



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

**EVOLUÇÃO ESTRUTURAL E ESTABILIDADE TÉRMICA DO SISTEMA**

**Ni-Ti-Si SUBMETIDO A MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

Izaura Maria dos Santos Nogueira

MANAUS

2019

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

N778e Nogueira, Izaura Maria dos Santos  
Evolução Estrutural e Estabilidade Térmica do Sistema Ni-Ti-Si submetido a Moagem de Alta Energia / Izaura Maria dos Santos Nogueira. 2019  
67 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Sérgio Michielon de Souza  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. moagem de alta energia. 2. difração de raios x. 3. método de rietveld. 4. moagem mecânica. 5. refinamento estrutural. I. Souza, Sérgio Michielon de II. Universidade Federal do Amazonas III.  
Título

Izaura Maria dos Santos Nogueira

**EVOLUÇÃO ESTRUTURAL E ESTABILIDADE TÉRMICA DO SISTEMA**

**Ni-Ti-Si SUBMETIDO A MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas para obtenção do título de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza

MANAUS

2019

# **EVOLUÇÃO ESTRUTURAL E ESTABILIDADE TÉRMICA DO SISTEMA**

## **Ni-Ti-Si SUBMETIDO A MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas para obtenção do título de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais.

Manaus, 12 de Abril de 2019.

### **BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza  
(ICE – UFAM – Orientador)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Içamira Costa Nogueira  
(ICE – UFAM – Membro)

---

Prof. Dr. Fabrício Luiz Faita  
(UFRGS – Membro externo)

*“Não te rendas, por favor, não cedas,  
ainda que o frio queime,  
ainda que o medo morda,  
ainda que o sol se esconda,  
e se cale o vento:  
ainda há fogo na tua alma  
ainda existe vida nos teus sonhos.*

**“Não te rendas” – Mário Benedetti**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza, pela orientação e ensinamentos transmitidos durante estes dois anos de mestrado.

Ao Prof. Dr. Lizandro Manzato (IFAM), por permitir o acesso ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN), onde foi realizada a segunda etapa deste trabalho.

Aos técnicos Miécio Melquíades (LabMat – UFAM) e Mitsuo Takeno (LSCN – IFAM), pelo apoio técnico durante a realização da parte experimental desta pesquisa.

A todos os colegas de LabMat, pela boa convivência e troca de experiências, em especial à Prof<sup>a</sup>. Querem Hapuque Felix Rebelo.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta, para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Esta pesquisa apresenta os resultados obtidos a partir da moagem mecânica de alta energia de pós precursores de Ni, Ti e Si, utilizando-se diferentes combinações de condições experimentais, as quais compreenderam o emprego de moinhos do tipo planetário e vibratório, bem como a utilização de atmosfera inerte e ambiente. A evolução estrutural das amostras foi acompanhada através da técnica de Difração de Raios X (DRX), onde todos os difratogramas foram quantificados através do método de Rietveld e a estabilidade térmica das mesmas analisada por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). Foi possível verificar a nucleação da fase ternária NiTiSi de estrutura ortorrômbica, e do composto intermetálico  $Ti_5Si_3$  de estrutura hexagonal, em todos os difratogramas analisados, independente do tipo de moinho utilizado ou da atmosfera de moagem. Na amostra sintetizada em moinho vibratório, sob atmosfera inerte, ao final de 32h de moagem, ainda era possível distinguir uma pequena porção da fase elementar de Níquel. Nas amostras moídas através de moinho planetário, foi identificada a nucleação da fase austenítica de alta temperatura NiTi, de estrutura cúbica. Por calorimetria diferencial exploratória, foi verificado que as amostras nanoestruturadas são razoavelmente estáveis até pelo menos 600 °C.

**Palavras-chave:** Moagem de alta energia, difração de raios X, método de Rietveld.

## ABSTRACT

This research shows the obtained results from the high energy mechanical milling of Ni, Ti and Si powders using different combinations of experimental conditions, which included the use of planetary and vibratory type mills, as well as the use of inert and environment atmosphere. The structural evolution of the samples was monitored using the X-ray diffraction (XRD) technique, where all the diffractograms were quantified using the Rietveld method and the thermal stability of the samples analyzed by Exploratory Differential Calorimetry (DSC). It was possible to verify the nucleation of the ternary phase NiTiSi of orthorombic structure, and the  $Ti_5Si_3$  intermetallic compound of hexagonal structure, in all the diffractograms analyzed, regardless of the type of mill used or the atmosphere of grinding. In the sample synthesized in Vibratory mill, under inert atmosphere, at the end of 32h of grinding, it was still possible to distinguish a small portion of the elemental phase of Nickel. In the samples ground through a planetary mill, the nucleation of the high temperature austenitic phase NiTi, of cubic structure, was identified. By differential scanning calorimetry, it was found that the nanostructured samples are reasonably stable up to at least 600 °C.

**Keywords:** High energy ball milling, X-ray diffraction, Rietveld method.

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	1
1. Objetivos .....	1
1.1 Objetivo geral.....	3
1.2 Objetivos específicos.....	3
2. Materiais Nanoestruturados (MN's) .....	4
3. Moagem de Alta Energia (MAE) .....	5
3.1 Formação de materiais nanoestruturados por MAE .....	6
3.2 Variáveis do processo.....	8
4. Difração de Raios X (DRX) .....	9
5 Método de Rietveld .....	12
6. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) .....	16
6.1 Fatores que influenciam a análise de DSC .....	17
7. Procedimentos Experimentais .....	20
7.1. Preparação das amostras.....	21
7.2 Moagem de Alta Energia.....	23
7.2.1 Moagem em moinho vibratório (LabMat - UFAM).....	23
7.2.2 Moagem em moinho planetário (LSCN - IFAM) .....	24
7.3 Medidas de Difração de Raios X.....	27
7.4 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) .....	28
8. Resultados e Discussões .....	29
8.1 Amostras MVJ1 – Produzidas em moinho vibratório .....	29
8.2 Amostras MPJ1 e MPJ2 - Produzidas em moinho planetário. ....	45
CONCLUSÕES .....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	58

## INTRODUÇÃO

Como profetizaria o célebre físico americano Richard Feynman, no ano de 1959, em sua icônica palestra “*There is a plenty of room at the bottom*” (Está cheio de espaço lá embaixo), o futuro de nossas tecnologias encontra-se na possibilidade de manipulação da matéria a nível atômico [1]. Quase sessenta anos mais tarde, vivemos em uma época marcada por produtos e dispositivos desenvolvidos em consequência dos avanços relacionados à miniaturização da matéria, e ainda com um vasto potencial a ser explorado.

Uma classe de materiais que proporciona o desenvolvimento contínuo em vários setores é a dos metais e suas associações, sendo as ligas metálicas exemplos de materiais que podem ser obtidos pela combinação de duas ou mais variedades de espécies químicas, com ao menos um metal. Neste contexto, o sistema formado pela combinação dos elementos Níquel (Ni), Titânio (Ti) e Silício (Si) dá origem a ligas que apresentam uma série de aplicações relevantes. Há mais de 60 anos as fases pertencentes a este sistema vêm sendo estudadas, tendo sido catalogadas mais de 25 diferentes composições, obtidas de forma experimental e teórica [2].

A primeira publicação a respeito do referido sistema data de 1958, onde foi realizada a análise por DRX das fases presentes em uma amostra de NiTiSi sintetizada a 1000°C. Neste trabalho, foram identificadas seis fases ternárias: Ni<sub>1</sub>Ti<sub>1</sub>Si<sub>1</sub>, Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>, Ni<sub>40</sub>Ti<sub>13</sub>Si<sub>31</sub>, Ni<sub>16</sub>Ti<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>, Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>Si<sub>1</sub> e Ni<sub>5</sub>Ti<sub>6</sub>Si<sub>1</sub>. na última década, alguns artigos propondo aplicações para este material têm ganhado destaque. Em 2011, no Harbin Institute of Technology, na China, visando aplicação em processos de soldagem de intermetálicos de AlTi, pós de TiH<sub>2</sub>, Ni e Si, foram submetidos a 15 min, 2h e 8h de moagem em um moinho planetário. Conclui-se que o material sintetizado apresentou ótimas propriedades para ser utilizado como metal de adição em soldas [3]. No ano de 2016, em uma pesquisa realizada na universidade Northwestern Polytechnical, também na China, pós precursores de Ni, Ti e Si, na estequiometria de 1:1:4 foram moídos por 8h em um moinho planetário, posteriormente, a amostra foi prensada a quente em um forno a vácuo, a fim de formar uma “fita” utilizada como adesivo em compósitos Carbono/Carbono. O material sintetizado aumentou em mais de 30 MPa a resistência ao cisalhamento do compósito testado, além de ter melhorado significativamente a

tenacidade à fratura do mesmo [4]. Em 2017, a universidade de Montpellier, na França, publicou um estudo sobre a moagem, utilizando moinho planetário, de pós de Ni, Ti e Si, propondo uma nova aplicação para os mesmos, a utilização na fabricação de anodos para baterias de ions de Li. Neste estudo, várias estequiometrias foram testadas, sendo a estequiometria rica em Si  $\text{Ni}_{0.12}\text{Ti}_{0.12}\text{Si}_{0.76}$ , a produzir melhores resultados nos testes eletroquímicos executados [5].

Tendo em vista os fatos apresentados, o presente trabalho teve como objetivo a síntese, através da técnica de moagem de alta energia (MAE), e as caracterizações estrutural e térmica, por meio da Difração de Raios X (DRX) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), de uma liga equiatômica de NiTiSi, a fim de investigar a evolução estrutural das amostras em função do tempo de moagem, tipo de moinho utilizado e atmosfera de moagem, obtendo seus dados quantitativos através do refinamento estrutural pelo Método de Rietveld (MR).

## **1. Objetivos**

### **1.1 Objetivo geral**

O objetivo principal deste estudo foi produzir uma liga equiatômica de NiTiSi através da técnica de moagem de alta energia utilizando-se diferentes tipos de moinhos.

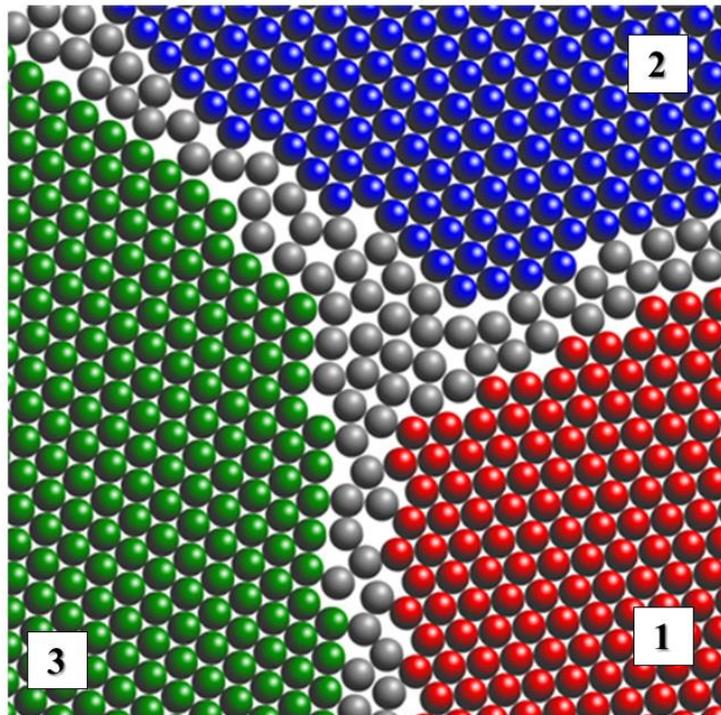
### **1.2 Objetivos específicos**

- i.** Investigar a cinética de formação de nanocristais em mistura de Ni, Ti e Si submetidas a moagem de alta energia.
- ii.** Investigar a evolução estrutural do sistema NiTiSi em função de diferentes tempos de moagem e tipo de moinho, utilizando a técnica de Difração de Raios X;
- iii.** Obter os parâmetros de rede, tamanho médio de cristalito, volume de célula unitária e alargamento do perfil de difração das fases presentes através do refinamento estrutural pelo Método de Rietveld;
- iv.** Determinar a estabilidade térmica das ligas produzidas por meio da técnica de Calorimetria Diferencial Exploratória.

## 2. Materiais Nanoestruturados (MN's)

A figura 1, apresentada abaixo, ilustra o modelo bi-dimensional da estrutura de um sólido nanoestruturado, considerando-se todos os átomos do material como esferas sólidas de diâmetros bem definidos e da mesma espécie química, porém com diferentes arranjos atômicos.

**Figura 1** - Representação bidimensional de um MN



**Fonte:** ESA (European Space Agency)

Os átomos dos cristais são representados pelas esferas coloridas, e as esferas de cor cinza representam as regiões de contorno, as quais separam áreas dos materiais que possuem diferentes estruturas cristalinas e/ou direções cristalográficas. Os átomos das regiões **1**, **2** e **3** são diferentes entre si, dado que possuem estruturas com periodicidade e espaçamento interatômico diferentes. Temos ainda que a ordem local (número de coordenação e distância interatômica) nos átomos presentes nas regiões de contorno também diferem, visto que estão ligados de uma maneira menos regular e que existe algum desalinhamento atômico na transição da orientação cristalina de um grão para outro adjacente [6].

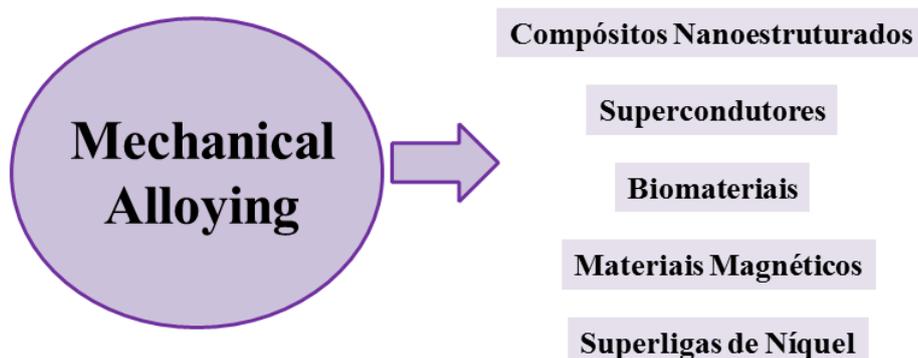
A ideia básica por trás do desenvolvimento dos materiais nanoestruturados (MN's) é gerar uma nova classe de sólidos desordenados obtidos pela introdução de uma alta densidade de defeitos (50% do material, ou mais) em sua estrutura cristalina, evidenciando que, a depender do método de fabricação utilizado, diferentes tipos de defeitos podem ser introduzidos, produzindo MN's cujas estruturas e propriedades resultam do modo de preparação dos mesmos.

### 3. Moagem de Alta Energia (MAE)

A síntese por meio da moagem de alta energia é tida como uma tecnologia relativamente antiga, utilizada inicialmente apenas para a pulverização de materiais [7]. Através desta técnica, usualmente conhecida como *mechanical alloying*, é possível sintetizar uma grande variedade de materiais cristalinos, amorfos e soluções sólidas, com estruturas estáveis ou metaestáveis [8].

Atualmente, a MAE possui ampla aplicabilidade no desenvolvimento de diversos materiais, como por exemplo, ligas formadas por elementos com diferentes pontos de fusão e/ou imiscíveis, onde a principal vantagem encontrada é o desaparecimento de inconvenientes como segregação ou evaporação, com o benefício de se obter materiais nanoestruturados, quasicristalinos e/ou estruturas amorfas em condições longe do equilíbrio termodinâmico, aliando baixo custo e eficiência de processo [9]. Outra vantagem da técnica é a possibilidade de extensão do limite de solubilidade de certos elementos dentro de matrizes metálicas [9]. A figura 2 exibe alguns dos campos tecnológicos onde a MAE tem sido utilizada:

Figura 2 - Áreas de aplicação da MAE



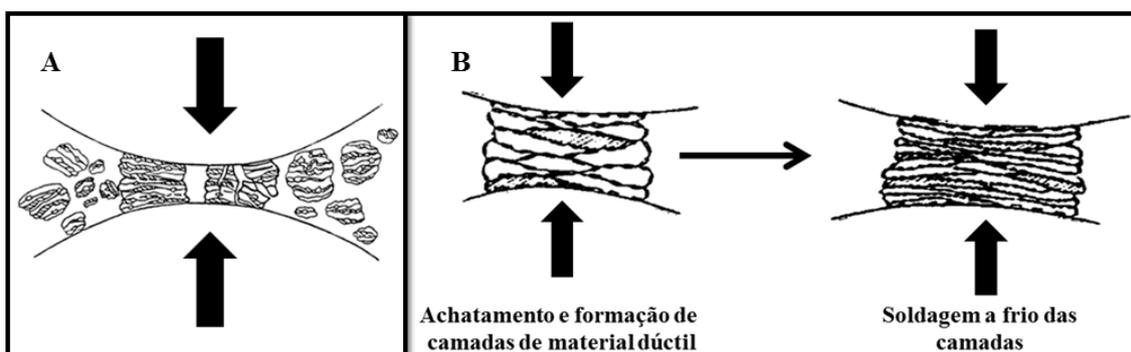
### 3.1 Formação de materiais nanoestruturados por MAE

O mecanismo para a formação de materiais nanoestruturados através da moagem de alta energia foi proposto por Fecht [10], por intermédio da observação direta dos cristalitos e partículas de uma liga de Al – Ru utilizando um microscópio eletrônico de transmissão. A fenomenologia do processo foi então resumida em três estágios:

#### I. Estágio inicial

No início do processo, quando as esferas de moagem colidem umas com as outras, uma pequena quantidade de pó, inicialmente em escala micrométrica, fica presa entre elas, sendo submetidos a violentos esforços de compressão, como ilustra a figura 3A. Os eventos de colisão levam à cominuição das partículas dos pós, fazendo com que a morfologia das mesmas seja modificada. Durante este estágio, os componentes dúcteis dos pós precursores sofrem deformação plástica, dando origem a partículas achatadas, que se aglomeram e são soldadas a frio, formando lamelas (figura 3B)[11]:

**Figura 3** - (A) aprisionamento das partículas durante o impacto entre as esferas de moagem e (B) formação de compostos lamelares por soldagem a frio.



Essa aglomeração leva ao aumento no tamanho das partículas e à formação de camadas de um pó compósito consistindo em várias combinações dos ingredientes iniciais [11]. Os componentes frágeis dos pós precursores são fragmentados e tendem a fixar-se entre as camadas de material dúctil. O tamanho das lamelas formadas varia significativamente de alguns micrômetros a algumas centenas de micrômetros [12]. A composição química das partículas do compósito varia significativamente de partícula

para partícula [13]. Cabe ressaltar que, no estágio inicial, nem todas as partículas dos pós precursores tem suas dimensões modificadas e formam compósitos lamelares. Conseqüentemente, algumas partículas elementares podem estar presentes na mistura [12][14].

## **II. Estágio intermediário**

Após certo tempo de processamento, os choques com as esferas de moagem começam a causar deformações microestruturais nas partículas, as quais se manifestam pela presença de uma variedade de defeitos cristalinos, tais como vacâncias, falhas de empilhamento e aumento do número de contornos de grão [15]. Dessa forma, atinge-se então certo grau de encruamento, facilitando o processo de fratura das partículas [16]. As várias colisões que ocorrem dentro do jarro de moagem causam um aumento de temperatura nas partículas dos pós, o que acaba facilitando o processo de difusão atômica [17]. No entanto, é importante salientar que a temperatura não é um fator dominante durante o processo, uma vez que os gradientes de temperatura gerados pelas colisões não são tão altos [18]. A formação das novas fases começa a ocorrer nesta etapa, devido à diminuição das distâncias interplanares, aumento da densidade de defeitos e ao aquecimento que ocorre durante o processamento. Durante este estágio, ocorre também o refinamento estrutural das partículas e tem início a dissolução dos elementos.

## **III. Estágio final**

No estágio final do processo, um estado estacionário é alcançado, quando ocorre um balanço entre a taxa de soldagem (que tende a aumentar o tamanho das partículas) e a taxa de fratura (que tende a diminuir o tamanho das partículas) [19][20]. Neste ponto, cada partícula contém aproximadamente todos os componentes iniciais da mistura, na proporção em que foram misturados e uma elevada dureza. O espaçamento interplanar torna-se muito pequeno, e o tamanho dos cristalitos torna-se nanométrico (menor que 100 nm) [21].

### 3.2 Variáveis do processo

O processamento de pós através da técnica de MAE envolve a otimização de um grande número de variáveis para atingir a fase e a microestrutura desejada do produto final [12]. Alguns dos parâmetros mais importantes do processamento dos pós e que têm efeito direto na constituição do produto final são:

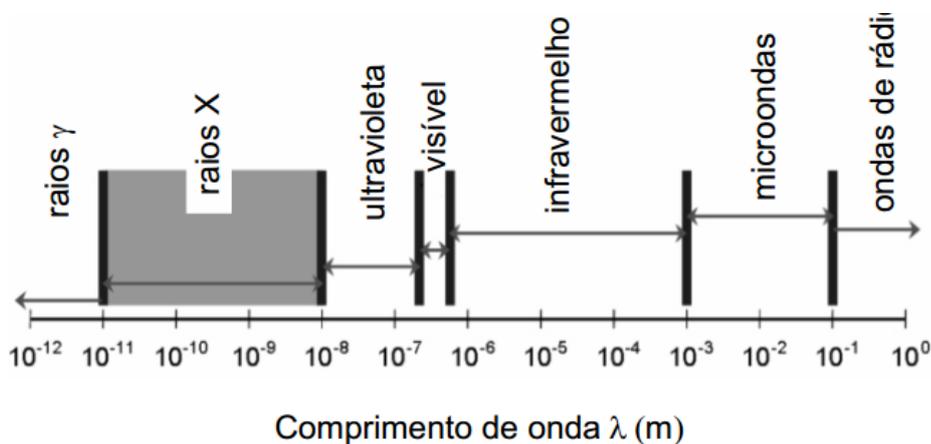
- Tipo de moinho;
- Jarro de moagem;
- Velocidade de moagem;
- Tempo de moagem;
- Tipo, tamanho e distribuição de tamanho das esferas de moagem;
- Razão entre a massa das esferas de moagem e a massa do pó (BPR);
- Nível de preenchimento do jarro de moagem;
- Atmosfera de moagem;
- Agentes de controle de processo;
- Temperatura da moagem.

É importante ressaltar que as variáveis de processo mencionadas acima não são independentes. A título de exemplo, podemos citar o fato de que, para definição de um ótimo tempo de moagem, o tipo de moinho usado, volume de material no jarro de moagem, temperatura, razão entre as massas das esferas e do pó (BPR), dentre outros fatores, devem ser levados em consideração.

#### 4. Difração de Raios X (DRX)

Raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento muito menor que o da luz visível, tipicamente da ordem de 0,1 a 3 Å [20], que ocupam a região entre a radiação gama e os raios ultravioleta no espectro eletromagnético (figura 7). Os comprimentos de onda mais utilizados em difração de raios X encontram-se entre 0,5 e 2,5 Å, uma vez que apresentam a mesma ordem de grandeza das menores distâncias interatômicas observadas em materiais orgânicos e inorgânicos. Além disso, radiações com esses comprimentos de onda podem ser facilmente produzidas em laboratório [20].

Figura 4 - Espectro eletromagnético



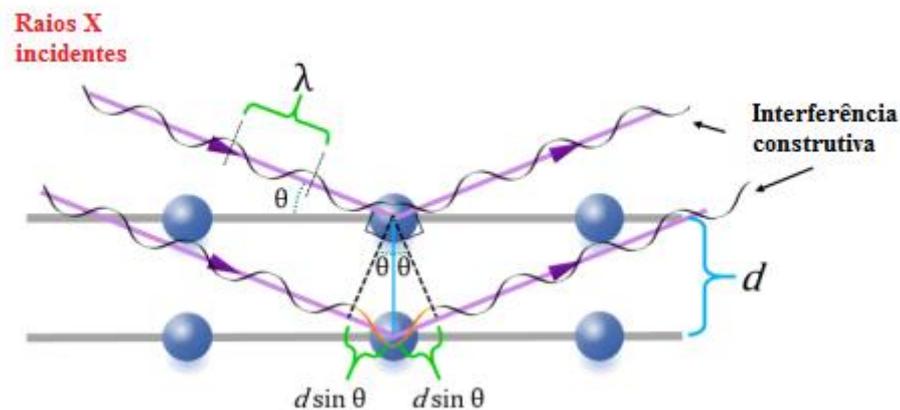
Fonte: [22]

A técnica de difração de raios X foi proposta pela primeira vez pelo físico alemão Max von Laue, em 1912, através de um experimento tido na época como revolucionário, onde cristais de CuS foram expostos à referida radiação. Analisando o padrão de difração obtido, foi possível compreender que os cristais consistiam em conjuntos ordenados de átomos distribuídos periodicamente no espaço, com distâncias características da mesma ordem[20].

Em 1913, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg (pai e filho) determinaram as primeiras estruturas cristalinas mediante a utilização de raios X. Propondo então que o cristal era constituído por uma rede de íons dispostos em planos

paralelos, conforme se observa na figura 5, e que as condições para se obter um pico de intensidade acentuada para a radiação espalhada são: (1) que as ondas incidentes (*raios X*) devem ser refletidos specularmente (*ângulo de incidência igual ao de reflexão*) por íons em qualquer plano; (2) que os raios refletidos por sucessivos planos devam se interferir de maneira construtiva.

**Figura 5** - Ilustração Geométrica da Lei de Bragg



**Fonte:** cantorscience.org

Raios specularmente refletidos por planos adjacentes são mostrados na figura acima, onde se observa que a diferença de caminhos entre dois raios é dada por  $d \cdot \sin \theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo de incidência (ângulo formado entre o raio e o plano de átomos). Para que os raios interfiram construtivamente, a diferença de caminhos pode ser expressa em função de um número inteiro de comprimentos de onda, obtendo assim a célebre equação de Bragg [20]:

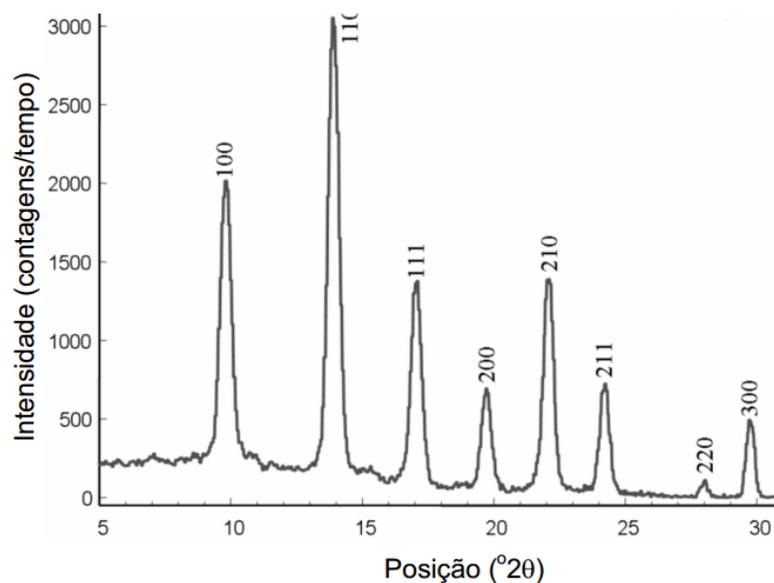
$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Onde  $n$  é a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de radiação utilizado,  $\theta$  é o ângulo de incidência (igual ao ângulo de reflexão) e  $d_{hkl}$  corresponde ao espaçamento entre os planos de reflexão do cristal.

O método de difração de raios X aplicado a pós cristalinos é uma variante da técnica, onde pós de materiais policristalinos com tamanhos de cristalito da ordem de alguns micrômetros são estudados. Neste caso, supõe-se que para planos cristalográficos com qualquer distância interplanar  $d_{hkl}$  exista sempre uma fração significativa de cristais orientados adequadamente de modo a satisfazer a lei de Bragg.

Durante uma análise, os raios X incidem na amostra sob diferentes ângulos, o que possibilita que a difração ocorra em diferentes planos ( $hkl$ ). Após o fenômeno, o número de fótons difratados por unidade de tempo, valor que constitui a intensidade de difração, é contado em um detector e registrado. Como resultado da análise tem-se o difratograma de raios X, o qual consiste em um gráfico qual se relacionam as posições de picos de difração, assinaladas no eixo das abscissas, com as suas respectivas intensidades, situadas no eixo das ordenadas (figura 6).

**Figura 6** - Exemplo do padrão de difração



## 5 Método de Rietveld

O método de Rietveld foi proposto em 1969 pelo físico holandês Hugo M. Rietveld, com o intuito de refinar estruturas cristalinas a partir de dados de difração de nêutrons. Posteriormente, o método passou a ser empregado em refinamentos de estrutura com dados de difração de raios X e, em meados da década de 80, descobriu-se sua aplicabilidade na quantificação de fases cristalinas e amorfas presentes em misturas de minerais [22].

O padrão de difração de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais (Figura 6) cujas características dos picos - altura, posição, largura, forma e área - são dependentes do tipo de átomos e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal [22].

O modelo estrutural adaptado por Rietveld inclui vários tipos de parâmetros, entre os quais: parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais, parâmetros da intensidade. Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com o difratograma observado [22].

O ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado é realizado por meio da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades observadas e calculadas no difratograma. O método aplicado é o método dos mínimos quadrados. A função a ser minimizada pode ser escrita por:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{obs} - y_{calc})^2 \quad (2)$$

Onde  $y_{iobs}$  e  $y_{icalc}$  são as intensidades observadas e calculadas no  $i$ -ésimo ponto e  $w_i$  é o peso de cada intensidade, dado por  $w_i = \frac{1}{y_{obs}}$ .

Pode-se observar que os pesos  $w_i$  refletem somente o erro na contagem aleatória da intensidade observada, dessa forma, se o modelo estrutural não for adequado ou a forma do pico não estiver bem definida, a intensidade calculada estará errada [22].

A modelagem das intensidades calculadas pelo modelo é afetada por parâmetros que podem alterar significativamente o máximo de um pico, assim como sua largura, área integrada e sua posição ao longo de cada ponto do padrão de difração. Sendo assim, a intensidade calculada leva em consideração fatores como radiação de fundo (background), espalhamento difuso, absorção, extinção, orientação preferencial, multiplicidade, fator polarização-Lorentz, forma da função perfil, rugosidade superficial, deslocamento e transparência da amostra. Para descrever o formato dos picos de difração, fatores instrumentais como alargamento e divergência axial, e características físicas da amostra como tamanho de cristalito, microdeformação e falhas de empilhamento devem ser modeladas. Desta forma, o perfil de um pico não pode ser descrito por apenas uma função, considerando que seu aspecto é definido por vários efeitos e, cada um possuindo uma função distinta. Na figura 7, encontram-se as funções para o perfil das reflexões mais frequentemente usadas.

**Figura 7** - Funções de perfil dos picos de difração

Nome	Função
Gaussiana	$A_1 \exp\left(-\frac{X^2}{K_1^2}\right)$
Lorentziana	$A_2 (1 + K_2^2 X^2)^{-1}$
Mod 1 Lorentziana	$A_3 (1 + K_3^2 X^2)^{-2}$
Mod 2 Lorentziana	$A_4 (1 + K_4^2 X^2)^{-3/2}$
Person VII	$\frac{2\sqrt{m}\sqrt{2^{\frac{1}{m}}-1}}{\Gamma\sqrt{\Pi}\left(m-\frac{1}{2}\right)K_5} \left[1 + \frac{4x^2}{K_5^2} \left(2^{\frac{1}{m}}-1\right)^{-m}\right]$
Voigt	$A_6 \int_{-\infty}^{+\infty} L(X') \cdot G(X-X') dX'$
Pseudo-Voigt	$\eta L(X) + (1-\eta)G(X)$
Thompson-Cox-Hastings Pseudo Voigt Mod	$TCHZ = \eta L + (1-\eta)G$
Polinomial	$\frac{A_7}{P_0} \left(1 - \frac{X}{Q}\right)$

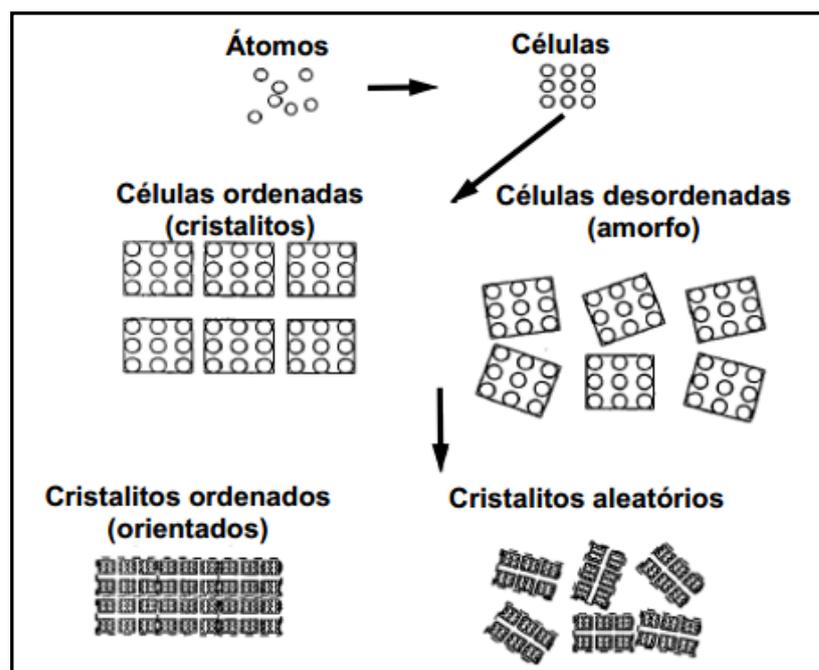
Neste trabalho, optou-se por utilizar a função pseudo-Voigt, que consiste em uma combinação linear normalizada de uma função gaussiana e lorentziana. Esta função é

muito recomendada para o refinamento devido à estabilidade de refinamento e por permitir identificar uma provável presença de uma distribuição bimodal de tamanho do cristalito. O programa utilizado para aplicação do método de Rietveld chama-se GSAS (General Structure Analysis System) e pode ser adquirido gratuitamente no site <http://www.ccp14.ac.uk/>.

Na técnica de DRX, através da aplicação da lei de Bragg, é possível determinar o espaçamento entre os planos de reflexão do cristal e identificar os planos que causam difração. No entanto, além destas informações, os padrões de difração de raios-x também podem ser utilizados para determinar o grau de cristalinidade (grau de ordem ou periodicidade no arranjo de seus átomos) da amostra, assim como o tamanho médio dos cristalitos em um material.

A figura 8 ilustra como os átomos se unem em quantidade, tipo e arranjo, formando células unitárias. Se as células unitárias possuem arranjo periódico (cristalitos ordenados), as linhas de difração apresentam picos agudos, se elas possuem arranjos não-uniformes (cristalitos aleatórios), as linhas de difração serão alargadas.

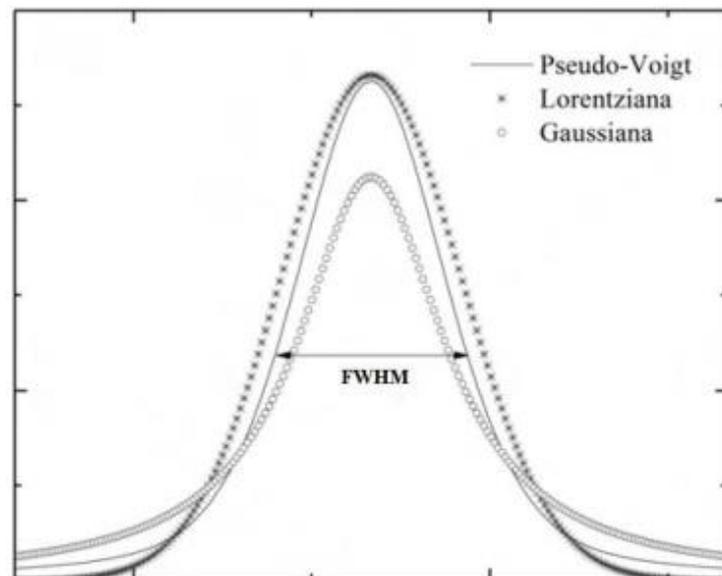
**Figura 8** - Formação estrutural dos sólidos



Um cristalito compreende um número de células sistematicamente agrupadas de modo a formar um domínio de difração coerente. Se as células não são idênticas e mostram variação nas posições atômicas, o material é dito amorfo. Uma amostra cristalina apresenta células individuais altamente organizadas, os chamados cristalitos.

O tamanho médio de cristalito pode ser determinado através da medida da largura a meia altura, ou FWHM (*Full Width at Half Maximum*), do pico de difração observado no difratograma; no entanto, antes de extrair essa informação, é necessário um ajuste do perfil através de uma função matemática, como a função Gaussiana, Lorentziana, Pseudo-Voigt, dentre outras. A figura 9 exhibe a comparação entre essas três funções:

**Figura 9** - Comparação entre as funções Lorentziana, Gaussiana e Pseudo-Voigt



As funções de perfil simulam a intensidade em cada ponto, através do método de Rietveld, e descrevem os fatores que alargam as reflexões de Bragg, tais como: tamanho do cristalito, deformações e tensões cristalinas.

Ajustando o pico à função que melhor se adapta ao perfil obtido, o tamanho médio de cristalito ( $D_m$ ) pode ser calculado pela equação de Scherrer, representada abaixo:

$$D_m = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

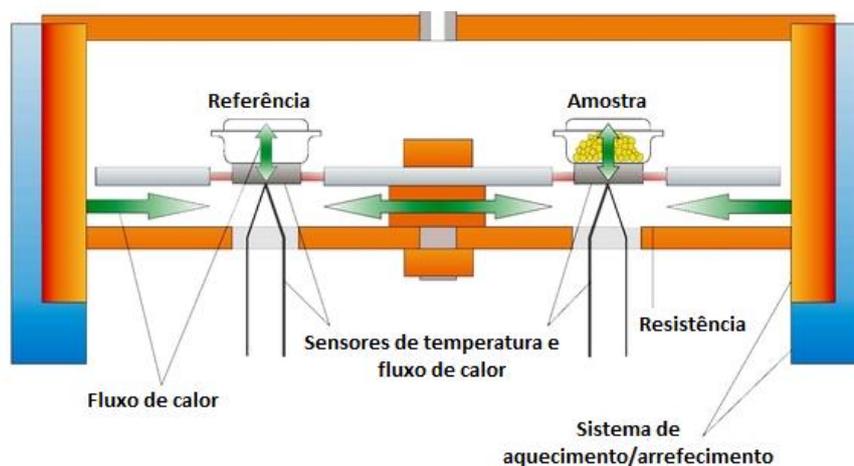
Onde  $K$  é constante de Scherrer ou constante de proporcionalidade, a qual depende da forma do cristal e distribuição de tamanhos,  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de difração (FWHM).

A constante de proporcionalidade  $K$  é uma função da forma geométrica da partícula, podendo atingir valores entre 0,84 e 0,89, dependendo da geometria dos cristalitos. No caso em que a geometria dos mesmos não é conhecida, admite-se que seja esférica, com valor de 0,90 [23].

## 6. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A calorimetria diferencial exploratória (*Differential Scanning Calorimetry- DSC*) pode ser definida como uma técnica de caracterização termoanalítica na qual as variações de entalpia entre a substância que se deseja analisar e um material de referência, termicamente inerte, são monitoradas em função de uma programação controlada de temperatura. A figura 10 ilustra o aparato utilizado durante a análise:

Figura 10 – Ilustração da análise de DSC



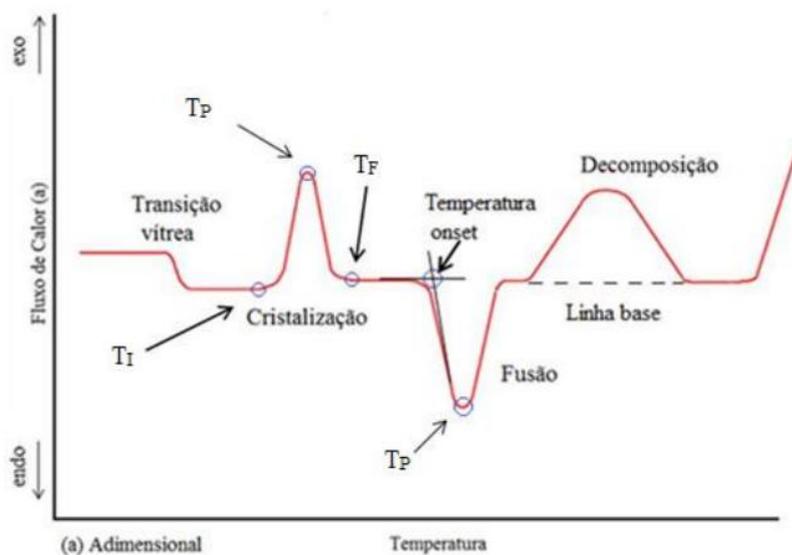
Fonte: <http://www.skz.de>

A técnica se baseia no fato de que, quando as substâncias em análise sofrem algum tipo de mudança de estado físico ou químico, uma quantidade de energia é liberada ou absorvida na forma de calor, envolvendo, dessa forma, processos exotérmicos ou

endotérmicos. Tais mudanças são representadas por um desvio (para cima ou para baixo) da linha de base na curva térmica diferencial, como mostra a figura 11.

De maneira geral, transição de fase, fusão, desidratação, redução e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos. Dessa forma, através das mudanças energéticas sofridas pela amostra, é possível determinar o tipo de evento ocorrido.

**Figura 11** - Principais eventos térmicos em uma curva térmica diferencial



## 6.1 Fatores que influenciam a análise de DSC

A análise de DSC deve ser realizada levando em consideração uma série de parâmetros, tais como a taxa de aquecimento, material do cadinho, entre outros. Na tabela 1, são descritos alguns fatores instrumentais que afetam a curva de DSC.

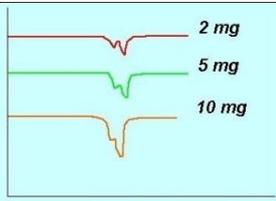
**Tabela 1** - Fatores instrumentais que afetam a curva de DSC

<b>Fatores</b>	<b>Variáveis</b>	<b>Aplicações</b>	<b>Efeitos</b>
Taxa de aquecimento	Baixa (lenta)	Alta resolução	Melhor separação de eventos. Picos menores e mais largos.
	Alta (rápida)	Alta sensibilidade; detecção de pequenas transições	Baixa resolução de eventos consecutivos. Picos mais finos e com maior amplitude.
Atmosfera do forno	Estática (sem gás fluente).	Sistemas fechados ou quando não ocorre liberação de voláteis.	Acúmulo de voláteis sobre a amostra. Difícil reproduzir a atmosfera (depende da amostra). Temperatura dos eventos é mais alta do que a atmosfera dinâmica.
	Dinâmica (com gás fluente sobre a amostra).	Quando há liberação de voláteis que devem ser removidos.	Arrasta os voláteis para fora da célula do DSC, mantendo constante a composição da amostra do forno.
Tipo de gás fluente	Inerte (N <sub>2</sub> , He, Ar).	Não interfere nas reações ou transições da amostra.	Funciona como gás de arraste.
	Reativo (Ar, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> ).	Reações de oxidação ou redução da amostra.	Interação do gás com a amostra.
Condutividade térmica do gás de	Alta (He, H <sub>2</sub> ).	Separação de eventos em	Picos com menor área e melhor resolução.

arraste		temperaturas próximas.	
	Baixa (N <sub>2</sub> , Ar).	Transições pequenas.	Aumenta a área dos picos e a sensibilidade.

Na tabela 2, são exibidos alguns dos fatores referentes à quantidade de amostra e sua influência nos dados obtidos.

**Tabela 2** - Influência da quantidade de amostra na curva de DSC

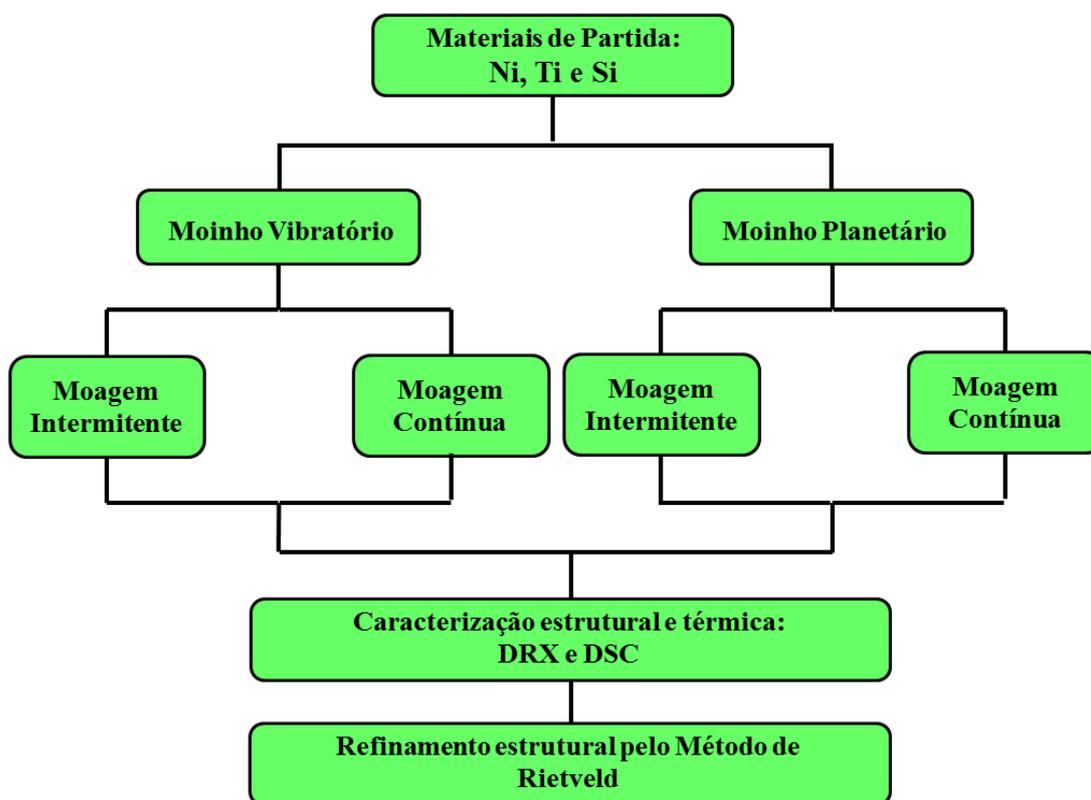
Fator	Variáveis	Característica/Procedimentos	Efeito
Massa	Pequena	Melhora a resolução de picos muito próximos. É possível combinar com taxas de aquecimento mais altas	
	Grande	Ocorre um aumento da área do pico.	
Forma	Corpo único (bulk)	Continuidade da transmissão de calor. Se possível, cortar em formato de disco ou cortar superfície plana na parte interior para aumentar a contato com a cápsula.	Menor superfície da amostra favorece a sensibilidade na detecção de eventos fracos.
	Pó	Descontinuidade eleva a temperatura do evento térmico. Deve ser compactada dentro da cápsula para aumentar o contato.	Maior superfície total da amostra (muitos fragmentos) aumenta a resolução dos picos.
	Fibras	Corta em pedaços comprimir dentro da cápsula ou enrolar em folha de Al.	Melhora o contato com a cápsula e o sensor. Aumenta a

			sensibilidade.
	Pasta	Espalhar uniformemente no fundo da cápsula.	Aumenta a resolução.

## 7. Procedimentos Experimentais

A figura 12 apresenta o diagrama dos processos adotados durante a elaboração do presente trabalho:

**Figura 12** - Procedimentos adotados para a síntese da liga NiTiSi



Esta pesquisa foi dividida em duas etapas:

- I. A primeira etapa consistiu na moagem dos pós precursores de Ni, Ti e Si no Laboratório de Materiais da Universidade Federal do Amazonas (LabMat – UFAM), utilizando o moinho vibratório SPEX;
- II. A segunda etapa consistiu na moagem dos pós precursores de Ni, Ti e Si no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN – IFAM), utilizando o moinho planetário EMAX. As análises de DSC também foram realizadas no mesmo local.

Nas seções a seguir, serão detalhadas as etapas adotadas no diagrama apresentado.

### 7.1. Preparação das amostras

Para a obtenção da massa em gramas de cada elemento utilizado para formar a liga de NiTiSi, foi utilizado o seguinte procedimento:

Supondo uma liga com composição nominal média de  $X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$ , com a massa atômica de cada elemento dada por:

$$MA_x, MB_y, MA_z \quad (4)$$

O número total de átomos N é dado por:

$$N = \alpha + \beta + \gamma \quad (4.1)$$

Para calcular a densidade de cada átomo com relação ao número total de átomos N, temos:

$$N_x = \frac{\alpha}{N} \quad (4.2)$$

$$N_Y = \frac{\beta}{N} \quad (4.3)$$

$$N_Z = \frac{\gamma}{N} \quad (4.4)$$

Construindo agora um fator M, que é dado por:

$$M = \sum_i n_i MA_i \quad (4.5)$$

Onde i representa o i-ésimo elemento. Para a liga  $X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$ , M corresponde a:

$$M = n_X M_{A_X} + n_Y M_{A_Y} + n_Z M_{A_Z} \quad (4.6)$$

Definindo um fator K, o qual depende da massa da amostra  $m_A$  que se pretende produzir:

$$K = \frac{m_A}{M} \quad (4.7)$$

Obtemos os valores das massas de cada elemento  $i$  da liga de acordo com a seguinte expressão:

$$m_i = K n_i M_{A_i} \quad (4.8)$$

Para a estequiometria  $X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$ , as massas de cada elemento serão dadas por:

$$m_x = K n_x M_{A_x} \quad (4.9)$$

$$m_y = K n_y M_{A_y} \quad (4.10)$$

$$m_z = K n_z M_{A_z} \quad (4.11)$$

Em ambas as etapas deste trabalho, as quantidades em massa de cada pó precursor a ser utilizado foram calculadas de acordo com o procedimento acima. Em seguida, pós elementares de Níquel (Vetec 99,8%), Titânio (Aldrich 99,7%) e Silício (Alfa Aesar 99,9%) foram pesados em uma balança Shimadzu modelo AUW220, de alta precisão, e misturados na estequiometria molar 1:1:1, de acordo com a tabela 3.

**Tabela 3** - Composição estequiométrica inicial das amostras de NiTiSi

Elementos	Ni	Ti	Si
Pureza	99,8	99,7	99,9
Porcentagem em massa (%)	34	33	33
Massa do pó (g)	1.74	1.42	0.83

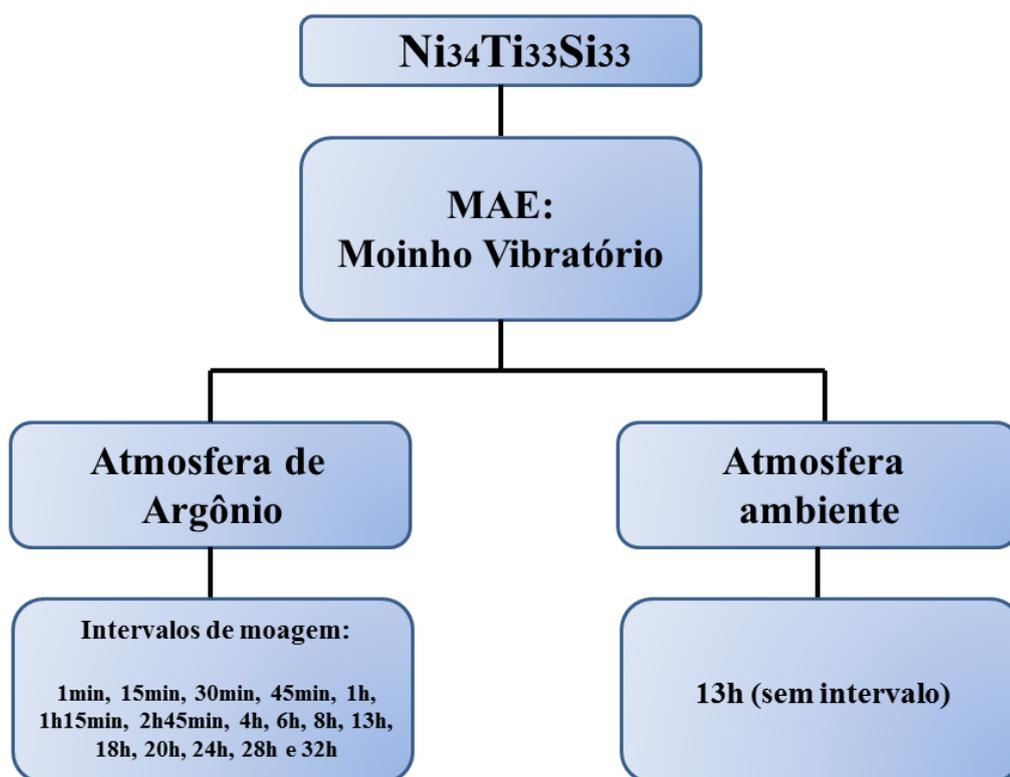
Após este procedimento, as amostras produzidas foram separadas e posteriormente seguiram para o processo de moagem.

## 7.2 Moagem de Alta Energia

### 7.2.1 Moagem em moinho vibratório (LabMat - UFAM)

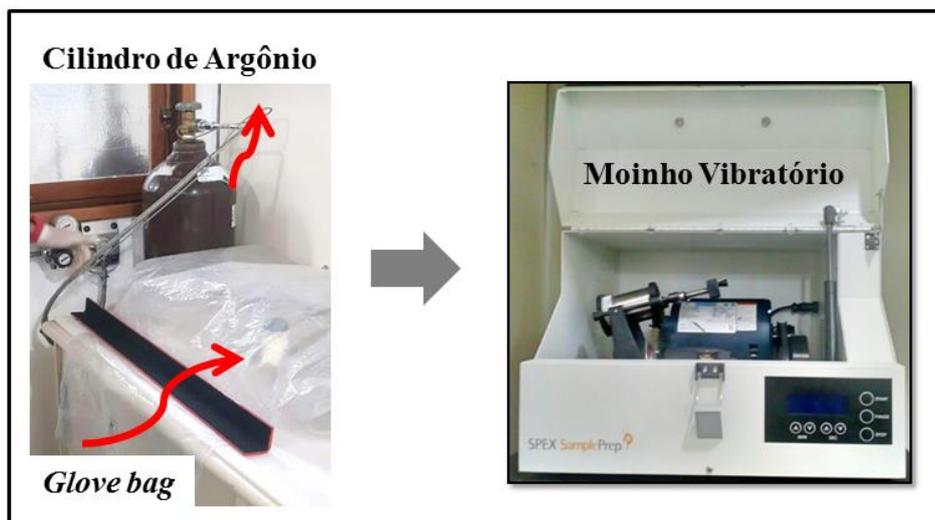
Para a moagem em moinho vibratório, foram produzidas duas amostras de  $\text{Ni}_{34}\text{Ti}_{33}\text{Si}_{33}$ , como descrito acima. A figura abaixo informa a atmosfera na qual o processo ocorreu e os intervalos de moagem adotados.

Figura 13 - Procedimento adotado na MAE em moinho vibratório



A amostra moída sob atmosfera controlada de Argônio (Ar) foi encerrada em um jarro de aço inoxidável e selada em uma *Glove Bag*, com o intuito de evitar a oxidação dos pós precursores durante o processo de moagem. Após cada etapa de moagem, o jarro era aberto em atmosfera ambiente, ficando sujeito à oxidação durante este período. Ao término de cada análise, a amostra era devolvida ao jarro, o qual mais uma vez era selado com argônio, e o procedimento anterior novamente adotado. A figura 14 ilustra este processo.

**Figura 14** - Glove bag utilizada para selar as amostras com gás inerte e moinho SPEX



Cabe ressaltar que a amostra moída em atmosfera ambiente foi selada sem o auxílio da *Glove Bag*, sendo o jarro aberto apenas ao final de 13h da moagem.

A moagem mecânica foi realizada em um moinho vibratório de alta energia do tipo SPEX 8000M®, mostrado na figura acima. A razão entre a massa das esferas e a massa dos pós (*BPR*) foi mantida constante durante todo o processo em 5:1. As amostras produzidas nesta etapa foram identificadas pelas siglas **MV** (moinho vibratório) e receberam a seguinte nomenclatura de acordo com a tabela abaixo:

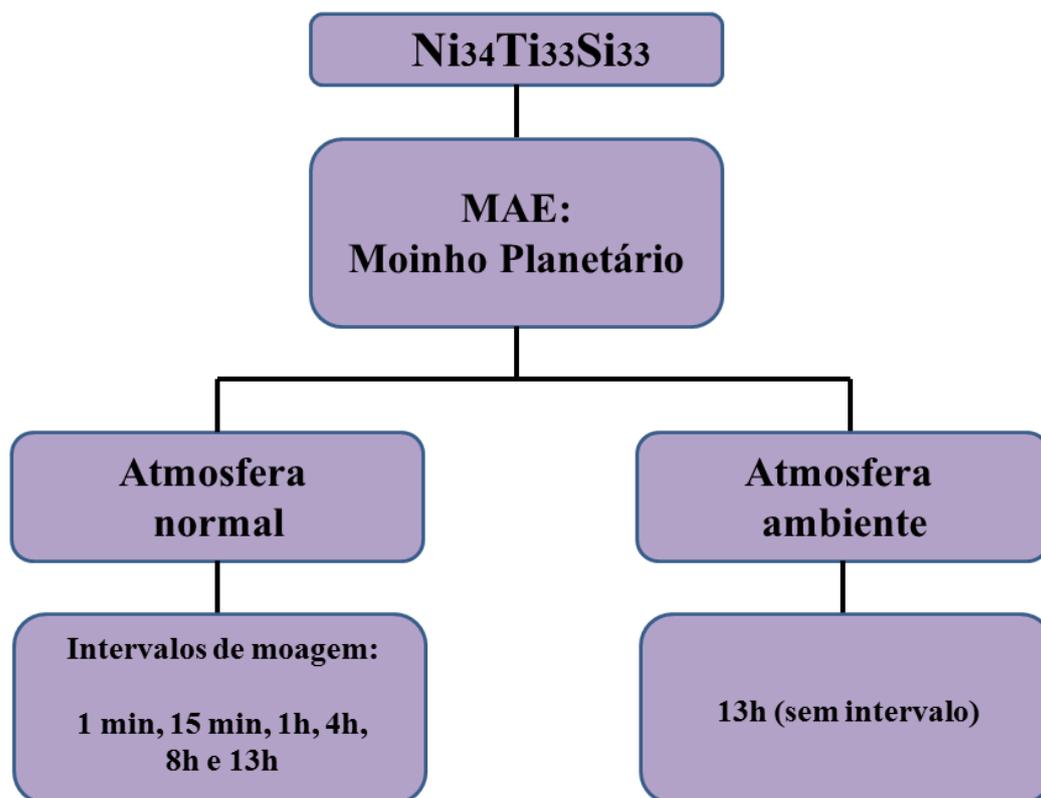
**Tabela 4** - Identificação das amostras produzidas em moinho vibratório

<i>Nomenclatura das amostras</i>	
Tipo de moinho: Vibratório	
Atmosfera de Argônio	Atmosfera ambiente
Jarro 1	Jarro 2
MVJ1	MVJ2

### 7.2.2 Moagem em moinho planetário (LSCN - IFAM)

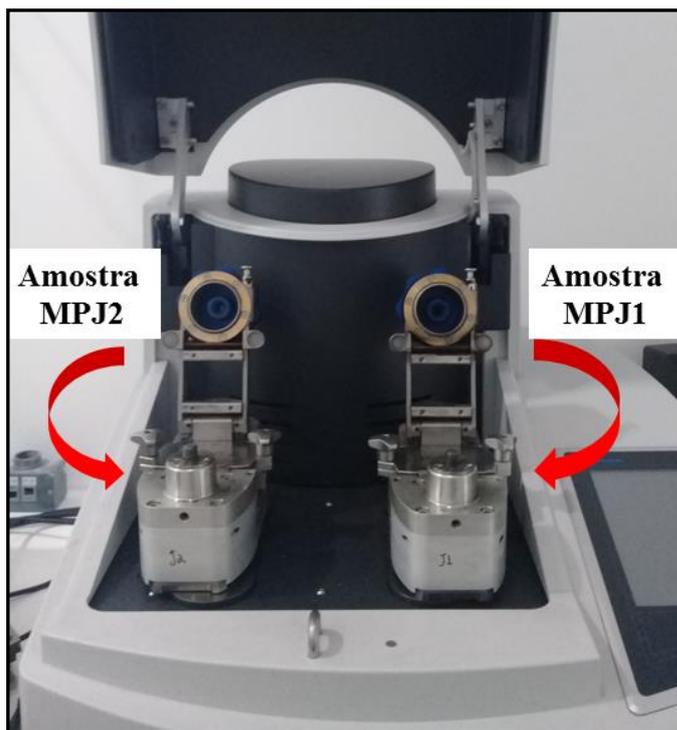
Para a moagem realizada no LSCN – IFAM, duas amostras foram preparadas adotando-se os mesmos procedimentos do item 7.1. Ao final da preparação, obtiveram-se duas amostras de  $\text{Ni}_{34}\text{Ti}_{33}\text{Si}_{33}$ , ambas moídas em atmosfera ambiente, e com os intervalos de tempo mostrados na figura 15.

**Figura 15** - Procedimento adotado na MAE em moinho planetário



Nesta etapa, a moagem mecânica ocorreu em um moinho planetário modelo EMAX, da fabricante Restch, exibido na figura 16. A razão entre a massa das esferas e a massa dos pós (*BPR*) utilizada na seção 9.2.1 foi mantida (5:1).

**Figura 16 - Moinho planetário EMAX**



As amostras produzidas nesta etapa foram identificadas pelas siglas **MP** (moinho planetário) e foram identificadas de acordo com a tabela 5:

**Tabela 5 - Identificação das amostras produzidas em moinho vibratório**

<i>Nomenclatura das amostras</i>	
Tipo de moinho: Planetário	
Atmosfera ambiente	
Jarro 1	Jarro 2
MPJ1	MPJ2

As amostras MPJ1 e MPJ2 foram moídas simultaneamente, visto que o equipamento utilizado possuía capacidade para realizar a moagem de duas amostras ao mesmo tempo (dispondo de dois jarros de moagem, como se verifica pela imagem acima).

A amostra **MPJ1** foi encerrada no jarro de moagem de número 1, onde ao final dos intervalos de moagem determinados na figura 15, o mesmo era aberto para a retirada da

porção de material que passaria pela análise de DRX e a amostra **MPJ2**, confinada no jarro de número 2, sendo que o mesmo só foi aberto ao final de 13h de moagem.

### 7.3 Medidas de Difração de Raios X

As medidas de DRX das amostras MVJ1 e MVJ2 foram realizadas em um difratômetro PANalytical (modelo Empyrean) usando a radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), com geometria Bragg-Brentano.

Todas as amostras do grupo MV foram submetidas às mesmas condições de medida, descritas na tabela 6:

**Tabela 6** - Condições de medida das análises de DRX

<b>Parâmetros</b>	<b>Condições</b>
Radiação	$\text{CuK}\alpha$ ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ )
Tensão	40 kV
Corrente	30 mA
Faixa angular de varredura	10° a 100°
Passo de varredura	0.0130 °
Tempo de varredura por passo	2 s
Fenda de divergência	1 °
Fenda receptora	0.1 mm

Para as amostras de NiTiSi MPJ1 e MPJ2, as medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro Bruker D2 Phaser. As condições de moagem das amostras do grupo MP são descritas na tabela 7:

**Tabela 7** - Condições de medidas no difratômetro Bruker

<b>Parâmetros</b>	<b>Condições</b>
Radiação	CuK $\alpha$ ( $\lambda= 1,5418\text{\AA}$ )
Tensão	30 kV
Corrente	10 mA
Faixa angular de varredura	10° a 100°
Passo de varredura	0.0130 °
Tempo de varredura por passo	---
Fenda de divergência	---
Fenda receptora	---

#### 7.4 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

O estudo do comportamento térmico das amostras MPJ1, MPJ2 e MVJ2, moídas por 13h, foi realizado em um equipamento DSC - 60 Shimadzu, utilizando cadinhos de alumínio, em um intervalo de temperatura de 35 a 600 °C, com fluxo de Argônio (50 mL/min), usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

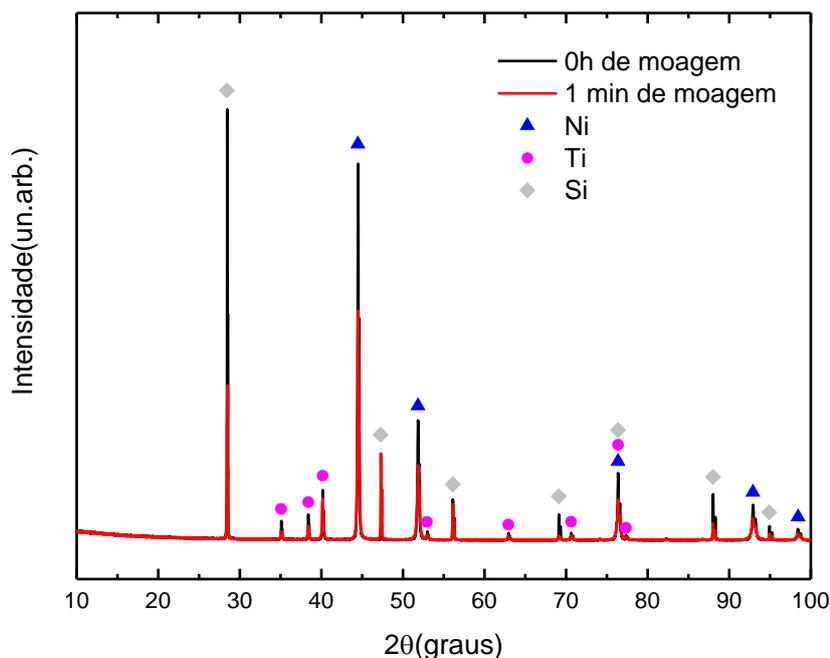
A preparação das amostras e medidas de DSC das amostras foi realizada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais – LSCN – no Instituto Federal do Amazonas (IFAM), campus Distrito.

## 8. Resultados e Discussões

### 8.1 Amostras MVJ1 – Produzidas em moinho vibratório

A figura 17 exibe a sobreposição dos padrões de DRX da mistura  $\text{Ni}_{34}\text{Ti}_{33}\text{Si}_{33}$  – MVJ1 antes e após 1 minuto de moagem. O padrão medido em 0h corresponde à mistura física dos pós precursores de Ni, Ti e Si utilizados neste trabalho. Vemos que, na mistura física (0h de moagem) e na amostra após 1 min de moagem, os picos das fases elementares Ni, Ti e Si experimentam apenas uma redução em suas intensidades. Tal fato está associado à diminuição (fragmentação) dos planos de difração. Os picos estreitos indicam que amostras possuem elevada cristalinidade e baixa desordem estrutural. Nenhuma fase referente a óxidos ou outras impurezas foi identificada. Os parâmetros cristalográficos foram refinados a partir das referências da base dados ICSD (*Inorganic crystal structure database*) e os resultados estão listados na tabela 8.

**Figura 17** - Identificação de fases da amostra precursora

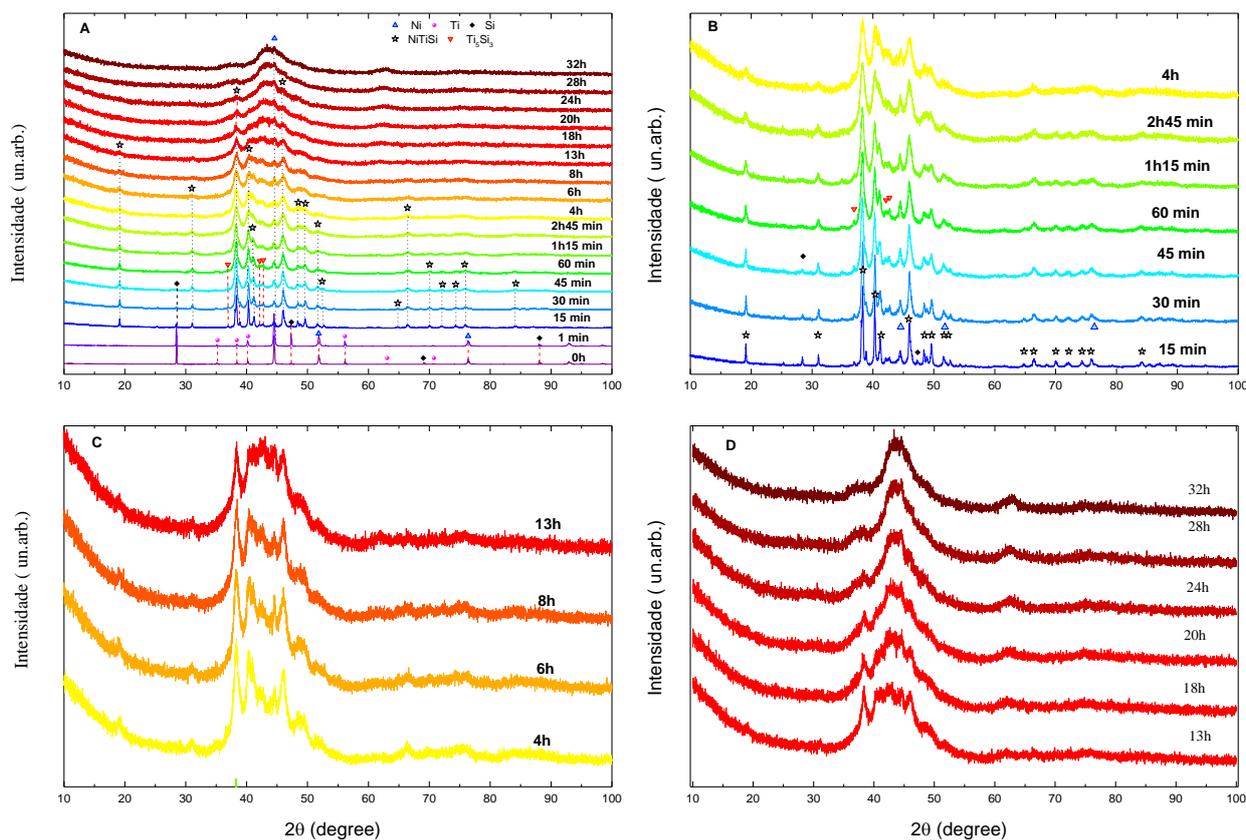


**Tabela 8** - Informações cristalográficas da amostra com 1 min de moagem

Base de dados ICSD								
Fase	Código ICSD	Grupo espacial	Estrutura	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Referência
Ni	64989	Fm-3m	Cúbica	3.5238	3.5238	3.5238	43.7556	[33]
Ti	76144	P63/mmc	Hexagonal	2.9500	2.9500	4.6860	35.3164	[34]
Si	60387	Fd-3m	Cúbica	5.4297	5.4297	5.4297	160.0770	[35]
Calculado								
Ni	Fm-3m	Cúbica	3.5286(2)	3.5286(2)	3.5286(2)		43.9350(1)	
Ti	P63/mmc	Hexagonal	2.9540(7)	2.9540(7)	4.6901(2)		35.4450(2)	
Si	Fd-3m	Cúbica	5.4380(2)	5.4380(2)	5.4380(2)		160.8160(2)	

Constatou-se que os parâmetros de rede e volume de célula unitária calculados para as estruturas Ni, Ti e Si variaram comedido, mostrando que as fichas cristalográficas utilizadas encontram-se em boa concordância com os valores do padrão refinado.

**Figura 18** - A) DRX em função do tempo total; B) De 15min a 4h de moagem; C) De 4h a 13h de moagem; D) de 13h a 32h



A figura 18 apresenta a evolução estrutural da amostra MVJ1 em função dos sucessivos tempos de moagem adotados neste trabalho, evidenciando as diversas mudanças estruturais ocorridas.

Podemos verificar através das figuras 18 A e B que os picos da fase Ti elementar desaparecem completamente com 15 minutos de moagem, enquanto os picos das fases Ni e Si são preservados, sofrendo apenas alargamento e perda de intensidade. Ainda aos 15 minutos de moagem (figuras 18A e B), ocorre a nucleação das fases NiTiSi e  $Ti_5Si_3$ . É possível notar que, em 30 minutos de moagem, começa a formar-se um proeminente halo amorfo no padrão de difração da amostra, tornando-se mais acentuado à medida que o tempo de moagem aumenta, como mostram as figuras 18 B, C e D. Com a continuidade do processo verifica-se que, a partir de 1h, não há mais picos referentes à fase elementar de Si no difratograma.

Em relação ao surgimento das fases NiTiSi e Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, constam na literatura diversos modelos que observam o comportamento dos elementos e a reatividade dos mesmos no que se refere a tendência à formação de ligas, a maioria levando em consideração a diferença entre a eletronegatividade dos reagentes e seus raios atômicos. Tem-se ainda que, quanto maior a magnitude do calor de formação das fases formadas, maior será a coesão entre seus átomos e, portanto, mais estável sua estrutura. Por meio das informações coletadas na base de dados OQMD (*Open Quantum Materials Database*), verificou-se que as fases NiTiSi e Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> possuem calor de formação de - 0,857 eV e - 0,799 eV, respectivamente.

Em relação à fase NiTiSi, de estequiometria 1:1:1 e estrutura cristalina ortorrômbica, constatou-se que, com o prolongamento do processo de MAE, a porcentagem desta fase no sistema tende a aumentar. Nos artigos que reportam a moagem do sistema NiTiSi com o auxílio de moinhos planetários [10,11,12], os compostos predominantes formados pelos referidos elementos precursores são, majoritariamente, NiSi e NiSi<sub>2</sub>, o que se explica através da diferença de eletronegatividade entre os elementos Ni e Si [11].

Por sua vez, o composto intermetálico Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> observado é conhecido na literatura como siliceto de titânio e amplamente reportado, tendo como principais características elevada resistência a altas temperaturas, à corrosão e ao desgaste, baixa densidade e alto ponto de fusão. Pode-se observar que a fase Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, já em 15 minutos de moagem, apresenta picos bastante alargados. Com o aumento do tempo de moagem, suas reflexões alargam-se ainda mais, de modo que, a partir de 2h45min de moagem, não é mais possível obter informações fidedignas a respeito desta fase, provavelmente em decorrência do tamanho médio de seus cristalitos, os quais assumem um valor próximo ao limite de detecção da técnica de DRX convencional. Cabe ressaltar que o tamanho excessivamente diminuto dos cristalitos da fase Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> é esperado, uma vez que se trata de um composto intermetálico de alta dureza [24], e, portanto, frágil.

Como evidenciam as figuras 18 C e D, em 13 horas de processo de moagem temos a coexistência entre 3 fases nanocristalinas (Ni, NiTiSi e Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) e uma fase amorfa de composição química desconhecida. A partir de 18h de moagem, um pico alargado e de baixa intensidade nucleia em aproximadamente  $2\theta = 61,85^\circ$  identificado junto ao ICSD [25] como sendo possivelmente a fase NiTi (ICSD #646967). Até 24h de moagem,

pode-se distinguir, em meio ao halo amorfo, em aproximadamente  $2\theta = 38,30^\circ$ , um pico característico da fase NiTiSi que permanece estável até 32 horas. Também em 32h, o processo de MAE foi interrompido, dada estabilidade alcançada.

Na tabela 9, encontram-se listadas todas as fases identificadas no decorrer das 32 horas de moagem da mistura equiatômica de NiTiSi, utilizando-se moinho do tipo vibratório.

**Tabela 9 - Fases identificadas durante a MAE do sistema NiTiSi em moinho vibratório**

Tempo de Moagem	Fases nucleadas					
	Ni	Ti	Si	NiTiSi	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	NiTi
1 min						
15 min						
30 min						
45 min						
1 h						
1h 15min						
2h 45min						
4h						
6h						
8h						
13h						
18h						
20h						
24h						
28h						
32h						

Com o intuito de obter detalhamento e melhor compreensão da cinética das transformações observadas, aplicou-se o método de Rietveld em todos os difratogramas, até 13 h. Após este intervalo de moagem, não foi possível alcançar convergência.

Os resultados obtidos a partir do refinamento estrutural podem ser encontrados nas tabelas 10 e 11.

**Tabela 10** - Valores calculados de tamanho médio de cristalito ( $D_m$ ) para as fases presentes nas amostras do grupo MVJ1

<i>1 min de MAE</i>			
Fase	Planos	D <nm>	$D_m$ <nm>
Ni	(1 1 1)	53.6	45.6 (1)
	(2 0 0)	37.6	
Ti	(1 0 0)	57.62	58.7 (1)
	(0 0 2)	58.2	
	(1 0 1)	60.1	
Si	(1 1 1)	120.35	122.3 (1)
	(2 2 0)	132.33	
	(3 1 1)	114.1	
<i>15 min de MAE</i>			
Ni	(1 1 1)	15.3	15.3 (0)
Si	(1 1 1)	27.6	27.65 (1)
	(2 2 0)	27.7	
NiTiSi	(1 2 1)	58.2	55.4 (1)
	(2 1 1)	60.1	
	(3 1 0)	47.8	
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	(2 1 0)	39.6	39.5 (1)
	(3 0 0)	39.4	
<i>30 min de MAE</i>			
Ni	(1 1 1)	14.7	14.7 (0)
Si	(1 1 1)	45.4	45.4 (0)
NiTiSi	(1 2 1)	33	31 (4)
	(2 1 1)	33.2	
	(3 1 0)	26.2	
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	(2 1 0)	29.33	29.32 (2)
	(3 0 0)	29.3	
<i>1h de MAE</i>			
Ni	(1 1 1)	16.4	16.4 (0)
NiTiSi	(1 2 1)	20	17 (4)
	(2 1 1)	18	
	(3 1 0)	13	
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	(2 1 0)	15.2	15 (1)
	(3 0 0)	14.8	
<i>4h de MAE</i>			
Ni	(1 1 1)	9	9 (0)
NiTiSi	(1 2 1)	11.6	11.1 (1)
	(2 1 1)	11.4	
	(3 1 0)	10.3	
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	---	---	---
<i>8h de MAE</i>			
Ni	(1 1 1)	28.5	28.5 (0)
NiTiSi	(1 2 1)	12.8	13 (0)
	(2 1 1)	13	
	(3 1 0)	13	

Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	---	---	---
<i>13h de MAE</i>			
Ni	(1 1 1)	16.6	16.6 (0)
NiTiSi	(1 2 1)	18.3	18.3 (1)
	(2 1 1)	18.4	
	(3 1 0)	18.2	
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	---	---	---

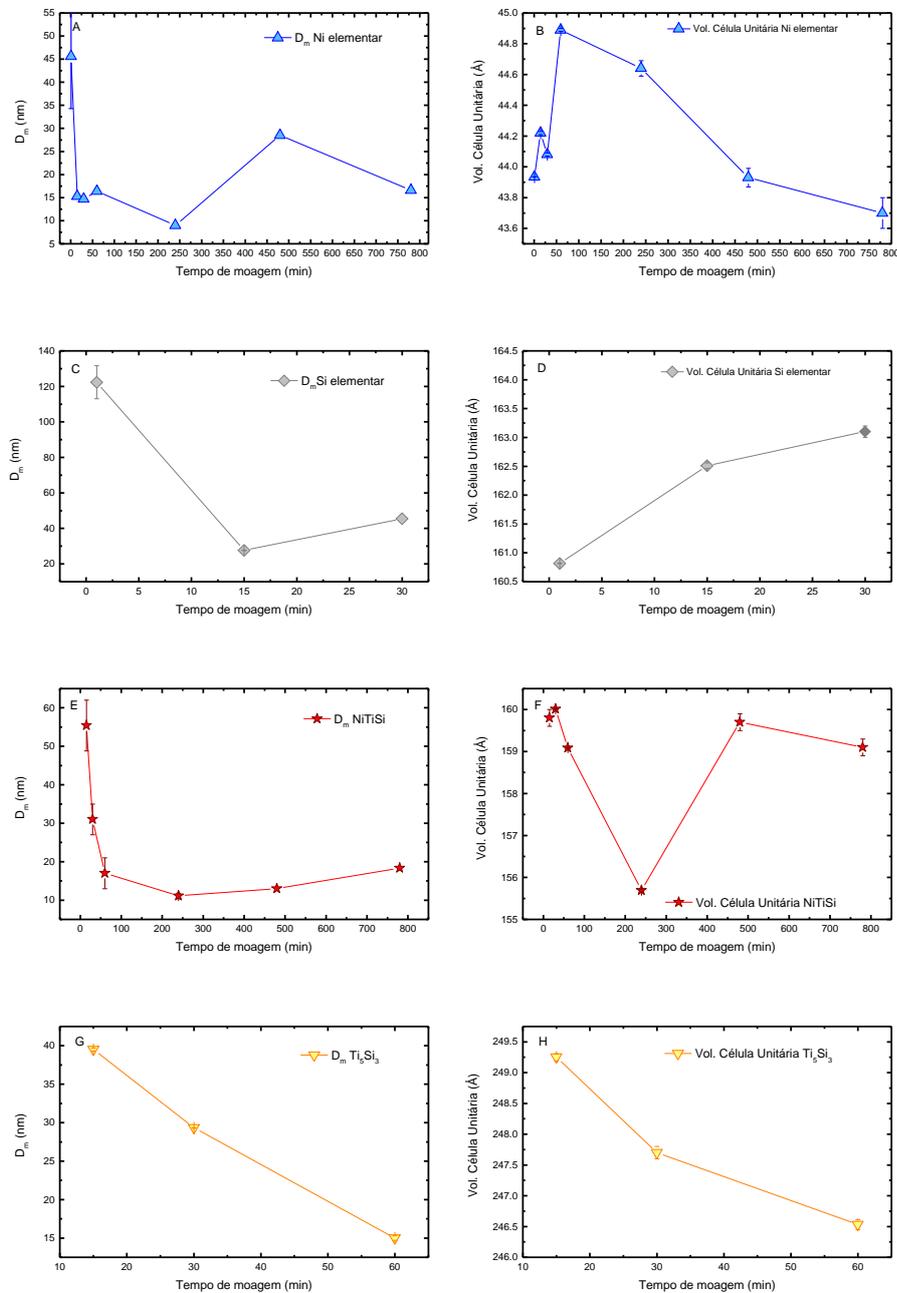
Após 1h de moagem, não foi possível realizar os cálculos de tamanho médio de cristalito e parâmetros de rede da fase Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, uma vez que a mesma não possuía mais picos bem definidos.

**Tabela 11** - Parâmetros de rede e volume de célula unitária das fases presentes nas amostras do grupo MVJ1

Fase	Estrutura	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
Ni	Cúbica	3.52860(5)	3.52860(5)	3.52860(5)	43.935 (3)
Ti	Hexagonal	2.95404(5)	2.95404(5)	4.6901(4)	35.445 (3)
Si	Cúbica	5.43805(5)	5.43805(5)	5.43805(5)	160.816 (3)
Ni	Cúbica	3.5362(4)	3.5362(4)	3.5362(4)	44.22(2)
Si	Cúbica	5.4571(4)	5.4571(4)	5.4571(4)	162.51 (2)
NiTiSi	Ortorrômbica	6.1663(4)	7.0391(4)	3.6818 (04)	159.8(1)
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Hexagonal	7.4593(4)	7.4593(4)	5.172(3)	249.25(2)
Ni	Cúbica	3.5325(4)	3.5325(4)	3.5325(4)	44.08(2)
Si	Cúbica	5.464 (3)	5.464 (3)	5.464 (3)	163.1 (2)
NiTiSi	Ortorrômbica	6.1688(4)	7.0437(4)	3.6824 (4)	160.01(2)
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Hexagonal	7.444(3)	7.444(2)	5.159(3)	247.7(1)
Ni	Cúbica	3.527(3)	3.527(2)	3.527(3)	44.89 (2)
NiTiSi	Ortorrômbica	6.1688(4)	7.0437(4)	3.6824 (4)	159.08 (2)
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Hexagonal	7.433(3)	7.433(3)	5.152(3)	246.5 (1)
Ni	Cúbica	3.493(3)	3.493(3)	3.493(3)	42.6 (2)
NiTiSi	Ortorrômbica	6.106(3)	6.983(3)	3.651 (3)	155.689 (3)
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Hexagonal	----	----	----	----
Ni	Cúbica	3.528(3)	3.528(3)	3.528(3)	43.9 (1)
NiTiSi	Ortorrômbica	6.172(3)	7.03(2)	3.681(3)	159.7(1)
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Hexagonal	----	----	----	----
Ni	Cúbica	3.522(3)	3.522(3)	3.522(3)	43.7(1)
NiTiSi	Ortorrômbica	6.15(2)	7.03(2)	3.680(3)	159.1(1)
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Hexagonal	----	----	----	----

A figura 19 (A – H) exibe o comportamento gráfico do tamanho médio de cristalito e volume de célula unitária das fases identificadas durante a síntese da liga NiTiSi em moinho vibratório, em relação ao tempo de moagem.

**Figura 19** -  $D_m$  e Vol. de Célula Unitária das fases presentes nas amostras do grupo MVJ1



Como podemos observar através da figura 19 (A, C, E e G), com o aumento do tempo de moagem, a tendência inicial é a redução do tamanho médio de cristalito de todas as fases presentes no sistema. Para as fases elementares Ni e Si, o refinamento dos

crystalitos vem acompanhado de um acréscimo no volume de suas células unitárias, indicando a presença de uma maior densidade de defeitos cristalinos. Os parâmetros de rede (a, b e c) de ambas as fases também aumentam, como pode ser comprovado pelos dados da tabela 11, um indicativo de que os átomos de outras espécies químicas encontram-se como impurezas substitucionais em suas estruturas, ocasionando a dilatação das mesmas.

A partir de 1h de MAE, o valor de  $D_m$  para a fase elementar de Ni tende a aumentar e diminuir constantemente, o que denota seu comportamento dúctil, onde suas partículas são repetidamente deformadas e soldadas a frio, tornando-se encruadas e sofrendo fratura frágil, até atingirem um estado estacionário. Também a partir deste intervalo de moagem (1h), a tendência é a redução do volume de célula unitária desta fase, promovida pela densificação de sua estrutura.

Através da figura 19 C, pode-se observar que o valor de  $D_m$  para a fase elementar de Si experimenta uma diminuição de aproximadamente 77.55% em relação ao seu valor inicial. Tal resultado encontra-se de acordo com a literatura, onde consta que, no caso de componentes frágeis, a tendência é a redução contínua de suas partículas, as quais devem fragmentar-se e incorporar-se ao componente menos duro do sistema. Quanto à variação no volume de sua célula unitária, verifica-se, de acordo com a figura 19 D, um aumento contínuo da mesma, evidenciando um aumento nos defeitos microestruturais desta fase, que acabam ocasionando uma redução em sua densidade.

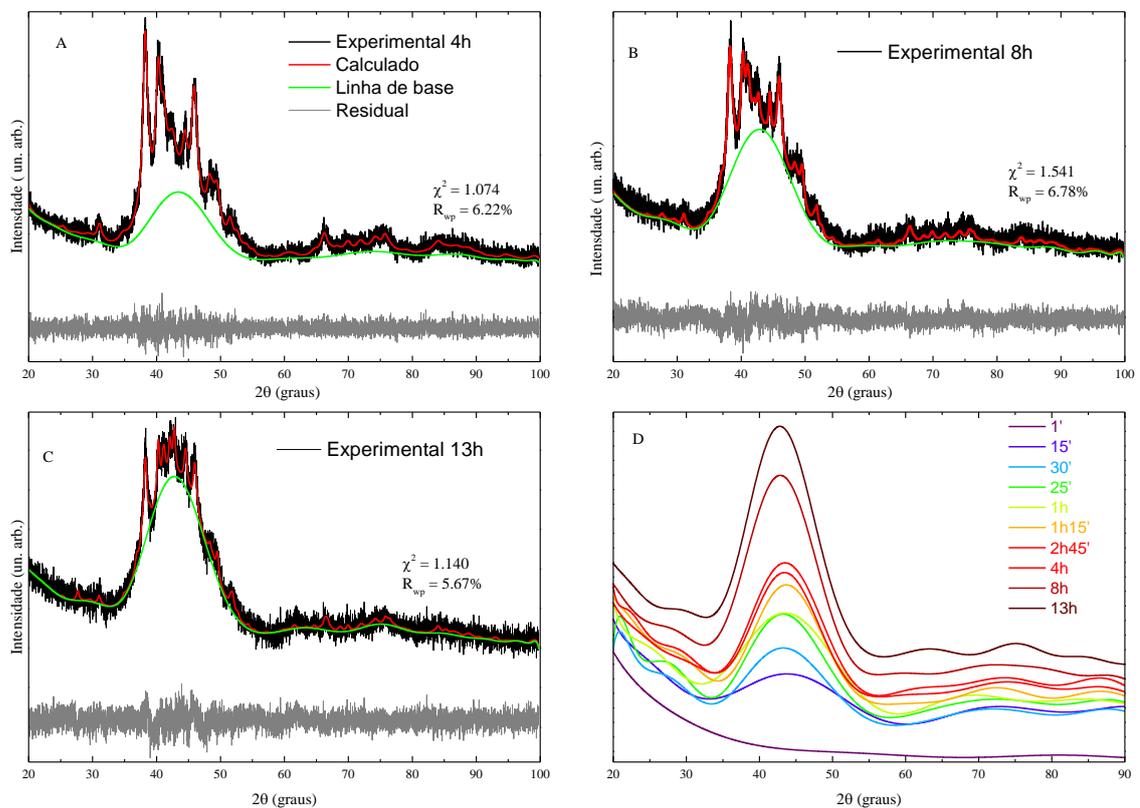
Analisando o comportamento da fase NiTiSi, verificamos que, até 1h de MAE, o tamanho médio de seus cristalitos tende a diminuir, o que pode ser explicado levando-se em conta que a moagem provoca um acúmulo de tensões nas microestruturas das fases presentes, o que pode ocasionar o encruamento e fragmentação das mesmas. De forma geral, o volume de sua célula unitária também apresenta o mesmo comportamento.

O composto intermetálico  $Ti_5Si_3$ , bastante reportado na literatura como sendo de elevada dureza, apresenta um comportamento previsível, onde a redução no tamanho de seus cristalitos é seguida de uma diminuição em seu volume, dando origem a domínios coerentes demasiadamente nanométricos. Com o aumento do tempo de processamento, os cristalitos desta fase assumem valores próximos ao limite de detecção do equipamento, onde se perde a resolução dos picos no difratograma, tornando-se inviável a sua quantificação pela técnica de DRX.

Na figura 20 é mostrado o padrão de difração refinado pelo método de Rietveld, sobreposto aos dados experimentais tomados em três tempos representativos - 4h, 8h e 13h. É possível notar a formação de um proeminente halo amorfo, causando um perceptível abaulamento da linha de base (curva verde) e a redução das intensidades das regiões cristalinas. Esta redução no grau de cristalinidade das amostras tende a aumentar gradativamente, conforme se dá continuidade ao processo de moagem. Tal comportamento fica evidente através da análise da figura 20 D, a qual mostra a evolução da linha de base em função do tempo de moagem. A partir de 13h não foi mais

**Figura 20** – Padrões refinados das amostras moídas por (A) 4h – (B) 8h – (C) 13h e (D) evolução do halo amorfo do sistema NiTiSi

possível aplicar o método de Rietveld devido perda de resolução causada pela nanometrização/amorfização dos constituintes.



A tabela 12 exibe os valores do conteúdo de cada fase presente nas amostras até 13h de moagem.

**Tabela 12** - Conteúdo das fases presentes nas amostras do grupo MVJ1, moídas por 1', 15', 30', 1h, 4h, 8h e 13h

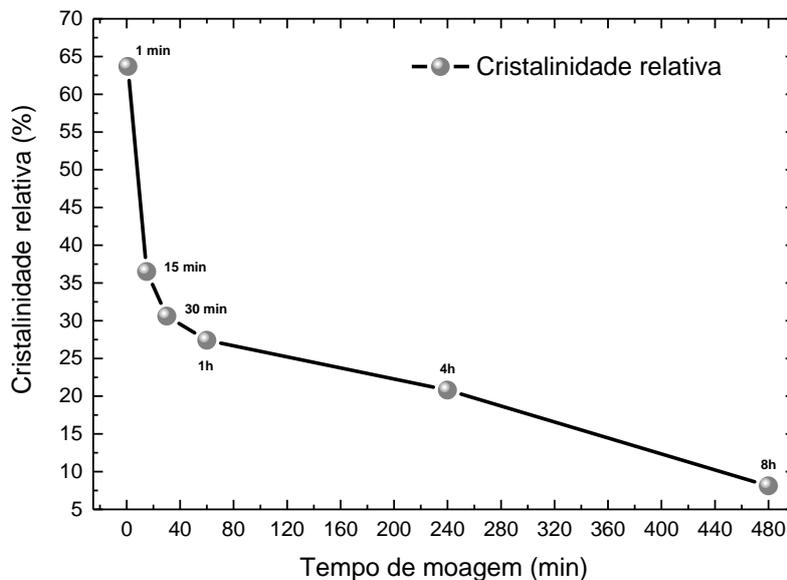
Tempo de M.A.E.	% de fase				
	Ni	Ti	Si	NiTiSi	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
1min	61.7	10.7	27.6	---	---
15 min	27.8	---	3	59.2	10
30 min	5.9	---	1.5	81.9	10.7
1h	6.6	---	---	85.7	7.7
4h	7	---	---	58.6	***
8h	4.3	---	---	75.4	***
13h	10.6	---	---	61.5	***

\*\*\* Não foi possível obter dados quantitativos através do refinamento estrutural

O percentual de cristalinidade relativa em função do tempo de moagem é exibido na figura 21. Tal quantificação foi obtida por meio da relação entre áreas, onde se leva em consideração a área abaixo da curva de cada pico calculado, assim como a área referente à contribuição não cristalina (halo amorfo). O percentual de cristalinidade relativa presente em cada amostra é então obtido através da seguinte relação:

$$C (\%) = 100 \times \frac{\sum_i Pico_{cristalino}}{\sum_i Pico_{cristalino} + \sum_i Area_{amorfa}}$$

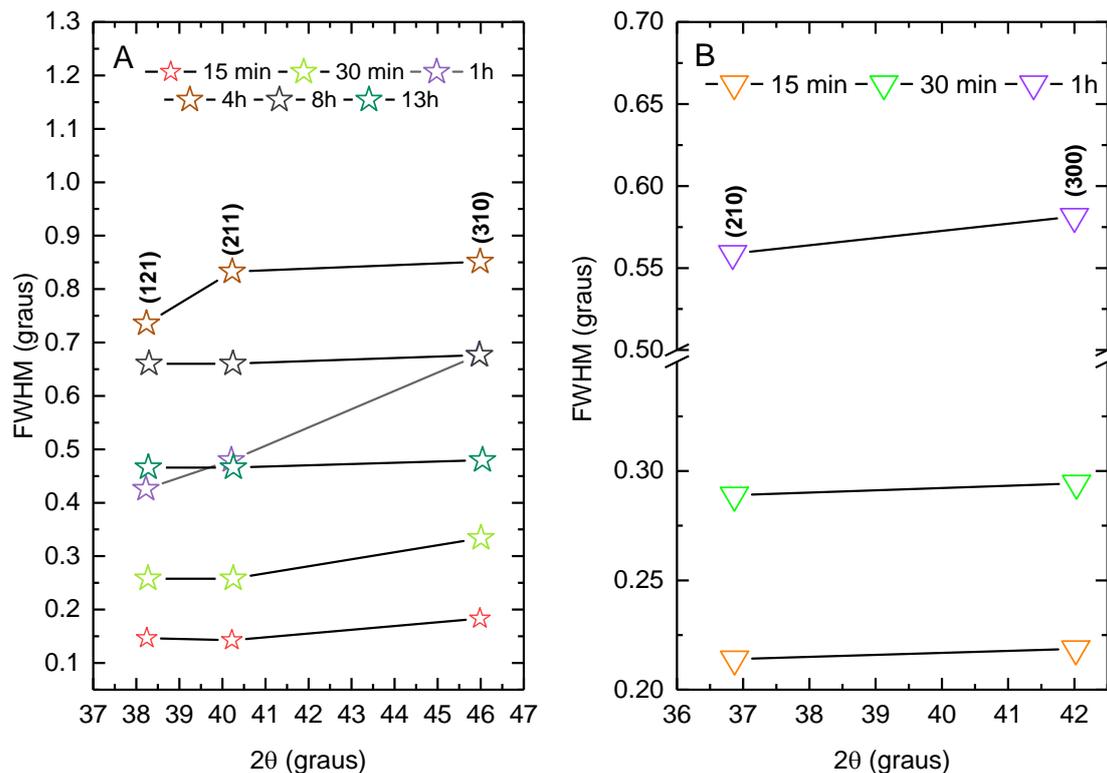
Onde  $\sum_i Pico_{cristalino}$  é a soma das contribuições cristalinas de cada pico e  $\sum_i Area_{amorfa}$  é a contribuição não cristalina.

**Figura 21** - Cristalinidade relativa em função do tempo de MAE

Verificamos na figura 21 que a redução no grau de cristalinidade das amostras tende a aumentar gradativamente, conforme se dá continuidade ao processo de moagem. A redução na cristalinidade relativa do sistema NiTiSi é acompanhada do fenômeno de amorfização por reação em estado sólido, imputado aos repetitivos esforços de colisão entre as esferas de moagem e os materiais precursores dentro do jarro, causando deformação plástica e defeitos na microestrutura das fases presentes, além da redução no tamanho médio de cristalito das mesmas.

O comportamento da largura a meia altura (FWHM), cujo valor é sensível a variações e ao acúmulo de tensões na microestrutura dos materiais, é exibido nas figuras 22 A e B, levando-se em consideração os picos de difração referentes aos planos mais bem fitados de NiTiSi e Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

**Figura 22** - Comportamento da largura a meia altura em função do tempo de MAE para os planos referentes a (A) fase NiTiSi e (B)  $Ti_5Si_3$

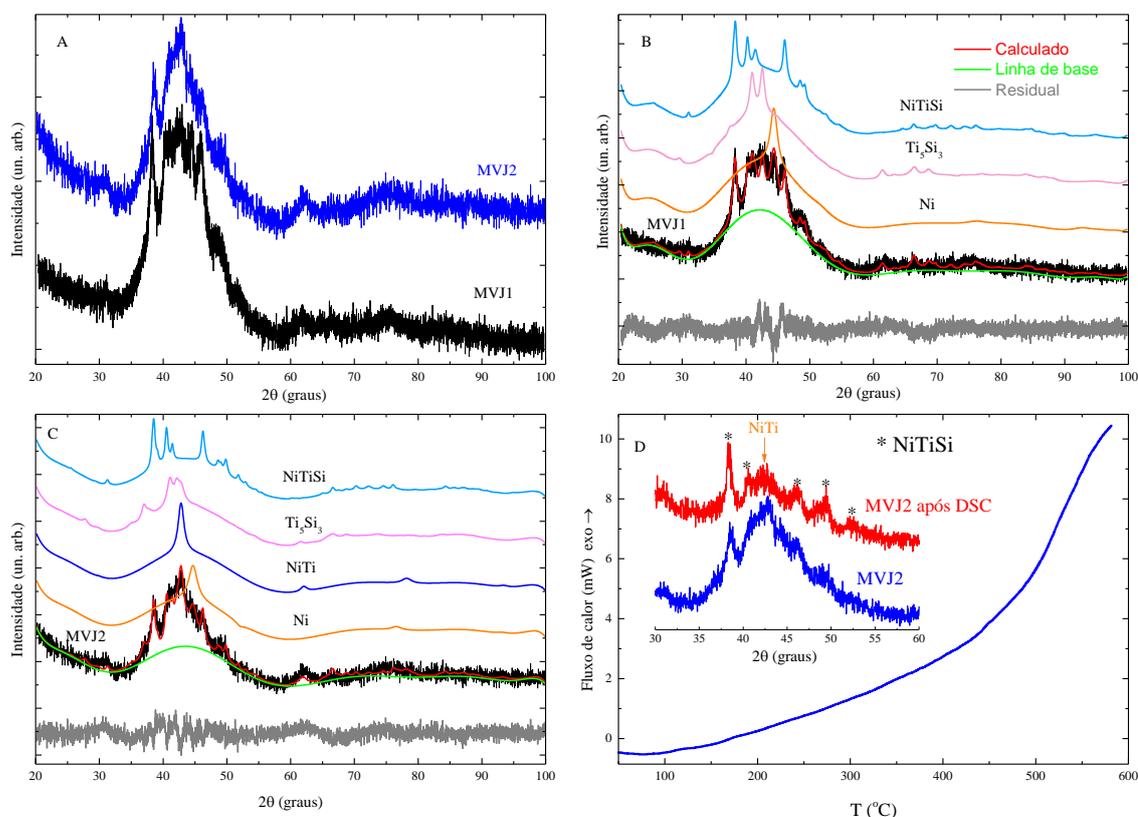


Podemos observar que conforme ocorre o aumento do tempo de moagem, e consequentemente uma redução no grau de cristalinidade do sistema NiTiSi, o valor de FWHM tende a aumentar em função do espaçamento interplanar “d”, tanto para a fase NiTiSi quanto para o composto intermetálico  $Ti_5Si_3$ , o que está relacionado a deformação plástica produzida pelo processo de MAE. O alargamento dos perfis é devido à redução do tamanho dos domínios coerentes de difração (cristalitos), falhas de empilhamento e microdeformação dentro destes domínios, já o deslocamento sofrido pelos picos, os quais não variaram de forma considerável, está relacionado ao acúmulo de tensões residuais, variações nos parâmetros de rede, falhas de empilhamento, dentre outros.

Uma vez constatada a reatividade do sistema NiTiSi submetido a moagem de alta energia em moinho vibratório e atmosfera inerte, e que, mesmo após 32h de processo, ainda era possível detectar uma pequena quantidade de Ni elementar no difratograma, foi definido que os pós precursores de Ni, Ti e Si passariam por um novo processo de moagem, a fim de se comparar a evolução estrutural dos sistemas utilizando diferentes atmosferas de moagem, a estabilidade da fase elementar de Ni, e a possível formação de óxidos e/ou novas estruturas. Desta maneira, uma mesma quantidade de precursores foi submetida à moagem sem interrupções até 13 horas, ocasião onde ainda era possível aplicar o método de Rietveld.

A figura 23 A mostra a sobreposição entre os difratogramas das amostras MVJ1 e MVJ2, esta última submetida ao processo de MAE em moinho vibratório de forma contínua, em atmosfera ambiente.

**Figura 23** – (A) padrões experimentais das amostras MVJ1 e MVJ2 – (B) padrão refinado da amostras MVJ1 – (C) padrão refinado da amostra MVJ2 e (D) curva térmica de DSC da amostra MVJ2



Podemos observar que, de forma análoga à amostra MVJ1 moída por 13h intermitentes, os picos das fases presentes encontram-se bastante alargados e com pouca intensidade, um indício da significativa desordem estrutural decorrente do processo de MAE, bem como da nanometrização dos elementos precursores. Nas figuras 23 B e C são exibidos os refinamentos estruturais e as respectivas deconvoluções para as amostras em questão, onde podemos notar a nucleação da fase binária de NiTi (ICSD #646967), de estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial Pm3m, com parâmetro de rede de 2.998 Å. De acordo com a literatura [26], este polimorfismo do NiTi diz respeito a uma fase austenística de alta temperatura, cuja nucleação pode ser induzida pela aplicação de tensões mecânicas.

A tabela 13 apresenta os valores de porcentagem de fases presentes na amostra MVJ2, em comparação aos valores obtidos para a amostra MVJ1:

**Tabela 13** - Conteúdo das fases presentes na amostra NiTiSi 13h MVJ2

Tempo de MAE	% de fase			
	Ni	NiTiSi	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	NiTi
13h – MVJ2	6.1	28.4	52.9	12.6
13h – MVJ1	10.6	61.5	***	---

\*\*\* Não foi possível obter dados quantitativos através do refinamento estrutural

A diferença entre as porcentagens relativas de fases presentes nas amostras de NiTiSi com relação as duas metodologias indicam que disponibilidade de Ni conduz a cinética do processamento em moinho vibratório.

A amostra MVJ2 foi investigada quanto a estabilidade térmica através da técnica de DSC a uma taxa de 10 °C/min até 600 °C, como mostrado na figura 23 D. A curva de DSC para esta amostra, caracterizada por um pico crescente, é indicativa de um aumento de fluxo de calor, evidenciando assim um aumento de entalpia, o que corresponde a um evento exotérmico. Tal comportamento pode estar relacionado ao relaxamento estrutural proporcionado pelo aumento de temperatura, assim como a cristalização da componente amorfa em alguma das fases presentes e a um aumento do tamanho médio de seus cristalitos. Observa-se ainda que a temperatura na qual o pico de

reação se inicia é de aproximadamente 444°C. Uma medida de DRX foi então realizada nesta amostra, exibida no detalhe da figura 23 D. Como podemos visualizar, a fase NiTi se mantém estável enquanto que os picos da fase NiTiSi aumentam relativamente em relação aos outros. Pode-se também notar que a contribuição difusa oriunda da componente amorfa diminui. Desta maneira, infere-se que a fase amorfa é composta por NiTiSi e a liberação de energia vislumbrada na análise de DSC corresponde a cristalização da mesma.

Um fato importante a ser observado é o de que, devido à condição de baixo ordenamento estrutural, o refinamento desta amostra se encontra no limite de aplicação do método de Rietveld. Desta forma, foram encontradas dificuldades para determinar as posições e as intensidades dos picos de Bragg, implicando diretamente na quantificação das fases presentes e nos parâmetros rede das fases refinadas, os quais são exibidos na tabela 14.

**Tabela 14** - Parâmetros de rede e volume de célula unitária das fases presentes na amostra NiTiSi 13h MVJ2

Fase	Estrutura	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
Ni	Cúbica	3.64 (2)	3.64 (2)	3.64 (2)	48.5 (1)
NiTiSi	Ortorrômbica	6.23 (2)	7.17 (2)	3.76 (2)	168.1 (1)
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Hexagonal	----	----	----	----
NiTi	Cúbica	3.043 (3)	3.043 (3)	3.043 (3)	28.2 (1)

Na tabela 15, são mostrados os planos de difração de cada uma das fases identificadas, e o tamanho médio de cristalito calculado através dos dados obtidos pelo refinamento estrutural.

**Tabela 15** - Valores calculados de tamanho médio de cristalito (D<sub>m</sub>) para as fases presentes na amostra MVJ2

<i>13 h de MAE</i>			
Fase	Planos	D <nm>	D <sub>m</sub> <nm>
Ni	(1 1 1)	2.75	2.75 (0)
NiTiSi	(1 2 1)	11	11 (0)
	(3 1 0)	11	
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	(2 1 0)	4.3	4.3 (0)
	(3 0 0)	4.3	
NiTi	(1 1 0)	7.3	7.3 (0)
	(2 0 0)	7.3	

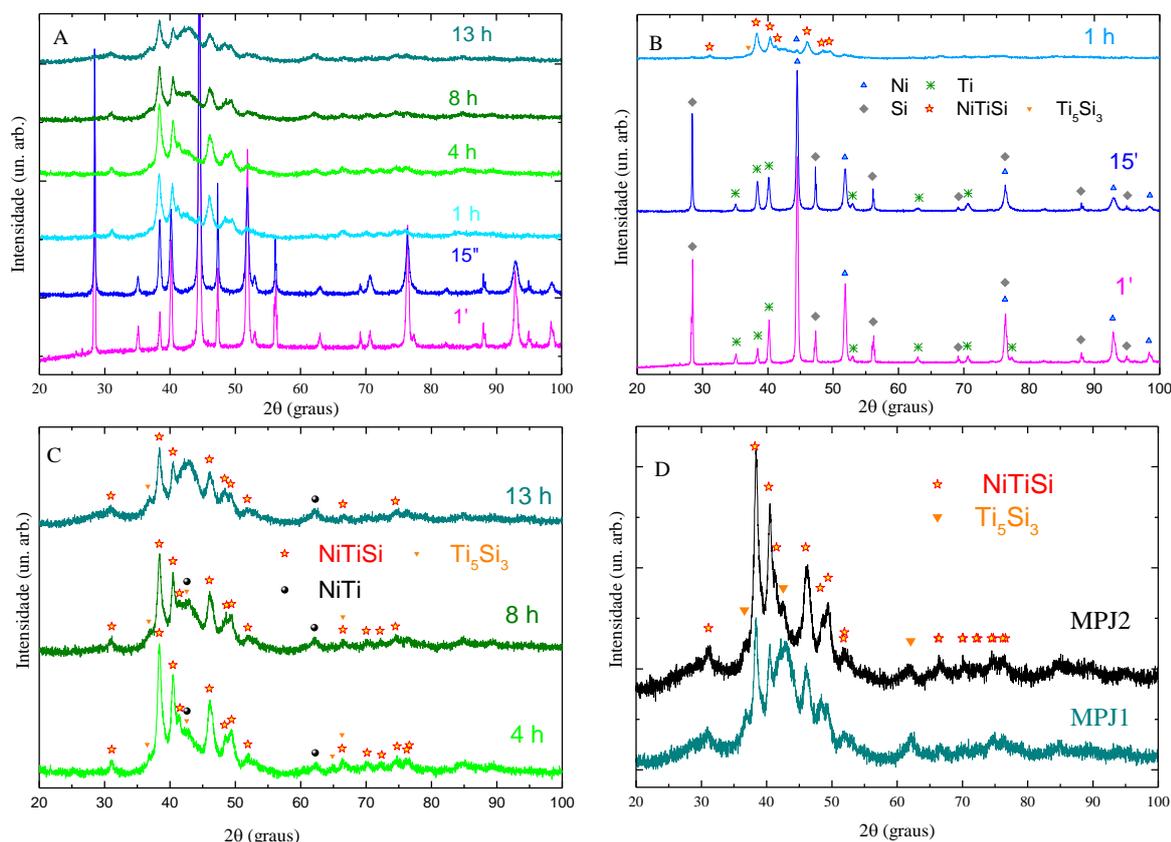
Podemos observar que, em comparação aos dados obtidos para a amostra NiTiSi 13h MVJ1, os valores de  $D_m$  encontram-se extremamente manométricos. Tal observação pode estar associada ao surgimento de finas camadas de óxido nas fases presentes, uma vez que o processo de MAE desta amostra ocorreu sem a utilização de atmosfera inerte, contribuindo assim para a formação de compostos frágeis, cujas estruturas tendem a fragmentar mais rapidamente durante os processos de fratura induzidos pela moagem.

## **8.2 Amostras MPJ1 e MPJ2 - Produzidas em moinho planetário.**

A fim de se analisar a evolução estrutural do sistema NiTiSi variando-se a forma de processamento, duas misturas de pós precursores de Ni, Ti e Si, com estequiometrias idênticas a dos processos anteriores, foram submetidas a moagem em um moinho do tipo planetário, de forma simultânea, em atmosfera ambiente. Um dos jarros foi aberto em determinados intervalos de tempo, para a realização das medidas de DRX *ex-situ* (MPJ1), enquanto o segundo jarro, contendo a amostra MPJ2, foi mantido selado durante as 13 horas de moagem.

Nas figuras 24 A, B e C, observamos a evolução estrutural da liga NiTiSi moída por 13h de forma intermitente, utilizando-se o moinho do tipo planetário, e na figura 24 D a comparação entre os dois processos – moagem intervalada e contínua.

**Figura 24** - (A, B e C) Evolução estrutural do sistema NiTiSi – MPJ1 em função do tempo de MAE e (D) amostra moída 13h sem interrupção (MPJ2).

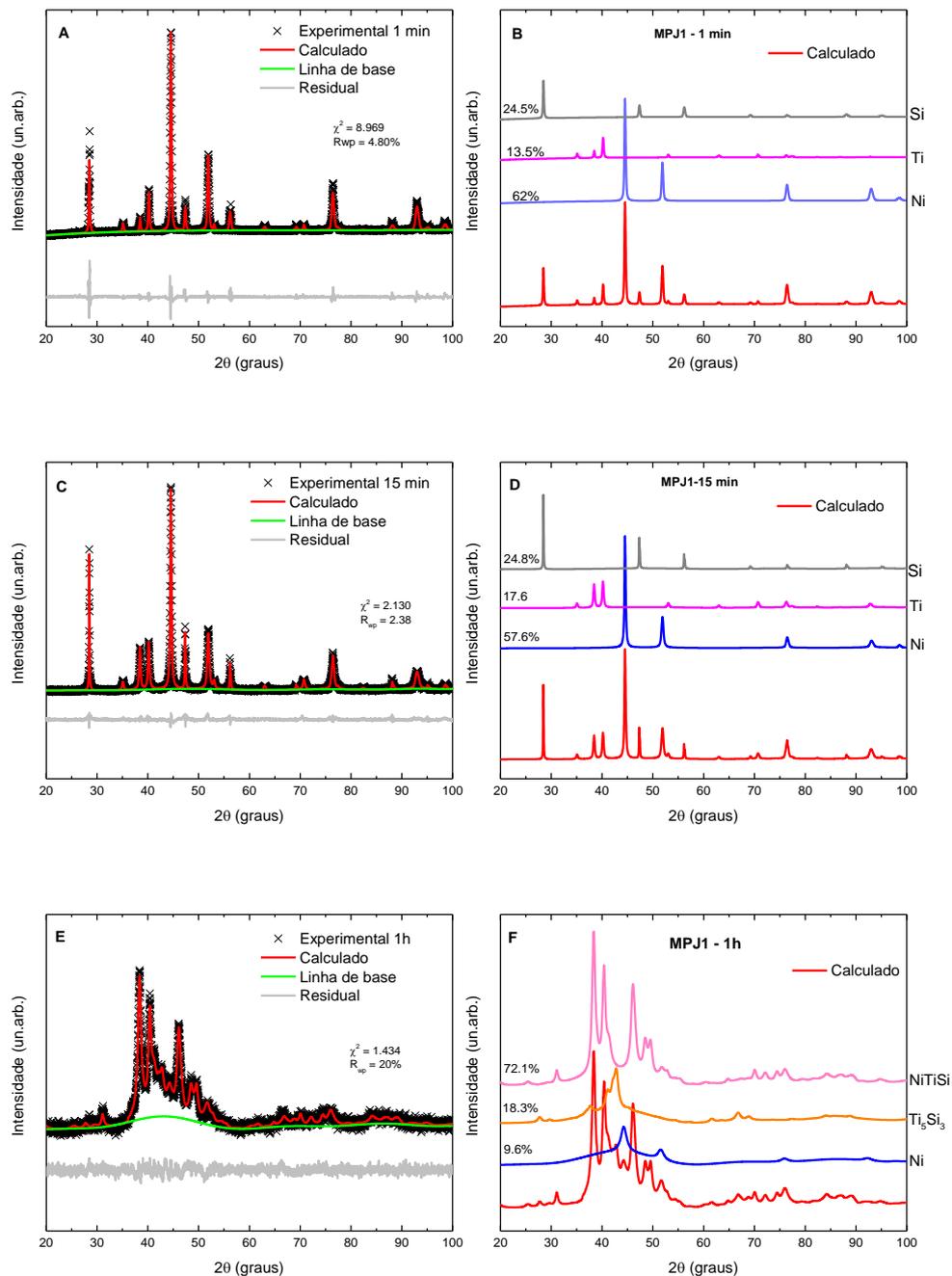


Observando a figura acima, podemos inferir que, nos primeiros 15 minutos de MAE (figura 24 A e B), as colisões entre as esferas de moagem e o material precursor promovem a redução do tamanho médio de cristalito das fases elementares. A partir de 1h é detectado o surgimento do halo amorfo na região que contém a maior densidade de picos. Simultaneamente à formação desta região de desordem estrutural, vemos o aparecimento da solução sólida de NiTiSi e do composto intermetálico  $Ti_5Si_3$ . Com 4h de MAE (figura 24 C), verifica-se a nucleação da fase NiTi ao mesmo tempo em que a presença dos picos referentes aos cristais de Ni não é mais observada, o que confere a primeira diferença entre esta rota de MAE e os resultados obtidos através do processamento em moinho vibratório. Ademais, as fases obtidas são as mesmas identificadas na amostra MVJ2, mas em diferentes proporções. Na figura 24 D podemos ver facilmente que a fase NiTiSi apresenta-se como majoritária no padrão de difração de

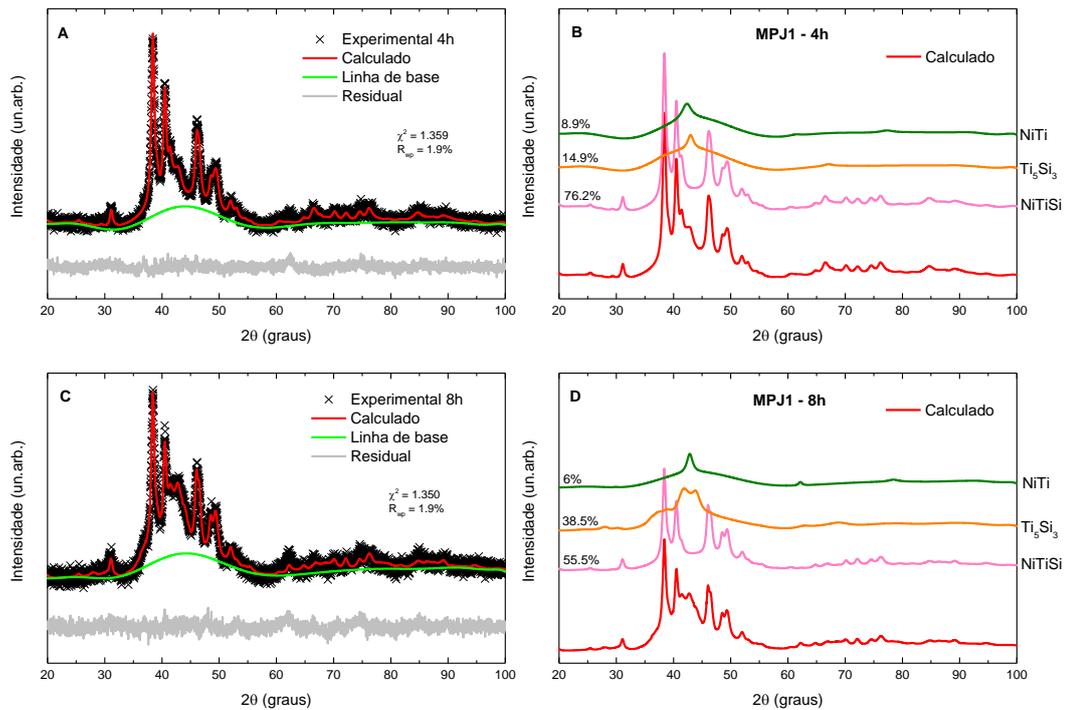
ambas as amostras, e, a avaliar pelos picos relativamente alargados, podemos supor que a mesma apresenta cristais de dimensões nanométricas.

De maneira equivalente ao processo anterior, foi realizado o refinamento estrutural pelo método de Rietveld em todas as amostras produzidas em moinho planetário, com o objetivo de quantificar a evolução estrutural, as quais são apresentadas nas figuras 25 e 26:

**Figura 25** - Padrões refinados das amostras do grupo MPJ1 moídas por 1', 15' e 1h



**Figura 26** - Padrões refinados das amostras do grupo MPJ1 moídas por 4h e 8h



Não foi possível realizar o refinamento estrutural da amostra moída por 13h, uma vez que a radiação de fundo na região  $40^\circ < 2\theta < 45^\circ$  subestima todos os picos contidos neste intervalo, modificando as suas intensidades relativas, dessa forma, os resultados do refinamento não representariam a estrutura real das fases presentes.

Na tabela 17 são exibidos os valores do tamanho médio de cristalito de todas as fases presentes no sistema NiTiSi – MPJ1, até 8h de MAE, levando-se em consideração os picos mais bem fitados durante o refinamento pelo método de Rietveld.

**Tabela 16** - Valores calculados de tamanho médio de cristalito ( $D_m$ ) para as fases presentes na amostra MPJ1

<i>1 min de MAE</i>			
Fase	Planos	D <nm>	$D_m$ <nm>
Ni	(1 1 1)	30.6	28.7 (1)
	(2 0 0)	26.8	
Ti	(1 0 0)	30.8	32.4 (1)
	(0 0 2)	33.7	
	(1 0 1)	32.6	
Si	(1 1 1)	35.6	29.2 (1)
	(2 2 0)	27.3	
	(3 1 1)	24.7	
<i>15 min de MAE</i>			
Ni	(1 1 1)	34.4	27.7 (1)
	(2 0 0)	21.0	
Ti	(1 0 0)	26.6	26.4 (1)
	(0 0 2)	26.4	
	(1 0 1)	26.1	
Si	(1 1 1)	80.6	71.4 (1)
	(2 2 0)	69.7	
	(3 1 1)	64	
<i>1h de MAE</i>			
Ni	(1 1 1)	6.4	6.4 (0)
NiTiSi	(1 2 1)	8.8	8.8 (1)
	(2 1 1)	9	
	(3 1 0)	8	
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	---	---	---
<i>4h de MAE</i>			
NiTiSi	(1 2 1)	14.3	13 (2)
	(2 1 1)	13.6	
	(3 1 0)	11.2	
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	---	---	---
NiT <sub>1</sub>	(1 1 0)	4.4	4.4 (0)
<i>8h de MAE</i>			
NiTiSi	(1 2 1)	13.4	13 (1)
	(2 1 1)	13	
	(3 1 0)	12.3	
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	---	---	---
NiT <sub>1</sub>	(1 1 0)	13.3	13.3 (0)

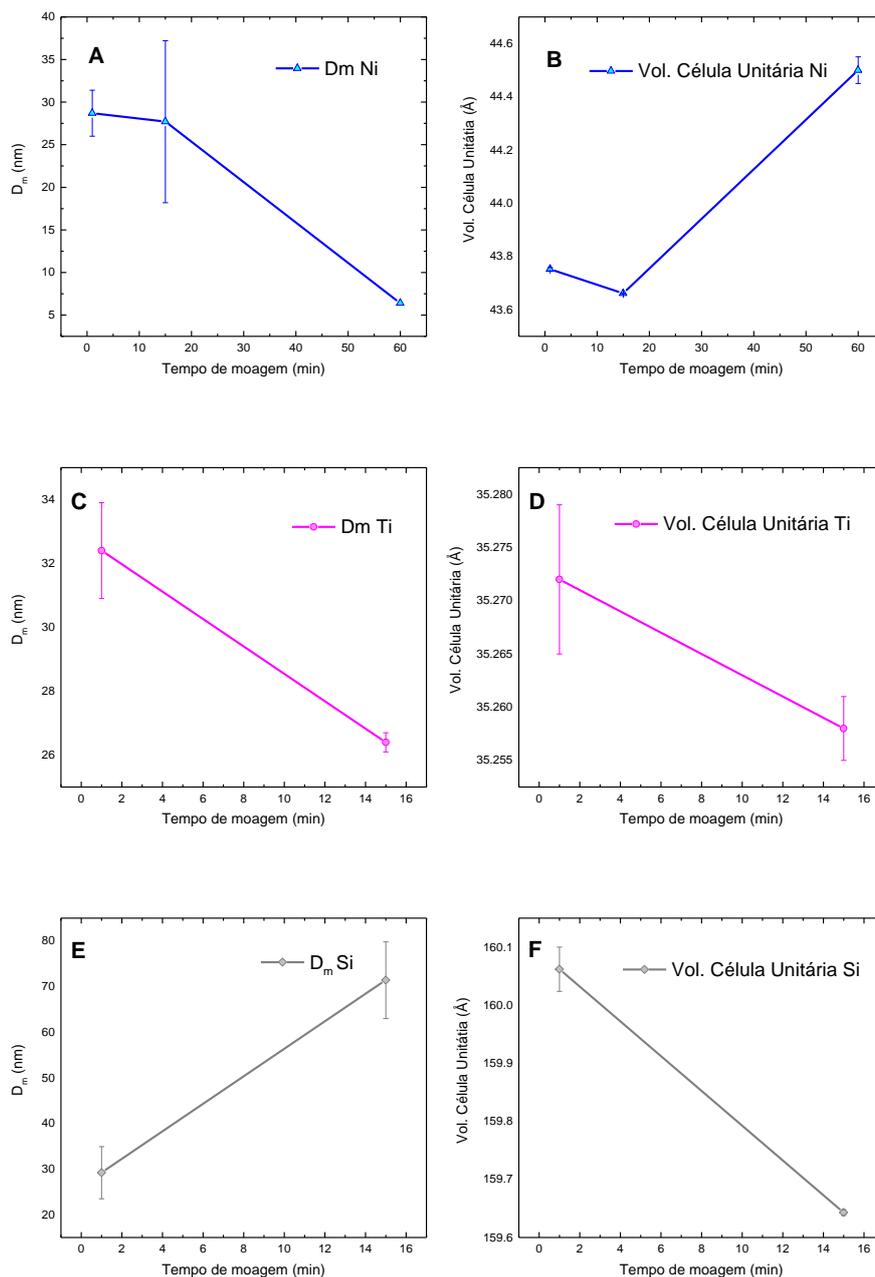
A tabela 18 mostra os valores dos parâmetros de rede das fases identificadas nas amostras do grupo MPJ1, obtidos por meio do refinamento estrutural.

**Tabela 17** - Parâmetros de rede e volume de célula unitária das fases presentes nas amostras do grupo MPJ1

Fase	Estrutura	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
Ni	Cúbica	3.5236(3)	3.5236(4)	3.5236(4)	43.752 (3)
Ti	Hexagonal	2.9496(3)	2.9496(4)	4.6811(4)	35.272 (3)
Si	Cúbica	5.4295(4)	5.4295(4)	5.4295(4)	160.062 (3)
Ni	Cúbica	3.52125(5)	3.52125(5)	3.52125(5)	43.661(3)
Ti	Hexagonal	2.9496(4)	2.9496(4)	4.6794 (4)	35.258 (3)
Si	Cúbica	5.4247(3)	5.4247(4)	5.4247(4)	159.643(3)
Ni	Cúbica	3.5433)	3.543(3)	3.543(3)	44.50 (2)
NiTiSi	Ortorrômbica	6.139(3)	7.010(3)	3.679 (3)	159.4 (1)
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Hexagonal	7.432(3)	7.432(3)	5.135(3)	245.6 (1)
NiTiSi	Ortorrômbica	6.1183)	7.014(3)	3.686 (3)	158.2 (1)
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Hexagonal	7.1(1)	7.1(1)	5.2(1)	229.8 (1)
NiTi	Cúbica	3.021(3)	3.021(3)	3.021(3)	27.5(1)
NiTiSi	Ortorrômbica	6.105(3)	7.013(3)	3.692(3)	158.1(1)
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Hexagonal	7.369(3)	7.369(3)	4.980(3)	234.3 (1)
NiTi	Cúbica	2.988 (3)	2.988 (3)	2.988 (3)	26.7(1)

Na figura 28 podemos ver como o aumento do tempo de MAE influencia no tamanho médio de cristalito e no volume de célula unitária das fases elementares presentes no sistema:

**Figura 28** -  $D_m$  e Vol. de Célula Unitária das fases elementares presentes nas amostras do grupo MPJ1



Como mostram as figuras 28 A e C, nos primeiros 15 minutos de MAE, as colisões entre as esferas de moagem e o material precursor promovem a redução do tamanho médio de cristalito das fases elementares de Ni e Ti.

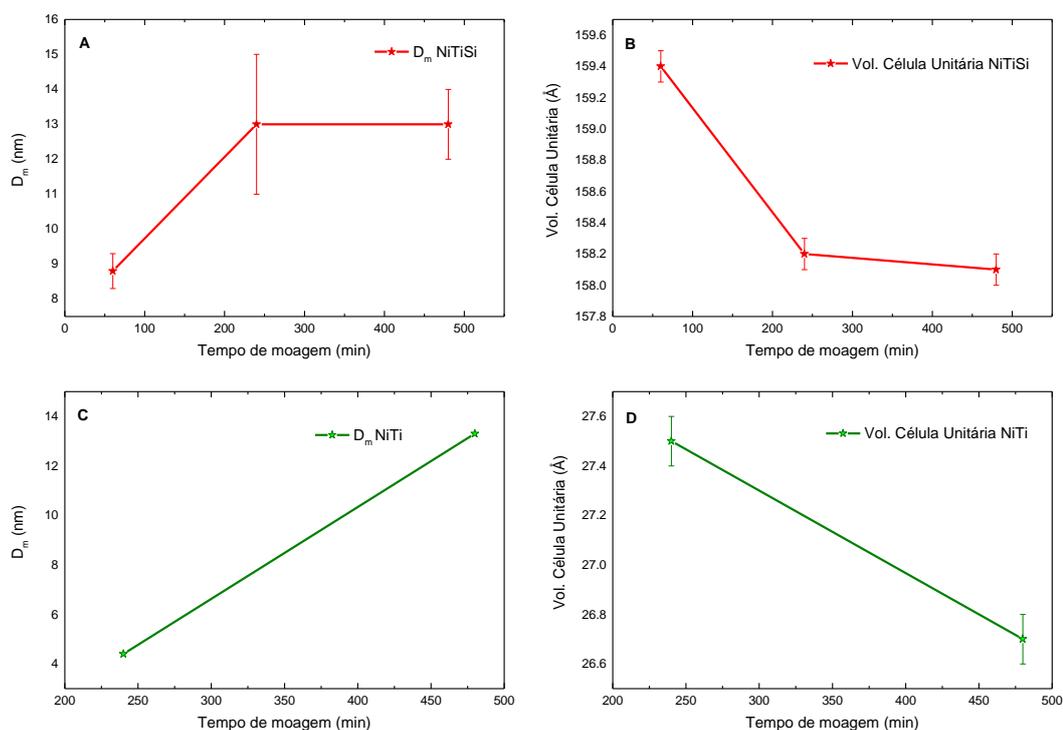
Para o Ti, tal efeito vem acompanhado de uma redução no volume de sua célula unitária, promovida pela fragmentação de suas partículas. Como verificado

anteriormente, os valores de seus parâmetros de rede tendem a diminuir, indicando a densificação das estruturas cristalinas obtidas pelo processo de MAE. Já para fase elementar de Ni, ocorre um efeito contrário, verificado através da análise da figura 28 B, em que a partir de 15 minutos de MAE, conforme ocorre a redução no valor de  $D_m$ , visualizamos um aumento de aproximadamente 2% no volume de sua célula unitária, revelando uma redução em sua densidade, ocasionada pelo acúmulo de defeitos na microestrutura desta fase.

A figura 28 E exibe o comportamento do tamanho médio dos cristalitos da fase elementar de Si em função do aumento do tempo de MAE, onde podemos verificar que os mesmos cresceram mais de 100% em relação ao seu tamanho inicial (1 minuto de MAE). Tal observação pode estar relacionada ao fenômeno de textura, também conhecido como orientação preferencial. A variação no volume de célula unitária desta fase, exibido na figura 28 F, revela o aumento da densidade de defeitos em sua microestrutura, resultando em uma diminuição de seu volume.

Na figura 29, verificamos a influência do tempo de MAE no tamanho médio de cristalito e no volume de célula unitária das fases NiTiSi e Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>:

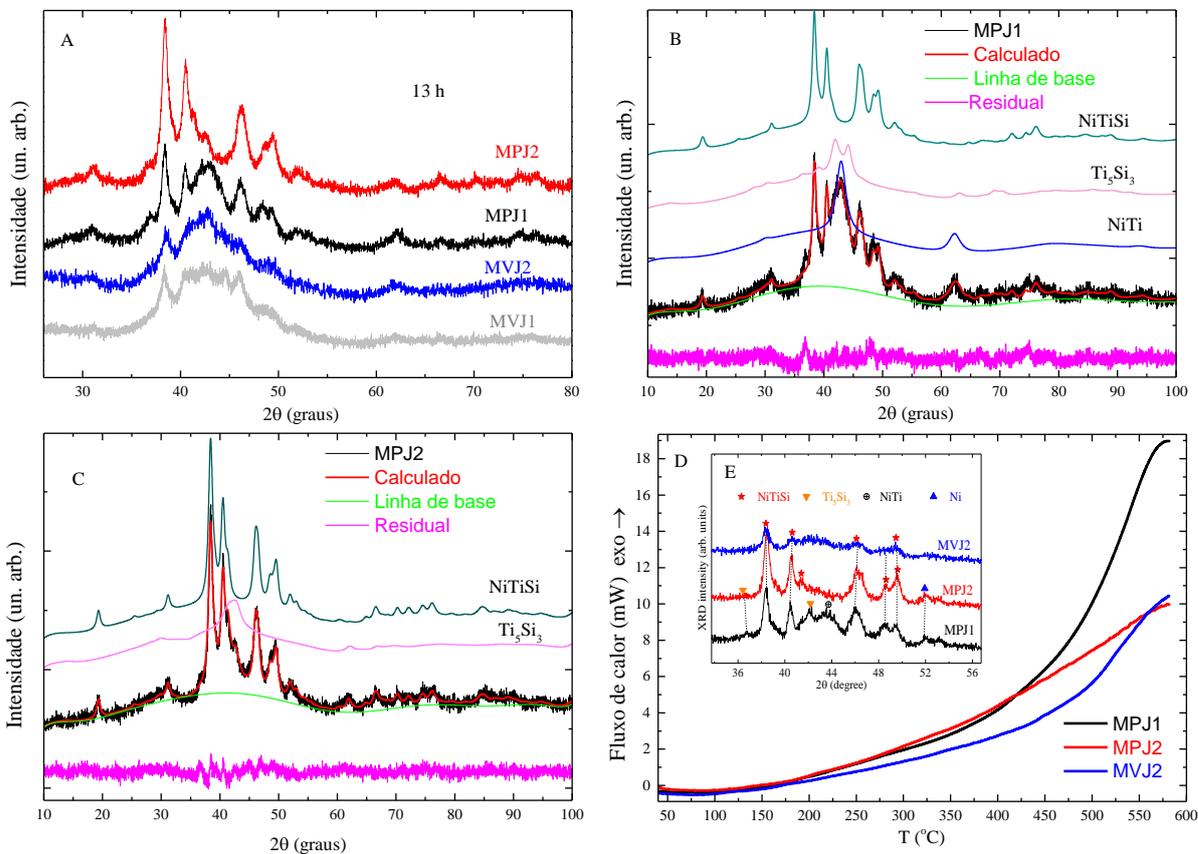
**Figura 29-**  $D_m$  e Vol. de Célula Unitária das fases NiTiSi e Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> presentes nas amostras do grupo MPJ1



De acordo com as figuras 29 A e C, com o aumento do tempo de MAE, ocorre o aumento do tamanho médio de cristalito tanto da solução sólida de NiTiSi, como do composto intermetálico Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, ambos acompanhados de uma redução no volume de suas respectivas células unitária. Podemos verificar, com o auxílio da tabela 18, que os parâmetros de rede destas fases tendem a acompanhar este comportamento, apresentando também uma redução em seus valores, sugerindo que as sucessivas colisões dentro do jarro de moagem levam a formação de uma estrutura densificada.

Nas figuras abaixo (30 A – D), podemos observar a comparação entre os padrões de difração das amostras moídas por 13h nas quatro condições experimentais adotadas neste trabalho (30 A), já as figuras 30B e C exibem o refinamento estrutural das amostras moídas por 13h em moinho planetário, assim como a deconvolução de suas respectivas fases. Na figura 30 D, verificamos as curvas térmicas das amostras analisadas por DSC.

**Figura 30** – (A) DRX das amostras moídas por 13h – (B) Padrão refinado da amostra MPJ1 – (C) Padrão refinado da amostra MPJ2 e (D) análise térmica das amostras MPJ1, MPJ2 e MVJ2



Analisando os padrões de difração das amostras de NiTiSi moídas por 13h, é possível notar que aquelas sintetizadas em moinho do tipo planetário, em atmosfera ambiente, possuem picos mais bem definidos e uma contribuição relativamente menor da fase amorfa. A partir dos refinamentos estruturais das amostras MPJ1 e MPJ2 (figura 30 B e C), verificamos a coexistências das fases NiTiSi e  $Ti_5Si_3$  em ambos, com a diferença de que, na amostra moída de forma intermitente, observa-se a presença da fase NiTi. As curvas DSC exibidas na figura 30 D, observa-se a presença de uma intensa e crescente banda exotérmica, o que corresponde a um evento exotérmico parcial, associado a mudanças estruturais nas amostras, como a cristalização da componente amorfa em alguma das fases presentes. No detalhe da figura 30 D, podemos observar o padrão de difração das amostras MPJ1, MPJ2 e MVJ2 após a análise térmica, concluindo que o aumento de temperatura promoveu melhorias na cristalinidade do

sistema NiTiSi, e que as amostras sintetizadas em moinho planetário (MPJ1 e MPJ2) apresentaram maior decomposição da fase amorfa.

## CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados neste trabalho, obtemos as seguintes conclusões:

- Utilizando-se o moinho do tipo vibratório (SPEX), a formação da liga ternária NiTiSi, de estrutura ortorrômbica, ocorre aos 15 minutos de MAE, em contrapartida, quando a moagem ocorre em moinho planetário, a mesma só é obtida após 1h de processo;
- Após 8h de MAE, os parâmetros de rede e tamanho médio de cristalito do sistema NiTiSi processado em moinho vibratório e planetário são estatisticamente idênticos, estando a diferença no conteúdo percentual da fase majoritária NiTiSi, cujo conteúdo é maior (75.4%) na amostra sintetizada em moinho vibratório;
- Nas condições de processo adotadas, a amostra sintetizada por 13h em moinho vibratório (SPEX) apontou uma pequena porção de Ni elementar, o qual não reagiu durante a MAE;
- Utilizando-se o moinho planetário (EMAX), com 4h de MAE não havia mais indícios das fases elementares referentes aos pós precursores, indicando que todos os elementos reagiram entre si;
- Na amostra de NiTiSi sintetizada em moinho vibratório, em atmosfera de Argônio, não ocorreu a nucleação da fase NiTi, indicando que a atmosfera de moagem pode ser um dos fatores que contribuem para o surgimento desta fase;
- A fase austenística NiTi foi observada em todas as amostras produzidas por meio da moagem em moinho planetário, indicando que, além da atmosfera de moagem, a eficiência na nanometrização das partículas contribui para a formação desta fase;
- O composto intermetálico  $Ti_5Si_3$  foi observado em todas as amostras produzidas neste trabalho;
- O moinho do tipo planetário provou ser mais eficaz na nanometrização das fases presentes;
- O moinho do tipo vibratório produziu amostras com um maior conteúdo de componente desordenada, no entanto, para comprovar a amorfização do sistema, faz-se necessário o uso de outras técnicas de caracterização;

- De acordo com os dados de análise térmica, os eventos exotérmicos associados às amostras MPJ1 e MPJ2 possuem maior entalpia, o que se relaciona a presença de óxidos nas amostras, assim como a menor área superficial de suas partículas;

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] R.P. Feynman, There's plenty of room at the bottom (Transcript of Talk Given on December 29, 1959, at the Annual Meeting of the American Physical Society), *Caltech Eng. Sci.* 23 (1960) 22–36. doi:10.1016/j.copbio.2018.01.029.
- [2] F. Weitzer, M. Naka, N. Krendelsberger, F. Stein, C. He, Y. Du, J.C. Schuster, The ternary system nickel/silicon/titanium revisited, *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie.* 636 (2010) 982–990. doi:10.1002/zaac.201000017.
- [3] H.V. de Medina, R.M. Naveiro, Materiais avançados: novos produtos e novos processos na indústria automobilística, *Production.* 8 (2011) 29–44. doi:10.1590/s0103-65131998000100003.
- [4] J.A. Da-Col, A Brief Overview of Metal Analysis in Alloys and Related Matrices: Some Classical Methods and Modern Spectroscopic Methods, *Rev. Virtual Química.* 6 (2014). doi:10.5935/1984-6835.20140062.
- [5] S.F. Hsieh, S.K. Wu, H.C. Lin, Transformation temperatures and second phases in Ti-Ni-Si ternary shape memory alloys with Si $\leq$ 2 at.%, *J. Alloys Compd.* 339 (2002) 162–166. doi:10.1016/S0925-8388(01)01974-0.
- [6] H. Gleiter, Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure, *Acta Mater.* 48 (2000) 1–29.
- [7] D. Oleszak, Mechanical Alloying—a Novel Method for Synthesis and Processing of Materials •, 96 (1999) 101–112.
- [8] M.B. Baril, G.F. Franco, R.S. Viana, S.M.W. Zanin, Nanotecnologia aplicada aos cosméticos nanotechnology applied to cosmetics, *Tese Pós Grad. Em Ciências Farm. Da UFPR.* (2012) 45–54.
- [9] M. Krasnowski, A. Grabias, T. Kulik, Phase transformations during mechanical alloying of Fe-50% Al and subsequent heating of the milling product, *J. Alloys Compd.* 424 (2006) 119–127. doi:10.1016/j.jallcom.2005.12.077.
- [10] H.J. Fecht, Nanoparticle formation by mechanical attrition, *Nanostructured Mater.* 6 (1995) 33–42. doi:10.1016/0965-9773(95)00027-5.
- [11] M.S. El-Eskandarany, The history and necessity of mechanical alloying, 2015. doi:10.1016/b978-1-4557-7752-5.00002-4.
- [12] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, 46 (2001).
- [13] C. Suryanarayana, C.C. Koch, Nanocrystalline materials – Current research and future directions, *Hyperfine Interact.* 130 (2000) 5–44. doi:10.1023/A:1011026900989.
- [14] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [15] C. Suryanarayana, E. Ivanov, V. V Boldyrev, The science and technology of mechanical alloying, 306 (2001) 151–158.

- [16] C. Suryanarayana, RECENT DEVELOPMENTS IN MECHANICAL ALLOYING, 18 (2008).
- [17] C. Suryanarayana, Chapter 4 Mechanical Alloying, (1998).
- [18] C. Suryanarayana, Suryanarayana\_2001\_Progress-in-Materials-Science.pdf, 46 (2001). doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [19] M. Suryanarayana, C., Grant Norton, X-Ray Diffraction A practical Approach, 1998. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [20] B.D. Cullity, Elements of DIFFRACTION, 1978.
- [21] H. Gleiter, Diffusion in Nanostructured Metals, Phys. Status Solidi. 172 (1992) 41–51. doi:10.1002/pssb.2221720106.
- [22] D.E. Cox, *The Rietveld method. (IUCr Monograph on Crystallography, No. 5)* edited by R. A. Young, J. Appl. Crystallogr. 27 (1994) 440–441. doi:10.1107/S0021889894000439.
- [23] J. Nanosains, Derivation of Scherrer Relation Using an Approach in Basic Physics Course, Nano. 1 (2008) 28–32.
- [24] L. Zhang, J. Wu, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-based alloys: Alloying behavior, microstructure and mechanical property evaluation, Acta Mater. 46 (1998) 3535–3546. doi:10.1016/S1359-6454(98)00026-3.
- [25] M. Hellenbrandt, The inorganic crystal structure database (ICSD) - Present and future, Crystallogr. Rev. 10 (2004) 17–22. doi:10.1080/08893110410001664882.
- [26] H. Liu, Y. Wang, F. Li, X. Zhang, Y. Liu, W. Jiang, G. Cao, E. Guo, L. Wang, H. Xu, C.N. Christodoulou, J. Schlup, G.C. Hadjipanayis, P.R. Patil, V.N. Krishnamurthy, S.S. Joshi, S. Arunkumar, P. Kumaravel, C. Velmurugan, V. Senthilkumar, Preparation of TiB powders by mechanical alloying, J. Appl. Phys. 25 (2008) 266–270. doi:10.1007/s12613-018-1549-z.