b>	<b>0,9998</b>
2h 2%	<b>A</b>	-0,1287	0,0016	2,7877	0,1348	0,0347	0,0183
	<b>B</b>	2,1530	0,8017	245,4897	-0,2515	0,6606	0,7063
	<b>R</b>	<b>-0,9871</b>	<b>0,9852</b>	<b>0,9958</b>	<b>0,9686</b>	<b>0,9988</b>	<b>0,9997</b>

Outra equação que tem variação elevada entre os valores de **R** é a de Ge<sup>(5)</sup>, com **R** máximo de 0,9902 e mínimo de 0,9538 (este último o mais baixo de todas as equações aplicadas neste trabalho).

Com a equação de Panelli e Ambrozio Filho<sup>(8)</sup> os valores de **R** ficaram entre 0,9992 e 0,9942, elevados portanto.

Apesar de alguns ótimos resultados fornecidos pelas equações da compactação avaliadas, investigou-se a possibilidade de se encontrar uma equação que se ajustasse ainda melhor aos dados deste trabalho. O raciocínio foi inspirado nas equações de Heckel<sup>(5)</sup> e Panelli & Ambrozio Filho<sup>(8)</sup>, que diferem apenas no expoente de *P*, ou seja, 1 na equação de Heckel e 0,5 na equação de Panelli & Ambrozio Filho. Por meio de tentativa e erro, procurou-se obter um coeficiente de correlação que melhor se ajustasse aos dados deste trabalho, com base na variação do expoente de *P*. O valor encontrado foi igual a 0,6, a partir do qual **R** em nenhum caso foi abaixo de 0,9953 e, na maioria dos casos, superior aos coeficientes de correlação de todas as outras equações. Esta equação (C) é a seguinte:

$$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = AP^{0,6} + B \quad (C)$$

Os resultados do ajuste para a nova equação estão apresentados na última coluna da TAB. 2 e nos gráficos da FIG. 3.

Comparando-se a aplicação dos modelos de compactação levantados na literatura mais a nova equação proposta às misturas deste trabalho entre si, verificou-se que esta última teve melhor ajuste em cinco das seis condições de ativação.

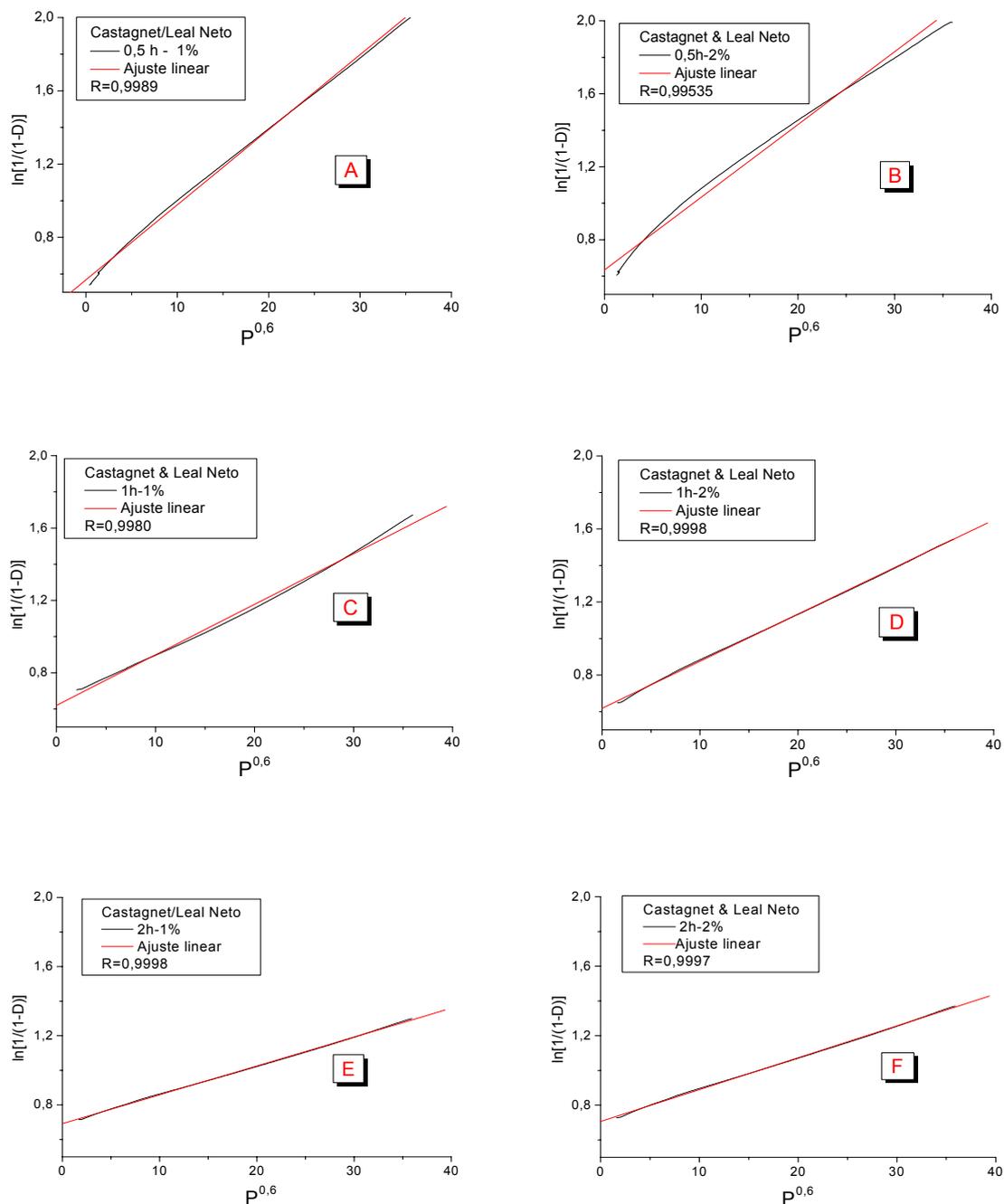


FIGURA 3 - Curvas de aplicação da nova equação de compactação aos dados das amostras deste trabalho: (A) 0,5 h - 1% de ACP; (B) 0,5 h - 2% de ACP; (C) 1 h - 1% de ACP (D) 1 h - 2% de ACP; (E) 2 h - 1% de ACP e (F) 2 h - 2% de ACP. Os coeficientes de correlação linear (R) estão indicados em cada gráfico.

## CONCLUSÕES

A ativação mecânica e, particularmente, o uso de ACP, exercem forte influência na compressibilidade das misturas Nb-Al aqui investigadas. A comparação da compressibilidade das amostras em função do tempo de moagem e da quantidade de ACP deve levar em conta o estágio de ativação mecânica e o tamanho das partículas/agregados. O aumento do tempo de moagem favorece a homogeneização das misturas ativadas mecanicamente, diminuindo a compressibilidade, provavelmente em razão do maior encruamento. O aumento da quantidade de ACP retarda ou desfavorece a formação de agregados, diminuindo seu tamanho e, conseqüentemente, a compressibilidade.

É necessário levar em conta a forma e o tamanho iniciais das partículas formadoras das misturas, uma vez que a quantidade de ACP atua com mecanismos específicos para estes fatores. Partículas maiores ou de forma regular têm menor área de superfície específica, fazendo com que o ACP atue com maior eficiência, desfavorecendo a soldagem e a formação de agregados. Partículas menores ou irregulares, com maior área de superfície, têm a eficiência da atuação do ACP reduzida e com isso há aumento da fricção inter-partículas, maior soldagem e a formação de agregados.

Foi proposta uma nova equação de compactação que se ajustou melhor à compactação das misturas de pós utilizadas neste trabalho, com coeficientes de correlação linear sempre superiores a 0,9953. Os resultados obtidos pela aplicação das diversas equações são específicos às condições das misturas de Nb-Al avaliadas neste trabalho. A nova equação proposta será testada posteriormente com pós de outros materiais para verificação de sua abrangência.

## AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à FAPESP pelo suporte financeiro (projeto 01/03961-4), ao Dr. Hugo Sandim (EEL-USP), pelo fornecimento do pó de nióbio, e à ALCOA pelo fornecimento do pó de alumínio.

## REFERÊNCIAS

1. GAUTHIER, V.; BERNARD, F.; GAFFET, E.; JOSSE, C.; LARPIN, J. P. Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature

- synthesis and mechanically activated annealing process. **Materials Science and Engineering A**, v. A265, n. 1-2, p. 117-128, 1999.
2. LEAL NETO, R. M; ROCHA, C. J. Effect of high-energy ball milling on the combustion synthesis of NbAl<sub>3</sub>. **Key Engineering Materials**, v. 189-191, p. 567-572, 2001.
3. ROCHA, C. J.; GONÇALVES, V. S.; LEAL NETO, R. M. Mechanical activation of Nb75Al mixtures using shaker and planetary ball mills. **Materials Science Forum**, v. 530-531, p. 203-210, 2006.
4. BALSHIN, M. J. **Powder Metallurgy**, Moscow, 1948.
5. HECKEL, R. W. Density-pressure relationships in powder compaction. **Transactions of the Metallurgical Society**, AIME, v. 221, p. 671-675, 1961.
6. KAWAKITA, K.; LÜDDE, K. Some considerations on powder compression equations. **Powder Technology**, v.4, p. 61-68, 1971.
7. GE, R. A further study of a new powder compaction equation. **Powder Metallurgy Science and Technology**. (India), v.6, p 20-24, 1995.
8. PANELLI, R.; AMBROSIO FILHO, F. A study of a new phenomenological compacting equation. **Powder Technology**, v. 114, p. 255-261, 2001.

## COMPRESSIBILITY EVALUATION OF MECHANICALLY ACTIVATED NIOBIUM AND ALUMINUM POWDERS MIXTURES

### ABSTRACT

*This work deals with compressibility evaluation of mechanically activated Nb and Al powder mixtures by high-energy ball milling. Milling time and quantity of stearic acid, added as a process control agent (PCA), were varied. Starting powders and milled mixtures were characterized by SEM and laser diffraction analysis. A universal testing machine was used for the compressibility tests carried out in a steel cylindrical die. Sample compressibility data from the various conditions of milling were compared from each other. Compressibility was seen to decrease by increasing milling time and quantity of PCA. A new compaction equation could be further provided, showing better fitting to the data of this work when compared to the equation from previous reported models.*

Keywords: Compressibility, milling, compaction equation