



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**SINTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE PÓS DE LIGAS DE  
FERRO PARA APLICAÇÕES AUTOMOTIVAS**

**MAURÍCIO DAVID MARTINS DAS NEVES**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:  
Dr. Francisco Ambrozio Filho**

**São Paulo  
2005**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**SINTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE PÓS DE LIGAS DE FERRO  
PARA APLICAÇÕES AUTOMOTIVAS**

**MAURÍCIO DAVID MARTINS DAS NEVES**



**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear – Materiais**

**Orientador:  
Dr. Francisco Ambrozio Filho**

**SÃO PAULO**

**2005**

*À minha família*

## AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Dr. Francisco Ambrozio Filho não somente pela orientação, mas também pela amizade no decorrer desses anos.

As Dr(as). Dolores Ribeiro R. Lazar e Rejane Aparecida Nogueira pelas sugestões e revisão do texto.

Aos Drs. Luís Filipe Carvalho Pedroso de Lima e Lúcio Salgado pelas sugestões e discussão dos resultados.

Ao Dr. Jesualdo L. Rossi e Dr. José Carlos Bressiani pela utilização da infraestrutura do Centro de Processamento de Pós.

Ao Dr. Nelson B. de Lima e Marilene M. Serna pela realização e discussão dos resultados de difração de raios X.

Aos colegas do Laboratório de Metalurgia do Pó, Alan N. da Silva, Luis Carlos Silva, Eliseu E. de Oliveira, Luis G. Crispim, Oscar Olímpio de A. Filho e João Franklin Liberati.

Aos integrantes dos laboratórios de caracterização microestrutural e mecânica, em especial, ao Celso V. Moraes, Nildemar A. Messias, René R. Oliveira, Glauson A. Ferreira, Mariano Castagnet e Eliel D. Oliveira pela colaboração.

Ao Dr. Valter Ussui pela inestimável ajuda na área de informática.

Aos amigos (as) MSc. Ana Lúcia E. Godoy, Dra. Emília S. Seo, Bel. Odília C. S. Ribeiro, Dra. Marina F. Pillis e Dr. Ricardo M. L. Neto pelo incentivo.

Ao MSc. Renato Panelli e ao Eng<sup>o</sup> Edmo Soares Júnior pela colaboração neste projeto e a empresa Mahle Grupo Brasil pela realização das sinterizações em forno esteira, simulando condições industriais.

Aos Prof(s). Eng<sup>o</sup> Luis Carlos Martinez (coordenador do Departamento de Eng<sup>a</sup> Metalurgia) e MSc. Jorge Kolososki da Faculdade de Engenharia Industrial (FEI) pelo auxílio e incentivo no decorrer do trabalho.

Aos Prof(s) Dr. Roberto Bortolucci (coordenador do Depto de Eng<sup>a</sup> Mecânica) e Dr. Rodrigo Magnabosco (responsável pelo Laboratório de Materiais - LabMat da Faculdade de Engenharia Industrial) pela utilização da infraestrutura laboratorial

Aos bolsistas Mariana Govoni e Felipe dos Santos Rey da Faculdade de Engenharia Industrial pelo inestimável colaboração em parte deste trabalho.

Ao Dr. Daniel Rodrigues pela utilização do Laboratório de Metalurgia do Pó do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

Aos Drs. Flávio Beneducce e João Batista F. Neto do Laboratório de Processamento Pirometalúrgico do IPT pela realização de parte dos ensaios de difusão.

Ao Dr. Amilton Sinátora pela utilização da infraestrutura do Laboratório de Superfícies e Desgaste do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica.

Aos membros titulares e suplentes da banca examinadora: Dr. Aloísio N. Klein (UFSC), Dr. Daniel Rodrigues (IPT), Dr. Arnaldo H. P. de Andrade (IPEN) e Dr. Jesualdo Rossi (IPEN) que dedicaram parte de seu tempo para avaliação desta tese.

Aos colegas do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) pelo companheirismo nestes anos de convivência, que em muito colaboraram para o êxito deste trabalho.

Ao MSc. Renato Panelli e ao Eng<sup>o</sup> Edmo Soares Júnior pela colaboração neste projeto e a empresa Mahle Grupo Brasil pela realização das sinterizações em forno esteira, simulando condições industriais.

Aos Prof(s). Eng<sup>o</sup> Luis Carlos Martinez (coordenador do Departamento de Eng<sup>a</sup> Metalurgia) e MSc. Jorge Kolososki da Faculdade de Engenharia Industrial (FEI) pelo auxílio e incentivo no decorrer do trabalho.

Aos Prof(s) Dr. Roberto Bortolucci (coordenador do Depto de Eng<sup>a</sup> Mecânica) e Dr. Rodrigo Magnabosco (responsável pelo Laboratório de Materiais - LabMat da Faculdade de Engenharia Industrial) pela utilização da infraestrutura laboratorial

Aos bolsistas Mariana Govoni e Felipe dos Santos Rey da Faculdade de Engenharia Industrial pelo inestimável colaboração em parte deste trabalho.

Ao Dr. Daniel Rodrigues pela utilização do Laboratório de Metalurgia do Pó do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

Aos Drs. Flávio Beneducce e João Batista F. Neto do Laboratório de Processamento Pirometalúrgico do IPT pela realização de parte dos ensaios de difusão.

Ao Dr. Amilton Sinátora pela utilização da infraestrutura do Laboratório de Superfícies e Desgaste do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica.

Aos membros titulares e suplentes da banca examinadora: Dr. Aloísio N. Klein (UFSC), Dr. Daniel Rodrigues (IPT), Dr. Arnaldo H. P. de Andrade (IPEN) e Dr. Jesualdo Rossi (IPEN) que dedicaram parte de seu tempo para avaliação desta tese.

Aos colegas do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) pelo companheirismo nestes anos de convivência, que em muito colaboraram para o êxito deste trabalho.

# SINTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE PÓS DE LIGAS DE FERRO PARA APLICAÇÕES AUTOMOTIVAS

Maurício David Martins das Neves

## RESUMO

Neste trabalho avaliaram-se a compressibilidade e a sinterabilidade de misturas de pós compostas por Fe-Mo e Fe-P, diluídas com ferro elementar. Os compostos Fe-Mo e Fe-P ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ) foram misturados ao pó de ferro elementar em diversas concentrações. Foram adicionados aos pós de ferro, pós não ferrosos de níquel, carbono e lubrificante. A caracterização dos compactados foi realizada por medidas de densidade geométrica, relaxação elástica e análise de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das regiões de fratura. Os sinterizados foram caracterizados por medidas de densidade geométrica, exame metalográfico, por meio de imagens obtidas por MEV e por microscopia ótica, e ensaios mecânicos de microdureza Vickers e flexão em três pontos. Os coeficientes de difusão do molibdênio e níquel foram estimados para diversos pares de difusão preparados, exclusivamente, para quantificar a distância difundida nas condições de sinterização. Os valores dos coeficientes de difusão obtidos estão próximos aos indicados na literatura, mas uma estimativa das distâncias percorridas pelos elementos de liga indica, uma microestrutura heterogênea do sinterizado. As amostras sinterizadas foram, posteriormente, submetidas a tratamento térmico e caracterizadas por meio de ensaios de: microdureza Vickers, flexão em três pontos e desgaste. Os resultados mostraram que a adição de partículas duras (Fe-Mo e Fe-P) reduzem a compressibilidade e aumentam a porosidade, provocando, redução da resistência a flexão em três pontos, portanto, menor tenacidade no sinterizado e nas amostras com tratamento térmico. No entanto, a resistência ao desgaste aumenta com a adição das partículas duras e com as adições de Ni e C. As condições de sinterização empregadas não permitiram a difusão completa dos elementos de liga (Ni e Mo) nas partículas de ferro. A microestrutura heterogênea nas amostras, sinterizadas e tratadas termicamente, confirma os resultados obtidos para os coeficientes de difusão do Ni e Mo no pó de ferro.

## SINTERING OF POWDER MIXTURES OF IRON ALLOYS FOR AUTOMOTIVE APPLICATIONS

Maurício David Martins das Neves

### ABSTRACT

The compressibility and sintering behaviour of powder mixtures, composed of Fe-Mo and Fe-P, diluted in elemental iron was investigated in this work. The Fe-Mo and Fe-P ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ) compounds were mixed with iron powder in different concentrations. Additions of non-ferrous powders of nickel, carbon and a lubricant were carried out in the iron powders. The characterization of compacted pellets was performed by geometric density measurements, elastic relaxation and image analysis obtained by scanning electron microscopy (SEM) in the fracture regions. The sintered mixtures were characterized by geometric density measurements, metallographic examination by optical and scanning electron microscopy, Vickers microhardness measurements and three points flexure tests. The molybdenum and nickel diffusion coefficients were estimated for diverse pairs prepared, exclusively, to quantify the diffusion distance under the sintering conditions. The values of diffusion coefficients obtained are close those reported in the literature, but an estimate of alloys elements diffusion distances shows an heterogeneous microstructure of the sintered mixtures. The sintered samples were later submitted to heat treatment and characterized by Vickers microhardness, three point flexure tests and wear tests. The results showed that the addition of hard particles (Fe-Mo and Fe-P) reduces the compressibility and increase the porosity, provoking reduction in three point flexure strength and, therefore, a smaller toughness in the sintered product and in the samples submitted to heat treatment. Nevertheless, the resistance to wear increases with the addition of hard particles and with the addition of Ni and C. The sintering conditions employed did not allow the complete diffusion of the alloy elements (Ni and Mo) in the iron matrix. The heterogeneous microstructure of the samples, sintered and heat treated, confirms the results obtained for the Ni and Mo diffusion coefficients in the iron powder.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>4</b>
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>5</b>
3.1. Peças sinterizadas para aplicações automotivas.....	5
3.2. Produção de pós de ferro e ligas.....	5
3.2.1. Redução em estado sólido.....	6
3.2.2. Atomização.....	8
3.2.2.1. Atomização a água.....	8
3.2.2.2. Atomização a gás.....	9
3.3. Processamento de pós de ferro (ligas de ferro) por M/P.....	10
3.3.1. Pós pré-ligados.....	11
3.3.2. Pós pré-difundidos.....	11
3.3.3. Mistura entre pós.....	12
3.4. Compactação dos pós.....	14
3.4.1. Tipos de compactação.....	14
3.4.2. Mecanismos envolvidos na compactação uniaxial a frio.....	15
3.5. Sinterização.....	16
3.5.1. Processo de sinterização.....	16
3.5.2. Sinterização em estado sólido.....	18
3.5.3. Mecanismos de transporte de massa em fase sólida.....	19
3.5.3.1. Evaporação-condensação.....	20
3.5.3.2. Difusão em superfície.....	20
3.5.3.3. Difusão em volume (de superfície para superfície).....	20
3.5.3.4. Escoamento plástico.....	21
3.5.3.5. Difusão em volume e em contorno de grão.....	21
3.5.4. Porosidade.....	23
3.5.5. Sinterização com fase líquida.....	24

3.5.5.1. Sinterização com fase líquida persistente.....	25
3.5.5.2. Sinterização com fase líquida transiente.....	27
3.5.6. Sinterização de misturas à base de ligas de ferro.....	29
3.6. Influência dos elementos P, Mo, Ni e C.....	30
3.6.1. Fósforo.....	30
3.6.2. Molibdênio.....	30
3.6.3. Níquel.....	31
3.6.4. Carbono.....	31
3.7. Difusão.....	32
3.8. Propriedades mecânicas de ligas de ferro sinterizadas.....	35
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>37</b>
4.1. Matérias-primas.....	37
4.2. Preparação das misturas.....	39
4.3. Caracterização dos pós elementares e da mistura.....	40
4.3.1. Caracterização física.....	40
4.3.2 Caracterização mecânica.....	41
4.4. Processamento.....	41
4.4.1. Compactação uniaxial a frio.....	41
4.4.2. Sinterização.....	41
4.5. Caracterização dos compactados e sinterizados.....	42
4.5.1. Caracterização física.....	42
4.5.1.1. Variação dimensional e recuperação elástica do compactado.....	42
4.5.1.2. Determinação da densidade geométrica.....	43
4.5.2. Caracterização mecânica .....	43
4.5.3. Caracterização microestrutural.....	44
4.5.4. Medidas de concentração de elementos de liga em pares de difusão.....	45
4.6. Tratamento térmico.....	45
4.7. Caracterização das amostras tratadas termicamente.....	46
4.7.1. Caracterização mecânica .....	46
4.7.2. Caracterização microestrutural.....	47

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>48</b>
5.1. Caracterização dos pós.....	48
5.2. Caracterização dos compactados.....	51
5.3. Sinterização.....	56
5.3.1. Ensaios de sinterização e dilatométrica.....	56
5.3.2. Caracterização dos sinterizados.....	63
5.3.3. Estudo em pares de difusão.....	71
5.3.3.1. Material de adição Fe/Ni.....	72
5.3.3.2. Material de adição (MA)/Ni.....	74
5.3.3.3. Ferro /material de adição (MA).....	76
5.3.3.4. Determinação das distâncias de difusão dos elementos de liga.....	78
5.3.4. Propriedades mecânicas.....	80
5.4. Tratamento térmico.....	84
5.4.1 Caracterização microestrutural.....	86
5.4.2. Caracterização mecânica.....	91
5.5. Comentários finais .....	100
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>101</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>103</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>104</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Peças sinterizadas para aplicações automotivas, (a) assento de válvulas, (b) comes do eixo de comando de válvulas, (c) bielas, (d) peças sincronizadoras, (e) capa de mancal, (f) engrenagens e (g) cubos sincronizadores.....	8
Figura 2:	Representação esquemática de um atomizador a água e parâmetros de processo .....	9
Figura 3:	Pó de Fe atomizado a água, imagem obtida por MEV.....	9
Figura 4:	Representação esquemática de um atomizador a gás e componentes principais.....	10
Figura 5:	Pós de aço ferramenta característicos atomizados a gás (atomizador a gás do IPT-Hermiga PSI).....	10
Figura 6	Representação esquemática dos pós de ferro obtidos por diversas seqüências de processamento com adições de carbono e lubrificante, (a) pré-ligado, (b) pré-difundido e (c) mistura de pós elementares, (d) mistura de pós com a presença de ferro pré-ligado.....	12
Figura 7:	Representação esquemática de duas partículas com sinterização em fase sólida .....	19
Figura 8:	Representação esquemática das trajetórias de sinterização, em fase sólida.....	19
Figura 9:	Representação das regiões do pescoço de sinterização.....	21
Figura 10:	Representação esquemática da evolução da região de contato e da variação da porosidade no decorrer da sinterização, (a) ponto de contato inicial, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final da sinterização.....	23
Figura 11:	Posicionamento do poro em relação ao contorno de grão.....	24

Figura 12:	Representação esquemática da sinterização com fase líquida persistente que envolve: (a) mistura de pós, (b) sinterização em estado sólido, (c) rearranjo das partículas, (d) solução-reprecipitação e (e) densificação final.....	25
Figura 13:	Representação esquemática de sinterização com fase líquida transiente.....	28
Figura 14:	Fluxograma de processos para estudo de ligas à base de ferro.....	38
Figura 15:	Representação esquemática do ciclo de sinterização.....	42
Figura 16:	Carga aplicada em relação a profundidade [ $\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ ] alcançada pelo penetrador para o ensaio de microdureza Vickers.....	47
Figura 17:	Micrografias obtidas por MEV dos pós de partida e da mistura “7”, (a) pó de ferro puro, (b) pó Fe pré-ligado, (c) pó de Ni, (d) mistura 7.....	49
Figura 18:	Tempo de escoamento (a) e densidade aparente (b) do pó Fe elementar em relação ao teor de lubrificante.....	49
Figura 19:	Tempo de escoamento em relação ao teor de material de adição para as diversas misturas.....	50
Figura 20:	Densidade a verde do compactado em relação à pressão de compactação.....	51
Figura 21:	Varição $\ln(1/1-D)$ para os pós de Fe de partida e misturas 1, 5, 9, 13 e 17.....	54
Figura 22:	Varição dimensional após a extração da matriz em relação à pressão de compactação representada pela relaxação elástica.....	54
Figura 23:	Imagens obtidas por MEV de amostras compactadas a 700MPa, onde observa-se a partícula “A” de Fe-Mo.....	55
Figura 24:	Densidade do sinterizado ( $d_s$ ) em relação à composição da mistura e pressão de compactação.....	58

Figura 25:	Curvas de variação dimensional ( $\Delta L / L_0$ ) em relação à temperatura para as misturas 1 a 4, 9 a 12, 17 a 20 e o pó Fe elementar, nas etapas de aquecimento (a, c, e) e resfriamento (b, d, f).....	60
Figura 26:	Curva de variação dimensional do MA para temperaturas de 1120 e 1300 °C.....	62
Figura 27:	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura com elétrons retro-espalhados, de amostras sinterizadas, referente às: (a) mistura 8, (b) mistura 9, (c) mapeamento de raios X de Mo mistura 8, (d) mapeamento de raios X de Mo mistura 9, (e) mapeamento de raios X de Ni mistura 9 e (f) mapeamento de raios X de Ni mistura 9. ....	64
Figura 28:	Imagens obtidas por MO das misturas 1 a 4 sinterizadas 1120 °C – 30 minutos.....	66
Figura 29:	Imagens obtidas por MO das misturas 9 a 12 sinterizadas 1120 °C – 30 minutos.....	66
Figura 30:	Imagens dos poros obtidas por microscopia ótica das superfícies das misturas 17 a 20, compactadas com 700 MPa e sinterizadas (1120 °C- 30 minutos em forno esteira), (a) 40MA2Ni0,4C-mistura 17, (b) 40MA5Ni0,4C-mistura 18, (c) 40MA2Ni0,7C-mistura 19, (d) 40MA5Ni0,7C-mistura 20.....	67
Figura 31:	Imagens obtidas por microscopia ótica das misturas 5 a 8, compactadas a 700 MPa e sinterizadas (1120 °C - 30 minutos em forno esteira), (a) 10MA2Ni0,4C-mistura 5, (b) 10MA5Ni0,4C-mistura 6, (c) 10MA2Ni0,7C-mistura 7, (d) 10MA5Ni0,7C-mistura 8. Ataque: Nital (1 %)......	68
Figura 32:	Imagens obtidas por microscopia ótica das misturas 17, 18 e 20 e do MA compactadas a 700 MPa e sinterizadas (1120 °C - 30 minutos em forno esteira), (a) 40MA2Ni0,4C-mistura 17, (b) 40MA5Ni0,4C-mistura 18, (c) 40MA5Ni0,7C-mistura 20 e (d) material de adição (MA).....	69

Figura 33:	Difratogramas de raio X, amostras compactadas com 700 MPa e sinterizadas 1120 °C – 30 minutos, fase ( $\alpha$ ) ferrita e martensita e fase ( $\gamma$ ) austenita, (a) mistura 5 (10MA2Ni0,4C) e (b) mistura 19 (40MA2Ni0,7C).....	70
Figura 34:	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura referentes às regiões de fratura das amostras sinterizadas (1120 °C – 30 minutos em forno esteira), (a) mistura 8 obtida por imagem de elétrons secundários, (b) mistura 8 obtida por imagem de elétrons retro-espalhados, destacando a presença de partícula de Fe-Mo, (c) e (d) mistura 20 (40MA5Ni0,7C) obtidas por imagem de elétrons secundários.....	72
Figura 35:	Imagem obtida por MEV da interface da amostra Fe+0,7C / Ni preparada por compactação a 700 MPa e sinterizada por 1120 °C por 86400 segundos (24 horas).....	73
Figura 36:	Perfil de concentração de níquel em relação à distância da interface Ni/Fe.....	73
Figura 37:	Imagem obtida por elétrons retro-espalhados do par MA / Ni, preparadas por compactação 700 MPa e sinterizadas a 1120 °C por 86400 segundos (24 horas) - material de adição (MA) (região superior) e Ni (região inferior).....	75
Figura 38	: Perfis de concentração dos elementos ferro, molibdênio e níquel, em relação à distância da interface, determinados por espectrometria de energia dispersiva para o par MA / Ni (1120 °C – 24 horas).....	75
Figura 39:	Imagem obtida por MEV com elétrons retro-espalhados – região “A” (Fe+0,4C), região “B” Fe pré-ligado e região “C” pó de Fe puro(1120 °C–86.400 segundos).....	77
Figura 40:	Imagem obtida por microscopia ótica da interface Fe/MA, região superior –MA e região inferior Fe+0,4%C.....	77
Figura 41:	Valores da tensão de resistência à ruptura transversal versus pressão de compactação para diversas misturas. ....	81

- Figura 42: Variação da perda de massa após realização de ensaio de desgaste para as composições, compactação a 700 MPa e sinterização a 1120 °C por 1800 segundos (30 minutos) na condição de desgaste com força de 20 N e  $v = 0,08$  m/s, (a) misturas 5 a 8, (b) misturas 9 a 12, (c) misturas de 13 a 16 e (d) misturas 17 a 20..... 85
- Figura 43: Imagens obtidas por MEV de amostras compactadas a 700 MPa, sinterizadas a 1120 °C por 30 minutos e tratadas termicamente (tempera 920 °C e revenimento 300 °C), (a) mistura 6 (10MA5Ni0,4C), (b) mistura 8 (10MA5Ni0,7C) (c) mistura 17 (40MA2Ni0,4C), (d) mistura 18 (40MA5Ni0,4C), (e) mistura 19 (40MA2Ni0,7C) e (f) (40MA5Ni0,7C), amostras (a), (b), (d) e (f) atacadas com Nital 1%..... 87
- Figura 44: Micrografia ótica das misturas (5 a 8) com 10% de MA submetidas a tratamento térmico – Nital 1%, (a) 2Ni+0,4C, (b) 5Ni+0,4C, (c) 2Ni+0,7C e (d) 5Ni+0,7C..... 88
- Figura 45: Micrografia ótica das misturas (“17” e “20”) com 40% de MA – Nital 1%, (a) mistura 17 (40MA2Ni0,4C), (b) mistura 20 (40MA5Ni0,7C)... 88
- Figura 46: Imagem obtida por MEV da superfície de fratura das amostras com 10% de MA com tratamento térmico (tempera 920 °C e revenimento 190 °C), (a) mistura 5 (10MA2Ni0,4C) e (b) mistura 8 (10MA5Ni0,7C)..... 90
- Figura 47: Imagem obtida por MEV da superfície de fratura das amostras com tratamento térmico (tempera 920 °C e revenimento 190 °C), (a) mistura 17 (40MA2Ni0,4C), (b) mistura 18 (40MA5Ni0,4C), (c) mistura 19 (40MA2Ni0,7C) e (d) mistura 20 (40MA5Ni0,7C)..... 91

Figura 48: Variação da perda de massa após realização de ensaio de desgaste (pino contra lixa) para as composições, compactação a 700 MPa, sinterização a 1120 °C por 1800 segundos (30 minutos) e tratamento térmico (920 °C tempera e 190 °C revenimento) na condição de desgaste com força de 20 N e  $v = 0,08$  m/s, (a) misturas 5 a 8, (b) misturas 9 a 12, (c) misturas de 13 a 16 e (d) misturas 17 a 20..... 98

Figura 49: Imagens obtidas por MEV das amostras, após ensaios de desgaste, sinterizadas (1120 °C por 30 minutos) e tratadas termicamente (tempera a 920 °C e revenimento a 190 °C), (a) imagem da amostra - mistura 9 (20MA2Ni0,4C), (b) mistura 9, (c) mistura 16 (30MA5Ni0,7C) (d) mistura 20 (40MA5Ni0,7C), (e) e (f) mistura 8 (10MA5Ni0,7C)..... 99

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Peças produzidas por metalurgia do pó para veículos europeus.....	6
Tabela 2:	Processos de compactação usados na M/P.....	14
Tabela 3:	Valores do coeficiente de difusão (D) do Ni no Fe (elementar e mistura) para 5h (18.000 segundos) a 1150 °C. ....	35
Tabela 4:	Propriedades de ligas de ferro obtidas em diferentes condições de processamento.....	36
Tabela 5:	Composição química ( em massa) dos pós de partida.....	37
Tabela 6:	Composições nominais em massa das misturas, com adição de 0,4 % de lubrificante.....	39
Tabela 7:	Composição química das misturas, em % em peso, com 0,4%, em massa, de lubrificante (Kenolube=81% ceradiamida + 19% de estearato de Zn (Zn metálico $\leq$ 2% em massa).....	40
Tabela 8:	Valores de microdureza Vickers (HV) obtidos nos pós de partida. ....	51
Tabela 9:	Valores de densidade teórica ( $d_t$ ), densidade a verde ( $d_v$ ), porosidade (p) e parâmetro “A” para os pós de partida e misturas.....	53
Tabela 10:	Relaxação elástica e resistência à flexão de três pontos a verde em relação à composição das amostras e pressão de compactação.....	56
Tabela 11:	Densidade do sinterizado ( $d_s$ ), variação dimensional e porosidade para 700 MPa obtidas para as misturas (M).....	57
Tabela 12:	Valores do coeficiente de D, Q e $D_0$ para o par Fe/Ni.....	74
Tabela 13:	Valores do coeficiente de difusão (D), energia de ativação (Q) e fator pré-exponencial ( $D_0$ ) do níquel no MA para o tempo de sinterização de 86400 s (24 horas) e par MA/Ni.....	76

Tabela 14:	Valores de D, D <sub>0</sub> e Q do molibdênio no par Fe/MA.....	78
Tabela 15:	Distâncias de difusão (x) do níquel em ligas de pó de ferro obtidas por compactação (700 MPa) e sinterização a 1120 e 1150 °C por 86400 segundos (24 horas).....	79
Tabela 16:	Distâncias de difusão (x) do molibdênio no par Fe / MA obtidas por compactação (700MPa) e sinterização a 1120 e 1150 °C por 86400 segundos (24 horas).....	79
Tabela 17:	Valores médios de microdureza Vickers após sinterização (1120 °C – 1800 segundos).....	80
Tabela 18:	Valores de tensão de resistência à flexão transversal (TRS) e módulo de elasticidade transversal (E) das amostras sinterizadas (1120 °C por 30 minutos) calculados por meio das equações 12 e 13, em relação à pressão de compactação (P) e a composição das misturas.....	82
Tabela 19:	Perda de massa das amostras com 10% de adição do material de adição, compactada a 700 MPa e sinterizada (1120 °C por 1800 segundos – 30 minutos).....	83
Tabela 20:	Perda de massa das amostras com 20% de adição do material de adição, compactada a 700 MPa e sinterizada (1120 °C por 1800 segundos – 30 minutos).....	83
Tabela 21:	Perda de massa das amostras com 30% de adição do material de adição, compactada a 700 MPa e sinterizada (1120 °C por 1800 segundos – 30 minutos).....	83
Tabela 22:	Perda de massa das amostras com 40% de adição do material de adição, compactada a 700 MPa e sinterizada (1120 °C por 1800 segundos – 30 minutos).....	84

Tabela 23:	Valores obtidos por difração de raios-X nas amostras compactadas a 700 MPa, sinterizadas (1120°C por 30 minutos) e com tratamento térmico.....	89
Tabela 24:	Valores das propriedades mecânicas das amostras submetidas a tratamento térmico, preparadas a partir das misturas 5 a 8.....	93
Tabela 25:	Valores das propriedades mecânicas das amostras submetidas a tratamento térmico, preparadas a partir das misturas 17 a 20.....	94
Tabela 26:	Valores de microdureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade longitudinal (E) obtidos por nanodureza das diversas regiões das amostras sinterizadas e submetidas ao tratamento térmico.....	95
Tabela 27:	Perda de massa das amostras com 10% de MA sinterizadas (1120 °C por 30 minutos) e submetidas ao tratamento térmico de tempera e revenimento (920/190 °C).....	96
Tabela 28:	Perda de massa das amostras com 20% de MA sinterizadas (1120 °C por 30 minutos) e submetidas ao tratamento térmico de tempera e revenimento (920/190 °C).....	96
Tabela 29:	Perda de massa das amostras com 30% de MA sinterizadas (1120 °C por 30 minutos) e submetidas ao tratamento térmico tempera e revenimento (920/190 °C).....	96
Tabela 30:	Perda de massa das amostras com 40% de MA sinterizadas (1120 °C por 30 minutos) e submetidas ao tratamento térmico tempera e revenimento (920/190 °C) .....	97

## 1. INTRODUÇÃO

A metalurgia do pó (M/P) envolve uma seqüência de processamento que permite fabricar diversos componentes a partir de pós metálicos. A rota de processamento mais empregada na M/P utiliza técnicas de compactação e sinterização, que visam, na maioria das aplicações, diminuir porosidade e elevar propriedades mecânicas. As principais vantagens destas técnicas são: propiciar a fabricação de componentes na forma quase final (“near net shape”), produzir componentes na qual a metalurgia do pó é a única rota de fabricação e possibilitar a automatização em linhas de produção de sinterizados <sup>[1, 2]</sup>.

A M/P é uma rota de processamento, que tem apresentado nos últimos anos, uma utilização crescente, em relação aos processos convencionais (fundição e conformação mecânica). Diversos aspectos motivaram o crescimento da M/P, entre eles destacam-se <sup>[1]</sup>: maior flexibilidade no projeto da liga, possibilidade de eliminação ou redução das operações de acabamento, maior economia de matéria prima, elevada precisão dimensional e redução do consumo energético. Outros fatores positivos podem ser considerados na M/P, tais como, possibilidade de automatização e maior produtividade em linhas de produção <sup>[2]</sup>.

Um setor que tem explorado muito bem as potencialidades da M/P é o da indústria automobilística, especialmente, o segmento de autopeças. Dados extraídos de literatura <sup>[3,4]</sup> indicam consumo e projeção de utilização crescentes, de componentes sinterizados para fabricação de veículos.

A matéria-prima mais usada na fabricação de autopeças sinterizadas é o pó de ferro, obtido pelo processo de atomização. Normalmente, são adicionados elementos de liga (EL) ao pó de ferro, com a finalidade de aumentar as propriedades mecânicas, estáticas e dinâmicas, entre elas, a resistência ao desgaste.

Autopeças empregadas em motores e em transmissão, tais como, polias, engrenagens e peças sincronizadoras são fabricadas utilizando-se pós de Fe, com adições

de EL. Conforme a metodologia de adição dos elementos de liga, os pós de ferro podem ser separados nas categorias de: pré-ligado, pré-difundido e misturas de pós.

A norma MPIF 35 <sup>15]</sup> está relacionada aos materiais particulados obtidos a partir de misturas de pós de: ferro (elementar), ferro pré-ligado de baixa liga e pós elementares não ferrosos (níquel cobre e manganês). Pó de grafite é adicionado à mistura, com objetivo de garantir uma determinada porcentagem de carbono final. As misturas cobertas por esta norma são empregadas na fabricação de componentes com média ou alta densidade e com elevadas condições de temperabilidade, que é obtida com adições de níquel ou cobre. Normalmente, as densidades almejadas são em torno de  $7,0 \text{ g/cm}^3$  e este valor pode ser alcançado, com o emprego de técnicas de compactação uniaxial e sinterização. Estas características fazem da mistura de pós, um material adequado para fabricação de diversos componentes sinterizados.

Na literatura pesquisada são encontrados trabalhos <sup>16, 71</sup> que destacam aspectos benéficos da utilização das misturas de pós de Fe. No entanto, outros trabalhos <sup>18, 91</sup> mencionam características negativas com o emprego destas misturas. Um problema é obter a homogeneização da liga, que depende da composição química e das condições de sinterização, em especial, dos processos de difusão.

As vantagens esperadas a partir do desenvolvimento destas misturas são: maior flexibilidade na composição química inicial da mistura, menor perda de compressibilidade, portanto, maior densidade a verde, menor temperatura de sinterização que permite a utilização de fornos industriais (tipo esteira), menor distorção das peças após a sinterização, matriz com alta tenacidade e presença de regiões com elevada dureza indicadas para aplicações onde a elevada resistência ao desgaste é uma condição necessária.

A combinação de fatores, tais como: redução da pressão de compactação, diminuição da temperatura de sinterização e pequena perda dimensional (distorção) do sinterizado poderiam reduzir o custo de fabricação de diversos componentes sinterizados.

O material de base empregado neste trabalho foi uma mistura de pós de Fe-Mo e Fe-P diluídos com pó de ferro elementar. O composto Fe- Mo e Fe-P foi misturado ao pó de ferro elementar em diversas concentrações. Realizaram-se adições de pós elementares não ferrosos de níquel e grafite (carbono), em diferentes porcentagens. Utilizou-se ainda um lubrificante para facilitar a compactação e a extração da matriz.

A motivação desta pesquisa é estudar o comportamento das misturas de pós com diferentes tamanho de partículas e composição química, nas etapas de compactação, sinterização e tratamento térmico e, também, a influência na microestrutura dos produtos obtidos após cada etapa de processamento. Foram avaliados o comportamento mecânico e as características microestruturais dessas misturas submetidas aos processos de: compactação uniaxial a frio, sinterização em forno esteira e tratamento térmico de tempera e revenimento. Determinaram-se os coeficientes de difusão do molibdênio e do níquel nestas misturas por meio de pares de difusão. As taxas de difusão estão relacionadas a maior homogeneidade microestrutural e, conseqüentemente, à maior eficiência de sinterização.

O molibdênio adicionado na forma de Fe-Mo e o fósforo como Fe<sub>3</sub>P são elementos estabilizadores da fase ferrítica, enquanto o carbono (grafite) e níquel são estabilizadores da fase austenítica. A adição de partículas de maior dureza (Fe-Mo e Fe<sub>3</sub>P) e tamanhos distintos ao pó de ferro elementar alteram o comportamento da compressibilidade da mistura. A presença de fases distintas durante a sinterização e o tratamento térmico modificam as propriedades mecânicas do produto. Entretanto, o efeito conjunto da adição desses elementos de liga ao pó de ferro, nas composições estudadas neste trabalho não tem sido abordado em literatura. Neste sentido, o presente trabalho visa o estudo de ligas de pós de ferro com adições de molibdênio, fósforo, níquel e carbono, empregando-se técnicas de metalurgia do pó.

## **2. OBJETIVOS**

Estudar a compressibilidade e a sinterabilidade de misturas à base de pós de ferro elementar e pós não ferrosos de carbono e níquel, com ou sem adições de ferro-molibdênio e ferro-fósforo.

Avaliar o comportamento mecânico e a microestrutura das misturas submetidas à sinterização e aos tratamentos térmicos.

Avaliar os coeficientes de difusão dos elementos de liga (níquel e molibdênio) no pó de ferro em relação à composição da mistura e às condições de sinterização.

Verificar a possibilidade de utilizar estas misturas como matéria-prima, para a fabricação de componentes sinterizados do segmento de autopeças, por meio de ensaios mecânicos, em especial de desgaste.

### **3. REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1. Peças sinterizadas para aplicações automotivas**

A fabricação de componentes estruturais sinterizados na forma quase final tem experimentado um crescimento médio de 11% ao ano, nos últimos oito anos <sup>[10]</sup>. Nas últimas duas décadas o setor que mais se beneficiou dos aspectos favoráveis da M/P foi o da indústria automobilística, em especial, o segmento de autopeças.

Fujiki <sup>[3]</sup> reportou que, segundo a Japan Powder Metal Association, as principais aplicações da M/P são na fabricação de componentes de motores, transmissão e chassis. Na tabela 1 são mencionados alguns itens fabricados por M/P. Na figura 1 são mostrados alguns componentes fabricados por técnicas de M/P. Dados extraídos de literatura <sup>[11]</sup> mostraram que um automóvel nos Estados Unidos consome 16 kg de sinterizados, enquanto na Europa e no Japão estimaram-se de 8 a 10 kg. Segundo Wittaker <sup>[4]</sup> projeções realizadas indicam um potencial de consumo de 48,5 kg de componentes sinterizados por automóvel, para as próximas duas décadas.

A utilização de ligas de pós de ferro é crescente na fabricação de produtos sinterizados <sup>[11]</sup>, que são empregadas com diferentes composições e diversas seqüências de processamento <sup>[12]</sup>. A variação da seqüência de processamento e da metodologia de adição de elementos de liga resultam em compressibilidades locais diferenciadas e microestruturas distintas.

#### **3.2. Produção de pós de ferro e ligas**

A produção de pós metálicos é influenciada pelos requisitos de: consolidação, aplicação dos produtos e custo de fabricação. Os processos de produção de pós metálicos podem ser divididos em <sup>[2]</sup>: mecânico (cominuição de metais e moagem de alta energia), químico (redução de um composto em estado sólido e decomposição térmica), eletroquímico, atomização (gás, água e centrífuga) e outros processos (vaporização e reações de síntese para pós intermetálicos)

Entre os processos mencionados anteriormente, os mais utilizados na produção de pós de ferro são <sup>[11]</sup>; redução em estado sólido e atomização.

Tabela 1: Peças produzidas por metalurgia do pó para veículos europeus <sup>[13]</sup>

Aplicação	Massa (kg) / veículo	Produção total (1.10 <sup>3</sup> kg)
<b>MOTOR</b>		
Polias	1,2	6.10 <sup>6</sup>
Eixo comando de válvulas	0,4	14,6.10 <sup>6</sup>
Balancim	0,4	4,8.10 <sup>6</sup>
Guia de válvulas	0,4	4,8.10 <sup>6</sup>
Assento de válvulas	0,4	3,6.10 <sup>6</sup>
Bielas	0,5	6,0.10 <sup>6</sup>
Starter/gerador	1,5	1,8.10 <sup>7</sup>
Capa do mancal principal	0,5	6,0.10 <sup>6</sup>
<b>TRANSMISSÃO</b>		
Peças sincronizadoras	1,5	1,8.10 <sup>6</sup>
Engrenagens	1,5	1,8.10 <sup>6</sup>
<b>MECANISMO DE DIREÇÃO ABS</b>		
<b>TRAVAS E CINTOS DE SEGURANÇA</b>		
	0,8	9,6.10 <sup>6</sup>

### 3.2.1. Redução em estado sólido

Pós metálicos podem ser obtidos por técnicas químicas, na qual destaca-se a reação de decomposição de um sólido por um meio gasoso. A redução de óxidos (decomposição de sólido por gás) por atmosfera redutora é o método mais comum de obtenção de pós, quando são empregadas as técnicas químicas <sup>[11]</sup>. Nesta técnica, um concentrado de óxido de ferro (magnetita), previamente, moído para diminuição do tamanho de partícula é reduzido pela presença de um redutor gasoso ou sólido. O comportamento durante o processo e o tamanho de partícula obtido dependem da temperatura de redução <sup>[14]</sup>. Normalmente, ocorre uma elevada variação de volume, em temperaturas de redução baixas, as partículas obtidas apresentam característica de esponja, em temperaturas mais elevadas o processo de sinterização ocorre com maior frequência, gerando partículas maiores. O pó de ferro é o material de maior produção, em escala comercial.



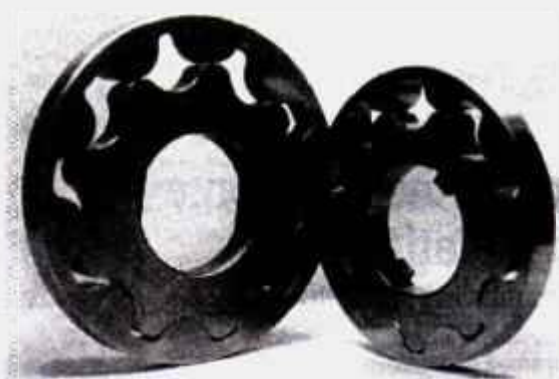
(a)



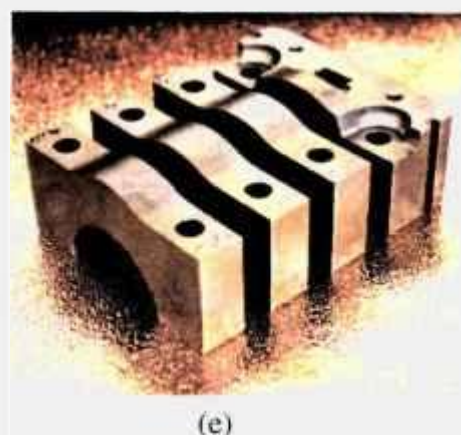
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 1: Peças sinterizadas para aplicações automotivas. (a) assento de válvulas, (b) comes do eixo de comando de válvulas, (c) bielas, (d) peças sincronizadoras, (e) capa de mancal, (f) engrenagens e (g) cubos sincronizadores.

### 3.2.2. Atomização

A atomização é um processo de produção de pós metálicos, em larga escala, que consiste na pulverização de um filete de metal líquido pela incidência de um fluido (gasoso ou líquido) de alta pressão. A elevada velocidade de resfriamento das partículas, combinada com novas técnicas de consolidação tem propiciado o desenvolvimento de novas ligas, com reduzida segregação e refinamento microestrutural. As ligas de pós de ferro (aços baixa liga, inoxidáveis e rápidos) são materiais fabricados comumente por atomização<sup>[11, 15]</sup>.

Os pós processados por atomização apresentam características típicas de: distribuição granulométrica, tamanho médio e forma da partícula, microestrutura e composição química<sup>[16]</sup>. Estas características definem propriedades posteriores do produto, notadamente<sup>[15]</sup>: densidade aparente, escoabilidade, compressibilidade, sinterabilidade, variação dimensional e propriedades mecânicas.

#### 3.2.2.1. Atomização a água

O processo de atomização a água consiste na fusão de um material metálico, em fornos elétricos e vazamento do líquido, por uma abertura no fundo do recipiente, conforme observado na figura 2. O filete de metal líquido proveniente do recipiente é fragmentado, por um jato pressurizado de água. As pequenas gotículas formadas resfriam-se rapidamente e depositam-se no fundo do atomizador. Em consequência da elevada velocidade de resfriamento, as partículas apresentam reduzida segregação<sup>[17]</sup>.

Os parâmetros de atomização, conforme observado na figura 2, influenciam a geometria e o tamanho da partícula<sup>[18, 19]</sup>. As partículas atomizadas a água apresentam uma forma bastante irregular, conforme pode ser verificada na figura 3. A geometria irregular provoca redução da densidade aparente mas, em compensação, possibilita elevada resistência a verde.

A atomização a água é a técnica mais utilizada para produção de pós metálicos. O sucesso comercial da atomização a água é grande, notadamente, para produção de metais sem excessiva oxidação ou onde os óxidos formados durante a sinterização possam ser facilmente reduzidos. Neste aspecto, a produção de pós de ferro e suas ligas, por esta técnica é um sucesso tanto do ponto de vista técnico como econômico.

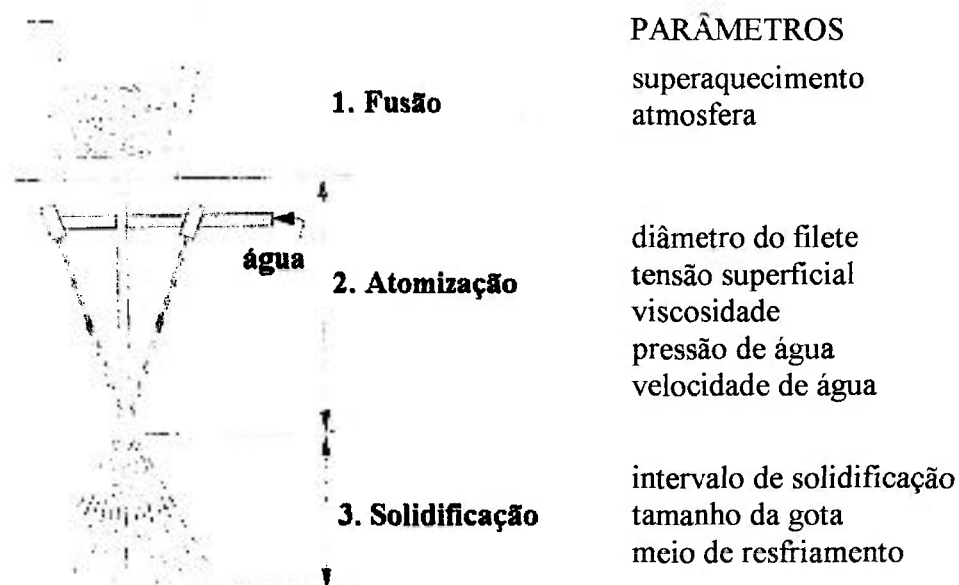


Figura 2: Representação esquemática de um atomizador a água e parâmetros de processo [20].

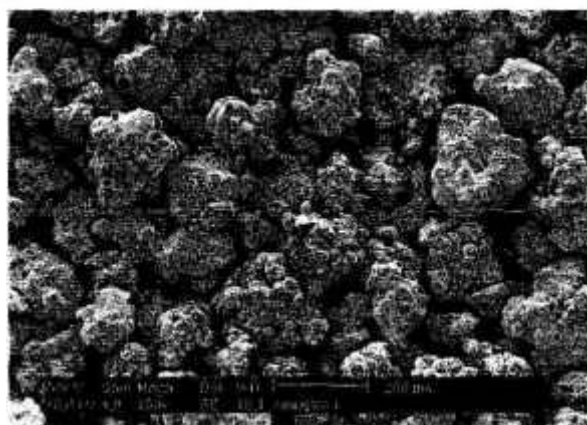


Figura 3: Pó de Fe atomizado a água, imagem obtida por MEV [21].

### 3.2.2.2. Atomização a gás

Na figura 4 é mostrada uma representação esquemática de um atomizador a gás. A fusão é realizada em fornos de indução e posteriormente vazado por um orifício no fundo do cadinho. Neste processo o filete de metal líquido é desintegrado pela incidência de um gás, normalmente, ar, argônio, nitrogênio ou hélio.

Os parâmetros de atomização influenciam na geometria e distribuição granulométrica do pó. Os pós atomizados a gás apresentam uma forma arredondada (figura 5). Comparado-se com os pós atomizados a água, os pós atomizados a gás apresentam

maior empacotamento (maior densidade aparente). A atomização a gás é usada na obtenção de pós elementares e ligas reativas, como por exemplo: aços especiais, ligas de alumínio, cobre, níquel e superligas <sup>[20, 22]</sup>.

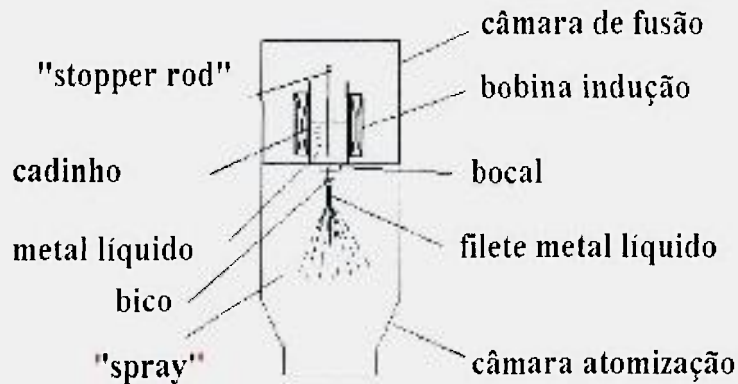


Figura 4: Representação esquemática de um atomizador a gás e componentes principais <sup>[23]</sup>

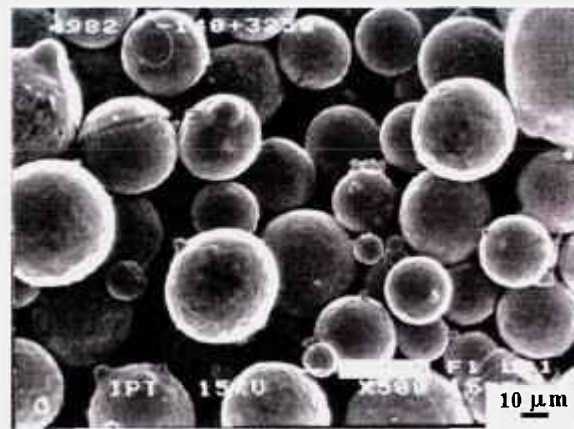


Figura 5: Pós de aço ferramenta característicos atomizados a gás (atomizador a gás do IPT-Hermiga PSI)

### 3.3. Processamento de pós de ferro (ligas de ferro) por M/P

A matéria-prima mais utilizada na confecção de componentes estruturais sinterizados é o pó de ferro atomizado à água <sup>[1]</sup>. Conforme mencionado anteriormente, os componentes sinterizados podem usar, em sua fabricação, além do pó de ferro elementar, outros pós ferro, que são divididos por metodologias de adição de elementos de liga, nas categorias de <sup>[24-26]</sup>: pré-ligados, pré-difundidos e misturas de pós.

### 3.3.1. Pós pré-ligados

Os pós pré-ligados são fabricados com elementos de liga (EL) fundidos com o próprio pó de ferro e posteriormente atomizados, conforme mostrado na figura 6a. Portanto, a adição do elemento de liga é realizada antes da consolidação. A adição de elementos de liga pode prejudicar a compressibilidade, em virtude do aumento da dureza das partículas. Segundo James <sup>[25]</sup>, pós de Fe pré-ligados são menos compressíveis do que o ferro puro, por causa do endurecimento por solução sólida provocado pela presença do elemento de liga. O aumento da dureza é proporcional a quantidade e a natureza dos EL. Elementos de liga que possuem diferenças significativas de raios atômicos, em relação ao Fe, aumentam a dureza. O carbono é uma exceção, em relação aos elementos de pequeno diâmetro atômico, uma vez que, provoca também, endurecimento das partículas de ferro, por esta razão sua adição é realizada separadamente como pó de grafite.

A vantagem dos pós pré-ligados está relacionada à maior homogeneidade das partículas unitárias. O elemento de liga está distribuído uniformemente pelas partículas, produzindo sinterizados com elevada homogeneidade química. <sup>[26]</sup>.

Uma técnica de consolidação que vem sendo utilizada nos pós pré-ligados é a dupla compactação com a dupla sinterização. Segundo dados extraídos da literatura <sup>[27]</sup> é possível obter valores de 7,3 g/cm<sup>3</sup> para densidade a verde, por meio desta técnica. Outra metodologia de consolidação normalmente empregada é a compactação a morno, na qual a ferramenta de compactação é pré-aquecida entre as temperaturas de 120 a 160 °C possibilitando alcançar densidades em torno de 7,4 g/cm<sup>3</sup> <sup>[24]</sup>. Rutz et al. <sup>[28]</sup> compactaram a morno, com pressão de 690 MPa, um pó de ferro pré-ligado com 0,85 e 1,5%Mo (% em massa) e obtiveram densidades, respectivamente, de 7,37 g/cm<sup>3</sup> e de 7,35 g/cm<sup>3</sup> com temperaturas de aquecimento da matriz entre 130-150 °C.

### 3.3.2. Pós pré-difundidos

Os pós pré-difundidos são formados durante uma operação de tratamento térmico, em atmosfera redutora, na qual se cria uma auréola de elementos de liga (níquel, molibdênio ou cobre) na superfície da partícula de ferro (figura 6b). A adição dos EL segundo esta metodologia favorece o aumento das propriedades mecânicas sem perda significativa da compressibilidade <sup>[29, 30]</sup>. A adição de lubrificantes pode auxiliar na obtenção de maior compressibilidade. No entanto, a microestrutura após a sinterização é mais heterogênea, em relação aos pós de ferro pré-ligados. Normalmente, são observadas,

na região do núcleo, pequena quantidade de elementos de liga e uma rede contínua com pescoços de sinterização, que apresentam ferro com elevada porcentagem de elementos de liga <sup>[30]</sup>.

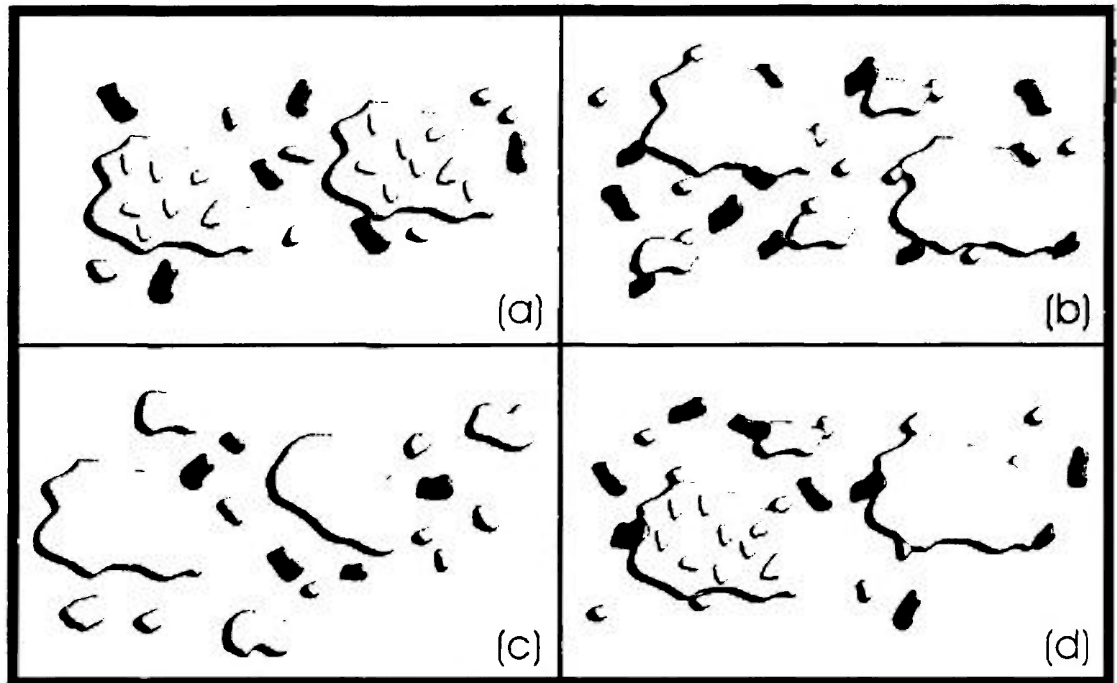


Figura 6: Representação esquemática dos pós de ferro obtidos por diversas seqüências de processamento com adições de carbono e lubrificante <sup>[11]</sup>, (a) pré-ligado, (b) pré-difundido e (c) mistura de pós elementares, (d) mistura de pós com a presença de ferro pré-ligado.

### 3.3.3. Mistura entre pós

Alguns autores <sup>[7,10-12,31]</sup> consideram a mistura entre pós um caminho mais fácil e flexível para obter-se materiais para M/P. A técnica de mistura de pós ocorre com menor tempo e custo, em relação aos processos de obtenção dos pós pré-ligados e pré-difundidos. Outro aspecto positivo está relacionado à compactação, pois a mistura não apresenta redução significativa da densidade a verde, em consequência da utilização de uma fração de pós com elevada compressibilidade. A porosidade não aumenta significativamente, portanto, a queda das propriedades mecânicas não é elevada. Os sinterizados de misturas de pós de ferro foram estudados por Nurthen <sup>[31]</sup>, para aplicações onde a resistência ao desgaste é um requisito de elevada importância.

Um aspecto negativo na utilização das misturas é a possibilidade de segregação<sup>[8]</sup> nas etapas de processamento: preparação da mistura, compactação e sinterização. Em consequência da diversidade microestrutural devem ocorrer áreas com diferentes respostas ao tratamento térmico. Narashimam<sup>[11]</sup> considera também pós de ferro com adição de outros pós elementares, conforme mostrado esquematicamente, na mistura da figura 6c. Na figura 6d é mostrada uma representação esquemática da mistura de pós (“hibrid alloys”), contendo pós de ferro pré-ligados.

A aplicação crescente de pó de ferro e ou misturas de pós como matéria-prima na indústria automobilística é motivada por diversas características benéficas<sup>[3, 32]</sup>. É consenso entre os fabricantes que as principais características destas misturas devem ter: adequada escoabilidade, alta compressibilidade, pequena recuperação elástica após a extração da matriz (“springback”), boa resistência a verde, baixa variação dimensional após a sinterização e elevadas propriedades mecânicas, estáticas e dinâmicas, após a sinterização e tratamento térmico.

A escoabilidade é uma importante característica, pois, junto com a densidade aparente, está diretamente relacionada ao adequado preenchimento da cavidade da matriz, pelo pó ou pela mistura. A compressibilidade afeta a densidade obtida após a compactação, que por sua vez altera as propriedades finais dos componentes após a sinterização e tratamento térmico. A recuperação elástica após a extração, além de influenciar a dimensão do componente está relacionada também, ao projeto da ferramenta de compactação. A resistência a verde elevada é necessária para prevenir o aparecimento de trincas, durante a extração da matriz para permitir o manuseio do compactado. Variação dimensional pequena do sinterizado é um requisito para garantir as rígidas tolerâncias dimensionais, de componentes, em especial, as autopeças.

A viabilidade de utilização de algumas misturas de pós de ferro com adições de EL é mostrada em diversos trabalhos<sup>[7, 10-12, 33-38]</sup>. No entanto, estudos que envolvam simultaneamente o emprego de misturas de pós de ferro do tipo, elementar, pré-ligado com molibdênio e compostos com fósforo (Fe<sub>3</sub>P), além de adições de pós não ferrosos, níquel e carbono, não é um assunto comum, que tenha sido abordado na literatura. As diferenças de comportamento dos elementos de liga durante as etapas de compactação, sinterização e tratamento térmico podem ser consideradas como dificuldades adicionais.

### 3.4. Compactação dos pós

#### 3.4.1. Tipos de compactação

A compactação visa consolidar pós e reduzir a fração de vazios (poros), isto é, elevar a densidade e aumentar a ligação entre as partículas, com objetivo de melhorar resistência a verde e facilitar o manuseio antes da sinterização. Segundo o tipo de compactação podem ser utilizados: pós e matrizes aquecidas ou a temperatura ambiente, matrizes moles ou duras, cilindros de laminação e ondas de choque. Na tabela 2 é mostrado um resumo dos processos de compactação mais usados na metalurgia do pó.

A compactação uniaxial a frio de pós é uma técnica bastante utilizada em linhas de produção e fabricação de componentes na forma quase final. Esta técnica é bastante utilizada no setor automobilístico <sup>[1]</sup>, em consequência do: baixo custo, poucas operações de acabamento, possibilidade de automatização e elevada reprodutibilidade. O processo consiste no preenchimento da cavidade da matriz, compactação, descarregamento da pressão e extração do compactado.

Tabela 2: Processos de compactação usados na M/P <sup>[1]</sup>.

Processo Propriedade	Uniaxial a frio	Isostática a frio	Isostática a quente	Forjamento a frio	Uniaxial a morno	L*	E*
Pressão [Pa]	$7.10^8$ (A)	$4.10^8$ (M)	$2.10^8$ (B)	$8.10^8$ (A)	$7.10^8$ (A)	(B)	$1.10^9$ (A)
Temperatura da matriz [°C]	TA	TA	1200 (A)	TA	100-200	TA	(A)
Taxa de Deformação	(A)	(B)	(A)	(A)	(A)	(B)	(A)
Direção de deformação	1	3	3	1	1	1	1
Complexidade Geométrica	(A)	(M)	(B)	(M)	(M)	(B)	(B)
Precisão	(A)	(B)	(B)	(M)	(A)	(A)	(B)
Utilização	(A)	(M)	(B)	(B)	(B)	(M)	(B)

L\*=laminação, E\*=explosão, (A)=alto, (M)=moderado, (B)=baixo, TA=temperatura ambiente

Diversos autores verificaram <sup>[39-41]</sup> que as propriedades mecânicas e microestruturais dependem da qualidade do compactado. A porosidade afeta as propriedades a verde e reduz o desempenho dos sinterizados. As propriedades mecânicas do sinterizado são afetadas pela morfologia e tamanho do poro e porosidade total. O comportamento dos pós durante o preenchimento da matriz e na compactação influenciam o valor e a distribuição da densidade a verde.

### 3.4.2. Mecanismos envolvidos na compactação uniaxial a frio

Os mecanismos envolvidos na compactação uniaxial a frio de pós elementares são: rearranjo e reorientação, deformação elástica, deformação plástica e fragmentação associada à presença de materiais frágeis. Em pressões baixas o aumento da densidade a verde resulta do rearranjo das partículas, até um empacotamento máximo do pó, que depende do tamanho e formato das partículas. O contínuo aumento da pressão de compactação contribui para a deformação plástica e a fragmentação, que depende do comportamento frágil ou dúctil das partículas durante a compactação <sup>[11]</sup>.

Segundo Bouvard <sup>[42]</sup>, as misturas de pós com diferenças de dureza e de tamanho das partículas apresentam um comportamento diferente durante a compactação, em relação aos do pós elementares. A presença de partículas duras prejudica a compactação sendo consideradas duas situações. A primeira quando a tensão de escoamento da partícula de menor dureza é elevada em relação a pressão aplicada, o aumento da densidade é favorecido pelo rearranjo da partícula. A segunda quando a deformação das partículas de menor dureza é o principal mecanismo, as partículas duras prejudicam o aumento da densidade, em especial, quando estas apresentam menor tamanho, em relação as partículas de menor dureza.

Martin e Bouvard <sup>[43]</sup> mencionaram para misturas de partículas moles e duras com tamanhos similares, dois efeitos para explicar a dificuldade de compactação. O primeiro o efeito é a formação de uma rede de partículas duras, que suporta uma fração elevada da carga e o segundo é a deformação adicional que as partículas moles sofrem em contato com partículas duras.

Lange et al. <sup>[44]</sup> estudaram a compactação de uma mistura de partículas moles e duras com diferentes porcentagens. Dois mecanismos foram sugeridos para explicar o comportamento da mistura. Inicialmente, a densificação é dificultada, pela presença de partículas de menor dureza, que criam vazios em torno da partícula de maior dureza e, posteriormente, estas partículas moles sofrem uma deformação adicional e preenchem

estes vazios. Outro mecanismo observado está relacionado ao fato, que a carga não pode ser completamente transmitida as partículas moles, por causa da formação de uma rede contínua de partículas duras.

Durante a etapa de compactação de pós metálicos, o comportamento elástico das partículas não influencia a resposta do compactado, ao contrário do comportamento plástico. A elasticidade é de grande importância no descarregamento do compactado, pois controla a recuperação elástica (springback) e a resistência a verde. Elevado valor de recuperação elástica pode provocar a presença de trincas e vazios gerados pela expansão do compactado. A recuperação elástica é de elevada importância prática, notadamente em peças com alto grau de precisão dimensional, como por exemplo, em autopeças. Kuroki <sup>[45]</sup> observou que a anisotropia após a sinterização pode ser atribuída à recuperação elástica anisotrópica, durante a compactação uniaxial a frio.

Martin <sup>[46]</sup> observou que o descarregamento de um compactado envolve diversos fenômenos de interação na região de contato entre duas partículas, tais como: plasticidade no contato antes do descarregamento, recuperação elástica, afastamento entre as superfícies das partículas durante o descarregamento e possível rearranjo entre as partículas. Demonstrou, também, que a recuperação elástica não pode ser considerada apenas um problema elástico, mas envolve características inelásticas, tais como, perda de coesão entre as partículas.

A compressibilidade de um pó ou uma mistura de pós pode ser alterada por diversos parâmetros, tais como: forma de aplicação da pressão, geometria e tamanho da partícula, dureza e propriedades físicas do material particulado. Portanto, a compressibilidade influencia diretamente a densidade a verde, a quantidade de porosidade e a recuperação elástica.

### **3.5. Sinterização**

#### **3.5.1. Processo de sinterização**

O processo de sinterização consiste em aquecer as partículas de pó, em temperaturas inferiores ao ponto de fusão, de pelo menos um dos constituintes majoritários, com o objetivo de promover a união entre as partículas. No processo de sinterização, as áreas de contato formadas durante a compactação apresentam redução da área superficial e do raio de curvatura, podendo ocorrer uma perda do contorno original da partícula. A movimentação dos átomos propicia a união das partículas, por meio da formação de um pescoço de sinterização, que eleva a resistência do sinterizado <sup>[1]</sup>.

A principal força motriz da sinterização é a redução de energia total do sistema, associada às áreas de superfícies livres e das interfaces. As tensões, decorrentes das superfícies e interfaces tendem a diminuir pela redução da área. Nos pós existe um excesso de energia atribuído a elevada área de superfície. Durante a sinterização a área de superfície é diminuída pelo aumento da área de contacto. Para assegurar a continuidade da sinterização é necessário que os átomos tenham mobilidade suficiente para atingir novas posições. A mobilidade atômica depende da temperatura <sup>[47]</sup>. A energia para ocorrer a sinterização é proveniente da energia de superfície. Em pós irregulares e finos a energia total é maior do que em pós esféricos de maior granulometria.

Dois fatores contribuem para a sinterização: movimentação atômica e as tensões relacionadas, a curvatura das superfícies e as interfaces. A relação entre as tensões ( $\sigma$ ) geradas pelas forças capilares e as tensões superfície é dada pela equação de Laplace <sup>[15, 48]</sup>:

$$\sigma = \gamma(1/r_1 + 1/r_2) \quad (1)$$

na qual:

$\gamma$  = tensão de superfície

$r_1$  e  $r_2$  = raios de curvatura de partículas em contato

As tensões calculadas pela relação de Laplace causam um gradiente no potencial químico entre as superfícies de diferentes raios de curvatura. As tensões na sinterização são de pequena intensidade e a movimentação atômica é o fenômeno dominante. A movimentação atômica nos pós de ferro, à temperatura ambiente, é pequena, no entanto, aumenta significativamente com a elevação da temperatura.

A equação de Arrhenius descreve os fenômenos de difusão atômica e mostra a dependência da temperatura com a movimentação atômica <sup>[49]</sup>:

$$D = D_0 \exp(-Q/R.T) \quad (2)$$

na qual:

$D$  = difusividade [ $m^2/s$ ],

$D_0$  = fator pré-exponencial (fator de frequência) [ $m^2/s$ ],

$R$  = constante universal dos gases [ $cal/mol.K$ ],

$T$  = temperatura absoluta [ $K$ ] e

$Q$  = energia de ativação [ $cal/mol$ ].

O movimento atômico depende da energia de ativação [Q]. A energia de ativação é composta pela soma das parcelas [Q<sub>B</sub>+ Q<sub>N</sub>]. O valor de Q<sub>B</sub> refere-se à energia (vibração) do átomo para quebrar as ligações existentes com átomos vizinhos e a parcela [Q<sub>N</sub>] é a energia associada à formação de sítios de lacunas próximos ao átomo. A equação de Arrhenius pode ser reescrita levando em consideração estas parcelas <sup>[49]</sup>, conforme a relação:

$$N_A = N_0 \exp [ - (Q_B + Q_N) / RT] \quad (3)$$

na qual:

N<sub>A</sub> / N<sub>0</sub> representa o número de locais disponíveis ou de átomos com energia suficiente para se movimentar em relação ao número total de átomos.

### 3.5.2. Sinterização em estado sólido

A difusão atômica via lacunas é obtida pelas mudanças da posição de átomos com lacunas. A movimentação de lacunas ocorre de uma região de elevada concentração para uma região com baixa concentração de defeitos, enquanto a movimentação atômica acontece em direção oposta. O resultado é a formação de um pescoço de sinterização entre duas partículas em contato <sup>[49]</sup>.

Na figura 7 é mostrado um modelo de duas partículas com um ponto de contato e a formação do pescoço de sinterização. Na figura 7a, o pescoço de sinterização é formado sem a aproximação dos centros das partículas (sem alteração dimensional), sendo que o material para formação do pescoço é obtido de regiões vizinhas e se aloja na superfície das partículas. O pescoço de sinterização, representado na figura 7b, provoca aproximação dos centros das partículas e contração dimensional. Portanto, se a obtenção de densidade próxima à teórica for um requisito, então a aproximação dos centros deve ser o fenômeno dominante no processo.

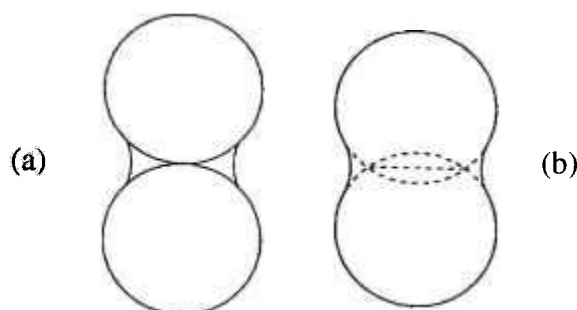


Figura 7: Representação esquemática de duas partículas com sinterização em fase sólida <sup>[49]</sup>.

### 3.5.3. Mecanismos de transporte de massa em fase sólida

A sinterização de metais em estado sólido está associada à troca de posição de átomos com lacunas. Os poros podem ser considerados como acúmulo de lacunas. A movimentação, acúmulo e aniquilação de lacunas são eventos que controlam a sinterização. Os átomos e lacunas podem se movimentar via superfície como pelo volume.

Na figura 8 é mostrada uma representação esquemática de duas esferas com as trajetórias de movimentação de átomos e lacunas, envolvidos na sinterização no estado sólido em metais puros <sup>[2]</sup>. O transporte de superfície, ocorre pelos mecanismos de: evaporação-condensação (trajetória 1), difusão via superfície (trajetória 2) e difusão em volume (trajetória 3). O mecanismo de transporte em volume acontece por meio de: fluxo plástico (trajetória 4), difusão em volume (trajetória 5) e difusão via contorno de grão (trajetória 6), conforme representado na figura 8. O transporte de massa via superfície começa e termina na superfície e não apresenta aproximação dos centros das partículas. O transporte em volume se origina no interior da partícula e termina na região do pescoço de sinterização, ocasionando aproximação dos centros da partícula. Segundo Kayser <sup>[50]</sup> todos os mecanismos provocam crescimento do pescoço de sinterização, mas apenas a difusão, via contorno de grão e em volume, levam à contração do compactado durante a sinterização.

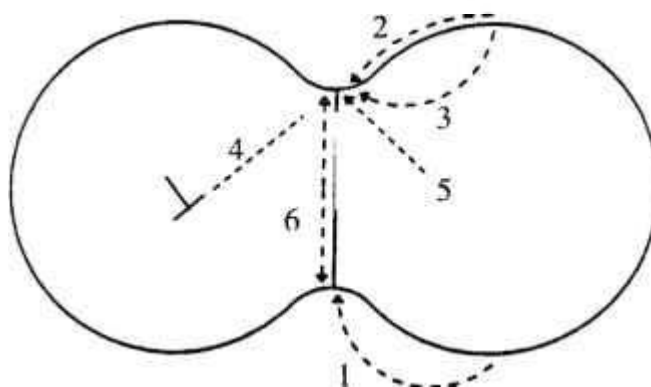


Figura 8: Representação esquemática das trajetórias de sinterização, em fase sólida <sup>[2]</sup>

### **3.5.3.1. Evaporação-condensação**

O mecanismo de evaporação-condensação provoca um reposicionamento de átomos localizados na superfície da partícula. A evaporação ocorre em uma superfície plana ou convexa, podendo o transporte ser facilitado pela presença de poros. A condensação ocorre numa superfície normalmente côncava, como por exemplo, no pescoço de sinterização. O resultado é a redução da área de superfície total, ocasionado pelo aumento do raio do pescoço de sinterização, sem mudança na distância entre os centros das partículas.

Na sinterização de ligas de ferro este mecanismo não é relevante, sobretudo pela reduzida área para o processo de condensação na superfície côncava <sup>[47]</sup> e, também devido à baixa pressão de vapor à temperatura de sinterização para a maioria dos metais. Portanto, na sinterização de diversos metais este mecanismo é ignorado por contribuir pouco para o transporte de massa <sup>[49]</sup>.

### **3.5.3.2. Difusão em superfície**

A força motriz deste mecanismo é a diminuição da energia, em consequência da interação de átomos com os defeitos de superfície dos sólidos (imperfeições e lacunas). A difusão em superfície tem menor energia de ativação, em relação aos outros mecanismos, e inicia-se a temperaturas inferiores à dos outros mecanismos de sinterização.

A movimentação do material ocorre apenas na superfície e, portanto, o volume de poros não é alterado e não existe contração. A taxa de crescimento do pescoço de sinterização, por difusão em superfície, pode ser da ordem de dez vezes superior, ao corresponde no mecanismo de difusão em volume <sup>[47]</sup>. O mecanismo de difusão em superfície perde importância com a elevação da velocidade de aquecimento e com o processo de sinterização.

Nos pós metálicos, em especial nos pós de ferro, este mecanismo é importante apenas no aquecimento da sinterização.

### **3.5.3.3. Difusão em volume (de superfície para superfície)**

O último mecanismo de superfície considerado é a difusão em volume (superfície para superfície). Neste mecanismo a difusão ocorre de uma fonte localizada na superfície para uma região também na superfície. O caminho de difusão dos átomos e dos defeitos pode ser pela superfície (mais provável, pois possui menor energia de ativação) ou

pela rede cristalina. Segundo German <sup>[49]</sup> este mecanismo, embora possível, não é freqüentemente observado na sinterização de metais, em especial no ferro.

#### 3.5.3.4. Escoamento plástico

Este mecanismo é importante durante o aquecimento, em particular se o compactado foi deformado plasticamente durante a etapa de compactação. As discordâncias interagem com as lacunas e melhoram o transporte de massa durante o aquecimento da sinterização. As discordâncias se movimentam pela interação e eliminação de lacunas. Em trabalho realizado por Brett e Seigle <sup>[51]</sup>, em ligas de cobre não foi observado o fenômeno de fluxo plástico nos estágios finais de sinterização. Segundo German <sup>[49]</sup>, evidências de fluxo plástico durante a sinterização de pós de ferro foram observadas apenas sob condições de aquecimento, não se sustentando sob condições isotérmicas.

#### 3.5.3.5. Difusão em volume e em contorno de grão

A diferença entre os raios de curvatura, do pescoço de sinterização e de áreas adjacentes causa, uma diferença de tensões e de potencial químico entre estes pontos. Simultaneamente ocorre um gradiente de concentração de lacunas entre as duas regiões. A diferença de concentração de lacunas nas superfícies, com diferentes raios de curvatura causa um fluxo de lacunas das regiões do pescoço (elevado raio de curvatura) para regiões adjacentes (baixo raio de curvatura), conforme representado na figura 9. Onde “p” é o raio de curvatura do pescoço, “X” é o raio do pescoço sinterizado e “R” é o raio da partícula.

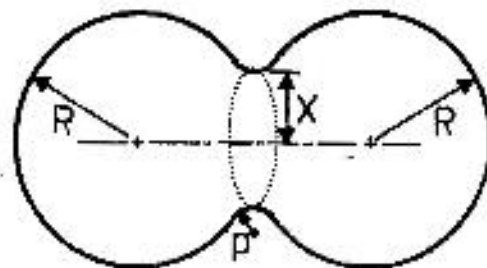


Figura 9: Representação das regiões do pescoço de sinterização <sup>[49]</sup>

Em uma superfície côncava (pescoço de sinterização) a concentração de lacunas é maior do que a concentração de equilíbrio em superfícies convexas (superfície da

partícula). Portanto, existe um transporte de matéria em sentido oposto ao fluxo de lacunas, isto é, da partícula para o pescoço de sinterização <sup>[47]</sup>. A movimentação dos átomos e das lacunas na rede cristalina proporciona a sinterização via difusão em volume. A sinterização de pós elementares segue a 1ª lei de Fick, que é expressa pela relação <sup>[49]</sup>:

$$J = - D_v (dC/dx) \quad (4)$$

na qual:

J = fluxo de átomos ou lacunas por unidade de área e de tempo,

$D_v$  = difusividade

dC = variação da concentração de lacunas ou átomos em uma distância dx.

O mecanismo de transporte em volume não é o mais importante para os pós de ferro, mas controla a sinterização de compostos com estreita estequiometria, como os materiais cerâmicos. A energia para ocorrer a difusão em volume é maior do que a energia para os mecanismos de superfície e em contorno de grão. A difusão em volume não é o mecanismo de transporte de massa preponderante durante a sinterização de pós finos.

Os mecanismos de difusão em volume (caminho 5) e de contorno de grão (caminho 6), representados na figura 8, causam arredondamento dos poros irregulares do compactado e aumento dos pescoços de sinterização entre partículas adjacentes. No entanto, não explicam a diminuição da distância entre centros (contração) considerando duas partículas.

A contração pode ser atribuída ao fluxo de átomos do contorno de grão para o pescoço de sinterização. Quando os átomos fluem do contorno para o pescoço de sinterização, as lacunas se difundem em direção oposta e são eliminadas no contorno de grão. Os centros das partículas se aproximam causando a contração do sinterizado. German <sup>[49]</sup> sugeriu que o contorno de grão é um efetivo local de transporte de massa e de absorção de lacunas. A energia de ativação para o transporte de massa tem, normalmente, o valor intermediário entre as energias de difusão em superfície e em volume. Portanto, como resultado da movimentação de lacunas para o contorno de grão e do fluxo de átomos (massa), em direção às regiões vizinhas, em especial para o pescoço de sinterização ocorre a aproximação dos centros das partículas <sup>[50]</sup>.

### 3.5.4. Porosidade

No compactado observa-se uma grande quantidade de poros, com tamanhos variados e, normalmente, interconectados. A porosidade depende das características do pó de partida e das condições de compactação <sup>[40]</sup>. Brett e Seigle <sup>[51]</sup>, realizaram estudos, em amostras de cobre, que comprovaram a variação do tamanho de poro e da quantidade de porosidade durante a etapa de sinterização.

Segundo German <sup>[2,49]</sup>, a sinterização é composta por três estágios: inicial, intermediário e final. A quantidade e tamanho dos poros muda no decorrer da sinterização, se o compactado sofrer contração a porosidade total diminui e alguma porosidade pode ser fechada.

No estágio inicial da sinterização (figura 10b) ocorre a formação de ligações entre as partículas, com pequena redução da porosidade. O segundo estágio é o mais importante da sinterização, pois pode ocorrer elevada contração e crescimento de grão. Neste estágio, as partículas perdem sua identidade original. No último estágio a densificação é lenta e ocorre elevado crescimento de grão e do tamanho médio dos poros. Na figura 10 é mostrada, de forma esquemática, a variação da porosidade no decorrer da sinterização.

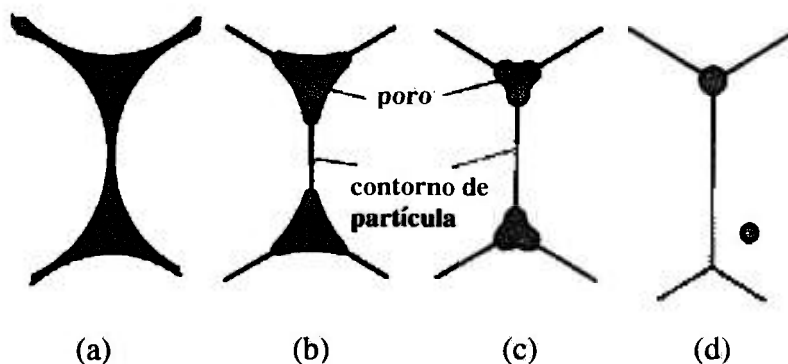


Figura 10: Representação esquemática da evolução da região de contato e da variação da porosidade no decorrer da sinterização <sup>[49]</sup>, (a) ponto de contato inicial, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final da sinterização.

A posição do poro pode ser dentro do grão ou no contorno de grão, conforme observado na figura 11. Poros localizados dentro do grão (fora do contorno de grão) provocam aumento da energia do sistema, uma vez que novas interfaces são criadas, em

relação, ao poro no contorno de grão. Poros alojados no contorno de grão provocam maiores contrações, em relação ao poro fora do contorno. Portanto, poros posicionados dentro do grão aumentam a energia do sistema e prejudicam a sinterização.

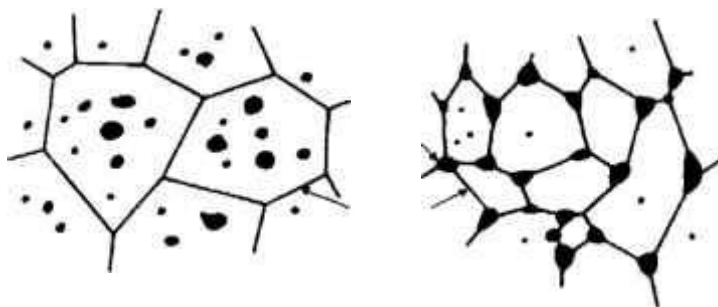


Figura 11: Posicionamento do poro em relação ao contorno de grão <sup>[49]</sup>.

Em peças de pós de ferro para a indústria automobilística, a redução da porosidade é uma meta a ser alcançada na sinterização, pois possibilita elevar as propriedades mecânicas.

### 3.5.5. Sinterização com fase líquida

A sinterização com a presença de fase líquida é a mais utilizada entre todas as tecnologias de sinterização, sendo uma técnica bem difundida na fabricação de diversos componentes <sup>[49]</sup>. A presença de uma fase líquida durante a sinterização aumenta a cinética de difusão <sup>[52]</sup>. O líquido pode ser proveniente da fusão de um elemento da mistura ou pela formação de uma fase de baixo ponto de fusão. O líquido formado durante a sinterização pode ser transiente ou permanente, dependendo da relação de solubilidade e difusividade com a matriz.

A solubilidade influencia a interação química e o fluxo de massa, conseqüentemente, define o comportamento de contração ou expansão do sinterizado. Os processos de contração estão associados à baixa solubilidade do líquido no sólido e uma elevada solubilidade do sólido no líquido. Quando a solubilidade do líquido no sólido for alta e a solubilidade do sólido no líquido for baixa favorece a expansão e a presença de uma fase líquida transiente <sup>[2, 49]</sup>.

Um pó pré-ligado pode ser aquecido em temperatura entre a linha solidus e liquidus, resultando em uma fase líquida persistente, durante a sinterização, originando a

sinterização denominada por super solidus <sup>[53]</sup>. Um outro tipo de sinterização com fase líquida persistente é denominado por sinterização ativada, que consiste em utilizar um ativador com baixa solubilidade ou nenhuma solubilidade do sólido no líquido <sup>[54]</sup>.

### 3.5.5.1. Sinterização com fase líquida persistente

A fase líquida está presente neste tipo de sinterização durante todo o processo de sinterização. O líquido formado geralmente molha e tem baixa solubilidade no sólido. O processo clássico de sinterização, após a formação da fase líquida ocorre em três etapas: rearranjo de partículas e fluxo fluido, solução-reprecipitação com formação de esqueleto ou coalescência e crescimento de grão, conforme observado na figura 12.

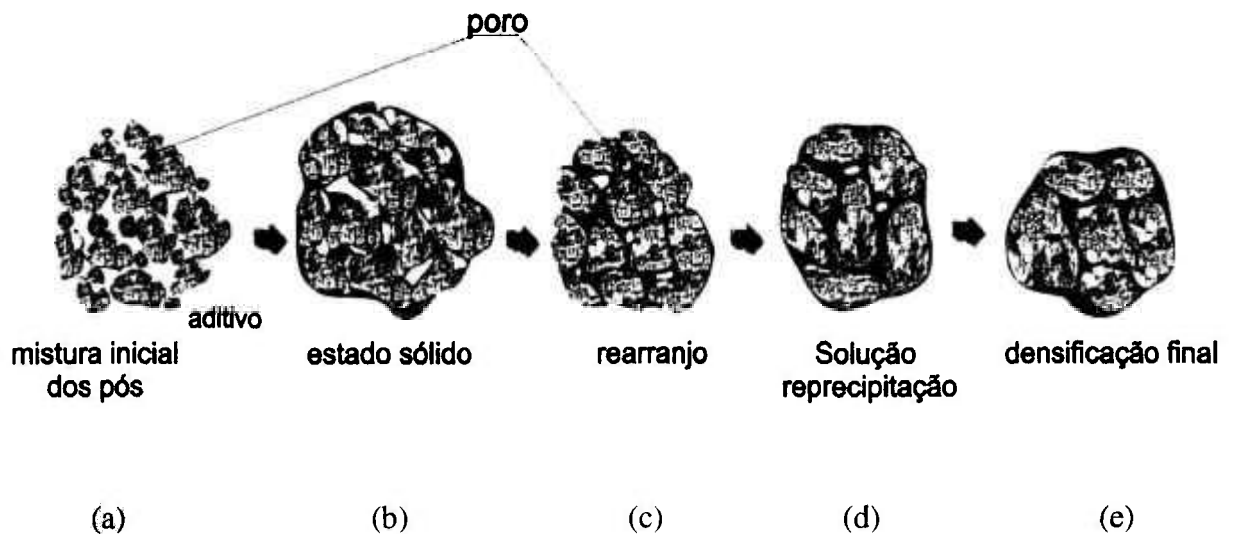


Figura 12: Representação esquemática da sinterização com fase líquida persistente que envolve <sup>[49]</sup>: (a) mistura de pós, (b) sinterização em estado sólido, (c) rearranjo das partículas, (d) solução-reprecipitação e (e) densificação final.

A etapa de rearranjo de partículas (figura 12c) ocorre quando a fase líquida permite a densificação pela ação de forças capilares <sup>[55]</sup>. A porcentagem de fase líquida e a forma de molhamento da fase sólida definem o modo de sinterização. Em baixas porcentagens de fase líquida a molhabilidade das partículas é incompleta e a densificação acontece por difusão em estado sólido. Apenas quando a fase líquida molha as partículas o processo de sinterização é afetado. O grau de molhabilidade é determinado pela relação:

$$\cos \theta = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG} \quad (5)$$

na qual:

$\theta$  é o ângulo de contato,

$\gamma_{SG}$  é a energia de interface sólido-gás,

$\gamma_{SL}$  é a energia de interface sólido-líquido

$\gamma_{LG}$  é a energia de interface líquido-gás.

Em condições de adequada molhabilidade ( $\theta < 90^\circ$ ) a fase líquida movimentase por forças capilares, para regiões dos pescoços de sinterização e de pequenos poros <sup>[52]</sup>. As partículas se rearranjam sob a ação de forças capilares provocando densificação. O aumento de densificação também ocorre por mecanismos de difusão em estado sólido durante o aquecimento. Assumindo a existência de partículas esféricas e completo molhamento do sólido pelo líquido, uma densificação completa é possível neste estágio apenas quando a proporção de líquido exceder 35% em volume <sup>[56]</sup>. Em condições de molhabilidade inadequada ( $\theta > 90^\circ$ ), a interação sólido-líquido diminui favorecendo a expansão do sinterizado e, também, a presença de fase líquida exudada na superfície.

A força motriz para o mecanismo de solução e reprecipitação é a variação da solubilidade que estabelece um gradiente de concentração no líquido. A solubilidade de um grão é inversamente proporcional ao seu tamanho. Ocorre um transporte de material de um grão menor para um grão maior, por meio de difusão no interior do líquido. A cinética não depende da velocidade de transporte de material na fase líquida, mas da taxa de dissolução do sólido no líquido e sua subsequente, precipitação na região do pescoço <sup>[54]</sup>.

No último estágio da sinterização figura (12e) com fase líquida acontece a coalescência e o crescimento de grão. Neste estágio a sinterização é controlada pela densificação de uma estrutura sólida, similar aos processos da sinterização em estado sólido, com a ocorrência de coalescência de partículas vizinhas e do crescimento de grão.

A sinterização super solidus é um tipo de sinterização com fase líquida persistente. Ocorre geralmente, quando se emprega pós pré-ligados. A temperatura de sinterização para uma determinada composição é selecionada no intervalo da linha liquidus e solidus. Na temperatura de sinterização, o líquido se forma em cada partícula e a sinterização é acelerada. Em geral, a uniformidade de distribuição de fase líquida na microestrutura possibilita uma sinterização homogênea, em comparação com a sinterização de mistura de pós.

Um filme de fase líquida é formado nos contornos do grão e nos contatos entre as partículas do pó pré-ligado e provoca sua fragmentação, em especial o líquido situado no contorno de grão. Posteriormente, ocorre uma acomodação das partículas fragmentadas sob a ação das forças capilares da fase líquida, provocando densificação.

Em trabalhos anteriores <sup>[57]</sup> verificou-se que a temperatura de sinterização é de relevante importância, pois o grau de densificação alcançado é proporcional a quantidade de fase líquida. Porcentagens de 20 a 40% de fase líquida provocam expansão do sinterizado.

A sinterização ativada é usada para aumentar a eficiência da sinterização, em sistemas onde não existe solubilidade do sólido no líquido. A fase sólida é sinterizada e a fase líquida fica retida nos poros. O ativador é insolúvel na fase líquida e reduz a energia de ativação para a difusão em estado sólido. A fase líquida flui para os vazios entre as partículas, segrega-se nestas regiões e facilita a densificação. O ativador atua no esqueleto da fase sólida e pode formar fases de baixo ponto de fusão ou intermetálicos com o metal de base, facilitando a difusão em estado sólido <sup>[58]</sup>.

Os ativadores são necessários em sistemas com pequena porcentagem de fase líquida. Na sinterização de ligas de W-Cu-Co <sup>[58]</sup> ocorre a densificação da fase sólida (matriz de W), com a ajuda do ativador (cobalto) para promover a densificação da fase sólida sem ajuda da fase líquida (cobre). A fase sólida (W) exibe elevada densidade, em consequência do efeito ativador do cobalto. A falta de solubilidade do ativador na fase líquida (cobre) é de relevante importância. Normalmente, são usados teores de 0,3 a 0,5% em peso do ativador. Yang <sup>[58]</sup> utilizou 0,35% de ativador, atingindo densidade próxima a 100%, em relação à densidade teórica.

### **3.5.5.2. Sinterização com fase líquida transiente**

A fase líquida formada durante a sinterização se dissolve em um sólido, formando uma solução sólida ou gerando uma nova fase <sup>[59]</sup>. A sinterização com fase líquida transiente pode ser dividida nas seguintes etapas de: formação de uma fase líquida, distribuição intergranular do líquido e consumo do líquido pela formação de uma solução sólida, com a distribuição dos elementos de liga na matriz por difusão em estado sólido.

A fase líquida pode se originar a partir da fusão de um aditivo, que provoca o envolvimento das partículas do pó de base. Fases líquidas podem também ser formadas no

interior das partículas, devido à interação entre dois materiais de composições diferentes, como por exemplo, em sinterização de pó de ferro com carbono ou de aços rápidos.

A presença de fase líquida transiente pode provocar expansão ou contração no sinterizado, conforme mostrado na figura 13. Maior heterogeneidade inicial do pó provoca maiores expansões no sinterizado. A densificação associada com a fase líquida transiente depende da quantidade do líquido formado e do tempo de existência da fase líquida <sup>[56]</sup>. Normalmente, a fase líquida existe por pouco tempo e não ocorre a densificação total. Em razão do curto tempo de presença de fase líquida pouca contração ou expansão pode acontecer no compactado.

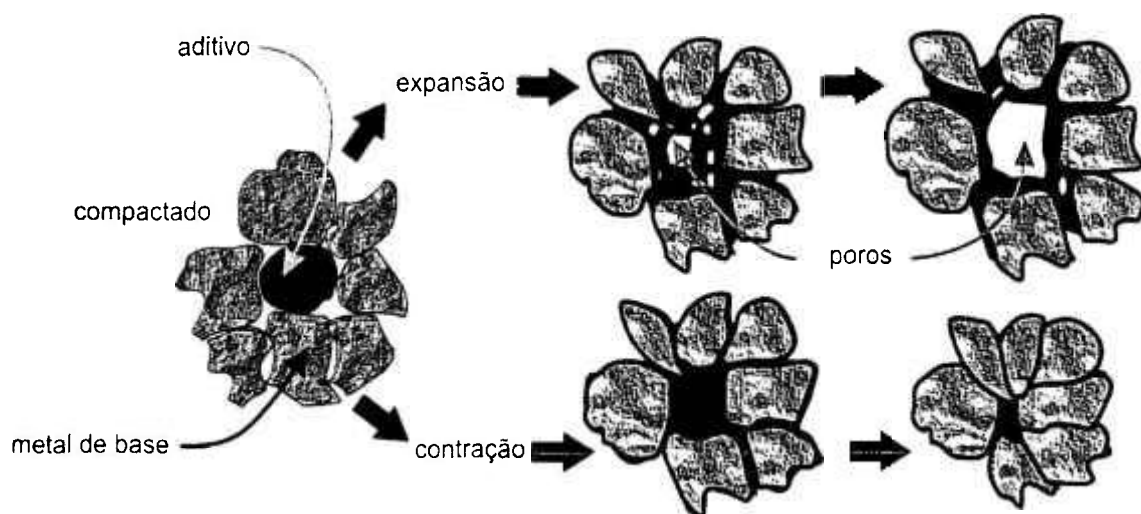


Figura 13: Representação esquemática de sinterização com fase líquida transiente.

Os poros são formados em consequência do espalhamento e penetração da fase líquida proveniente das regiões das partículas do aditivo

Durante a sinterização com fase líquida, a velocidade de difusão dos elementos é incrementada, possibilitando uma união mais eficiente entre as partículas, redução de porosidade e portanto, maior resistência mecânica. Alguns aditivos, tais como, fósforo, molibdênio, cobre, boro e carbonetos são muito utilizados na sinterização com a presença de fase líquida de pós de ferro.

### 3.5.6. Sinterização de misturas à base de ligas de ferro

Ligas de pós de ferro para aplicações industriais podem ser compactadas empregando-se misturas compostas por: pós de ferro elementar, pré-ligados ou pré-difundidos e pós não ferrosos. Portanto, a sinterização pode ocorrer na presença de partículas de diversas composições. Em sinterizações em estado sólido, o processo de homogeneização (difusão) é lento. A temperaturas superiores à temperatura de fusão de um dos constituintes forma-se a fase líquida, que pode favorecer as condições de sinterização [15].

Em uma mistura de pós de componentes “A” e “B” ocorre a difusão de um componente “A” no componente “B” e vice-versa. A força motriz é o gradiente de concentração na interface das partículas. Quando os coeficientes de difusão são diferentes e não se formam compostos entre os constituintes, dois fluxos de lacunas podem ser distinguidos.

Inicialmente, existe o fluxo de lacunas, anteriormente, descrito para metais puros e responsável pelo crescimento do pescoço de sinterização. O segundo fluxo surge do efeito Kirkendall, o qual está relacionado com o fluxo de átomos de cada componente pelo contorno de grão. Em geral, os coeficientes de difusão dos componentes são diferentes e, portanto, existe um fluxo adicional de átomos e lacunas, em consequência da interdifusão. Portanto, se o coeficiente de difusão do componente “A” ( $D_A$ ) for maior do que o coeficiente de difusão do componente “B” ( $D_B$ ) ocorre um fluxo líquido de lacunas de “B” para “A”. O excesso de lacunas na partícula “A” facilita a formação de vazios (poros) no interior ou na superfície da partícula [60].

Kuczynki [60] observou um aumento do raio de curvatura do pescoço de sinterização e redução da velocidade de crescimento do pescoço. Portanto, a continuidade do crescimento do pescoço é possível por algum mecanismo que não envolva o gradiente de lacunas. Em sinterizações de misturas de pós de ferro o mecanismo envolvido deve ser uma combinação de difusão em superfície e em volume.

Em sinterizações de duas partículas de composições distintas existem as difusões em volume e na superfície. A difusão no contorno de grão é mais fácil do que em volume, em consequência da menor energia de ativação para movimentação no contorno. A difusão na superfície apresenta menor energia de ativação, em relação às difusões no contorno e em volume.

### 3.6. Influência dos elementos P, Mo, Ni e C

#### 3.6.1. Fósforo

Estudos realizados <sup>[61, 62]</sup> mostraram que o fósforo pode ser empregado como um efetivo ativador da sinterização do pó de ferro. O diagrama de fase Fe-P apresenta uma fase eutética próxima a 1050 °C. As sinterizações realizadas a temperaturas superiores a 1050 °C apresentaram a formação de uma fase líquida transiente, que está presente por um curto tempo, na temperatura de sinterização <sup>[62]</sup>. A fase líquida formada tem alta solubilidade e difunde-se facilmente na fase sólida.

A adição de fósforo em certos teores possibilita a estabilização da ferrita  $\alpha$  na temperatura de sinterização <sup>[61, 62]</sup>. A ferrita  $\alpha$  apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), que possui menor índice de ocupação (maior fração de vazios), em relação à estrutura cúbica de face centrada (cfc), o que permite maior difusão e sinterização mais eficiente. A autodifusão do ferro na fase ferrítica é maior do que a autodifusão do ferro na fase austenítica. As adições de fósforo ocorrem na forma de  $Fe_3P$ , que é misturado ao pó de ferro elementar, geralmente com composições em torno de 0,5% em massa de fósforo. Adições de fósforo aumentam a dureza da fase ferrítica e a resistência à ruptura transversal do sinterizado <sup>[62]</sup>.

Além da fase eutética composta com o ferro, o fósforo forma outra fase líquida de baixo ponto de fusão (eutética), com o níquel na temperatura de 870 °C <sup>[63, 64]</sup> na composição de 19% de P, em massa.

#### 3.6.2. Molibdênio

Segundo Straffelini <sup>[65]</sup> a adição do molibdênio promove um aumento de diversas propriedades mecânicas e da temperabilidade. Normalmente, o Mo é adicionado como pó pré-ligado na forma de Fe-Mo. A presença do EL nos pós pré-ligados reduz a compressibilidade. No entanto, resultados obtidos em ensaios de compactação apresentados por Trudel Y. <sup>[66]</sup> mostraram uma menor redução da compressibilidade, quando da adição de Mo em teores inferiores a 1% (em massa), em relação aos elementos de liga, Cr, Mn e Ni. Os valores obtidos nos ensaios de dureza, após a sinterização e o tratamento térmico mostraram que o Mo possibilita maior valor desta propriedade em relação da distância analisada, quando comparado aos outros EL analisados. Os resultados

de dureza obtidos por Furukimi <sup>1671</sup> confirmaram ser o molibdênio o EL com melhor resposta ao tratamento térmico.

Danninger e Gierl <sup>1681</sup> verificaram por meio de técnicas de dilatométrica, para a mistura de pós elementares do sistema Fe-Mo-0,7%C, expansão do sinterizado, em temperaturas próximas a 1250 °C. O aumento da porcentagem em peso do Mo provoca a formação de uma fase líquida transiente, que facilita a formação de poros de tamanho similar ao diâmetro da partícula original, provocando defeitos significativos no caso de resistência à fadiga.

### 3.6.3. Níquel

A adição do pó de níquel aumenta a quantidade de austenita retida no sinterizado de pó de ferro, uma vez que este elemento, como o carbono, é estabilizante da austenita <sup>1691</sup>. A presença de austenita retida diminuiu o valor da microdureza nas áreas altamente ligadas. Nas regiões de baixa liga o níquel se difunde nas partículas de ferro, provocando melhores propriedades mecânicas nesta região.

Fodor <sup>170, 711</sup> apresenta resultados sobre misturas de pós de ferro e aço rápido com adições de níquel que indicam ser o carbono, o responsável pela difusão do níquel no aço rápido, sendo conveniente realizar um correto balanço entre o carbono e o níquel. Outro resultado mostra que, o incremento da resistência à flexão em três pontos e ao impacto deve-se ao melhor comportamento microestrutural das áreas de baixa liga, quando da adição de níquel. <sup>1711</sup>. Outros autores verificaram que, para teores de até 2% em peso de Ni, a variação das propriedades mecânicas não foram significativas <sup>1721</sup>.

O níquel não se difunde rapidamente no ferro em temperaturas de sinterização de 1150 °C. Portanto, é normal submeter estes sinterizados a tratamentos térmicos, com objetivo de aumentar a tenacidade e a dureza, em particular nas regiões ricas em Ni <sup>151</sup>.

### 3.6.4. Carbono

O carbono é adicionado na forma de grafite, com objetivo de não reduzir a compressibilidade. A adição de carbono colabora na redução do pó de ferro durante a sinterização. A elevada reatividade com o pó de ferro é auxiliada pela reduzida dimensão e distribuição homogênea do pó de grafite. A quantidade de carbono adicionado aos pós de ferro, normalmente, não deve exceder teores de 1%, em peso. Os valores máximos de diversas propriedades (limites de escoamento e resistência, tensão de resistência à flexão

em três pontos e dureza ) apresentam um valor máximo para teores de 0,9 % de carbono combinado, portanto próximo da composição eutetóide. Nestas condições é possível obter uma microestrutura com perlita fina <sup>[15]</sup>. Em valores superiores a 1% de carbono ocorre a formação de cementita livre no contorno de grão, reduzindo propriedades mecânicas.

O efeito da adição de carbono a uma mistura de pós de Fe <sup>[1, 24, 73]</sup> e ao aço rápido foi estudado <sup>[36]</sup> e os resultados mostraram que, este elemento exerce grande influência no endurecimento dos materiais. Adições de até 1% em peso provocam um aumento da microdureza nas regiões contendo baixa liga e uma redução nas áreas compostas, basicamente, por alta liga. Um aumento nas porcentagens de carbono ou de aço rápido na mistura, dependendo da velocidade de resfriamento, causa um aumento da austenita retida nas regiões de alta liga, provocando redução no valor da microdureza. O carbono livre fica finamente distribuído nas diversas regiões e os elementos formadores de carbonetos (W, Cr, V) permanecem, em sua maior parte, concentrados nas áreas de alta liga.

Outros autores <sup>[74]</sup> verificaram que o carbono contribui para aumentar a cinética de sinterização, e atribuem este efeito a redução da temperatura “liquidus” do aço.

### 3.7. Difusão

A difusão é um fenômeno de transporte de matéria por meio de movimentação atômica. Segundo Callister <sup>[75]</sup> para ocorrer a difusão de um átomo via lacuna, duas condições devem ser obedecidas: 1) existir um sítio adjacente vazio e, 2) o átomo possuir energia para quebrar as ligações atômicas, que o unem aos átomos vizinhos.

Na sinterização de uma mistura de pós de ferro deve ocorrer a difusão dos EL, com objetivo de formar uma liga com maior homogeneidade. No entanto, cada um destes EL apresenta um diferente coeficiente de difusão <sup>[76]</sup>. Normalmente, a taxa de difusão é baixa, portanto, a homogeneização da microestrutura é lenta, se comparada com outros fenômenos, como por exemplo, a formação dos pescoços durante a sinterização <sup>[1]</sup>. A homogeneidade da sinterização depende da difusividade dos constituintes, da área de contato entre os elementos de liga e do tamanho das partículas de ferro.

Na sinterização em estado sólido a homogeneização é, normalmente, incompleta, enquanto na sinterização com a presença de fase líquida, promove maior homogeneidade. A situação mais favorável para homogeneização é obtida quando o EL ou

ferro liga fundem-se e molham as partículas de ferro. A utilização de pós finos diminui a distância de interdifusão (difusão interatômica) e aumenta o grau de homogeneização.

As sinterizações de misturas de pós de ferro envolvem a difusão em estado não estacionário, isto é, condições transientes. Nesta tipo de difusão o fluxo e o gradiente de concentração variam em função da posição e ao longo do tempo. Em condições de difusão em estado não estacionário a 2ª lei de Fick, descrita na equação 6, é mais adequada, em relação 1ª lei de Fick.(equação 4)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (6)$$

Adotaram-se ainda as considerações:

- a.) antes da difusão todos os átomos do soluto estão distribuídos uniformemente, mantendo uma concentração  $C_0$
- b.) o valor da distância  $x$  é zero na superfície e aumenta para dentro do sólido
- c.) o tempo de zero é o imediatamente anterior ao processo de difusão

As condições de contorno são representadas pelas expressões:

Para  $t = 0$  com  $x = 0$ ,  $C = C_0$  e para  $x > 0$   $C = 0$

Para  $t > 0$ ,  $C = C_x$  (em  $x \neq 0$ )

A solução da 2ª Lei de Fick para as condições de contorno utilizadas é [74, 75].

$$\left[ 1 - (C_x / C_0) \right] = \text{erf} \left[ x / 2 (D.t)^{1/2} \right] \quad (7)$$

ou

$$x / \left[ 2 \cdot (D.t)^{1/2} \right] = \text{erf}^{-1} (1 - C_x / C_0) \quad (8)$$

na qual:

$C_x$  = concentração de um elemento numa distância "x" na amostra

$C_0$  = concentração de um elemento na interface

D = coeficiente de difusão

x = distância difundida do elemento a partir da interface

erf = função erro

t = tempo

As condições de sinterização são, normalmente, inadequadas para produzir uma homogeneização completa de uma mistura de pós de ferro. Misturas de pós de ferro e carbono, sinterizadas a 1120 °C, por 1200-1800 segundos (20-30 minutos) foram suficientes para produzir uniformidade microestrutural apenas para o carbono <sup>[74]</sup>.

O efeito do tamanho de partícula é importante na homogeneidade. Supondo, uma partícula de raio "a", o grau de homogeneidade que pode ser calculado pela relação:

$$a^2 \approx D.t \quad (9)$$

na qual:

D = coeficiente de difusão,

t = tempo de difusão

Alguns autores consideraram <sup>[77]</sup> que o carbono pode reduzir a mobilidade dos EL. O efeito de interação ente o carbono e o EL e a estabilidade dos carbonetos produzidos podem dificultar a difusão na fase austenítica. Portanto, podem ser esperadas heterogeneidade na composição, que dependem das características (geometria e tamanho) e condições de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera).

Marsh et alli <sup>[74]</sup> e Rhodes et alli <sup>[78]</sup> estudaram o comportamento da difusão em diversos pares de materiais, com diferentes composições, tais como em sinterizações de fase sólida de pós de ferro, elementar e pré-ligado. Verificaram, que a presença de carbono

afeta a força motriz para a difusão dos elementos de liga em um pó de ferro pré-ligado. Na tabela 3 são apresentados os principais valores de coeficientes de difusão obtidos.

Tabela 3: Valores do coeficiente de difusão (D) do Ni no Fe (elementar e mistura) para 5h (18.000 segundos) a 1150 °C.

Par de difusão	%C	D.(10 <sup>-15</sup> ) [m/s <sup>2</sup> ]
H100 *+3Ni/Fe	0	8,0 <sup>[74]</sup>
	0,7	25,0 <sup>[74]</sup>
Ni / Fe ( $\alpha$ )	0	328,0 <sup>[79]</sup>
Ni / Fe ( $\gamma$ )	0	4,1 <sup>[79]</sup>

H100\*=0,36C-3,84Cr, 2,59Mo, 1,77V, 3,41W e Fe bal.

### 3.8. Propriedades mecânicas de ligas de ferro sinterizadas

Na tabela 4 são mostrados alguns resultados de avaliação das propriedades mecânicas estáticas obtidos por outros pesquisadores. Outros autores<sup>[31, 80 - 84]</sup> analisaram a resistência ao desgaste de sinterizados. Observaram que componentes com movimento relativo, em relação às outras peças estão submetidos às solicitações, que freqüentemente, provocam falhas ocasionadas por desgaste e por tensões de fadiga. Estas falhas ocorrem por perda de material na superfície e trincas no interior e na superfície dos componentes<sup>[36]</sup>. Portanto, um material selecionado para aplicações em autopeças deve resistir ao desgaste que ocorre na superfície, além de evitar rápida propagação de trincas. Uma solução para anular o efeito combinado destas solicitações é usar um material, que apresente partículas duras visando reduzir o desgaste na superfície em uma matriz de elevada tenacidade.

Tabela 4: Propriedades de ligas de ferro obtidas em diferentes condições de processamento.

R	Composição química	$d_v / d_s$ [g/cm <sup>3</sup> ]	C	D*	Microdureza Vickers (*) [kg/mm <sup>2</sup> ]	TRS [MPa]	A [%]
[12]	0,55Mo+0,05Cu+ 0,12Mn+2Ni+0,6C	7,0 / 7,0	F, S <sub>1</sub> F, T	52HRa 68HRa	(165) (345)	ND ND	1,4 1,0
[7]	0,85Mo+2Ni+0,5C 0,85Mo+4Ni+0,5C	7,35 / 7,35 7,37 / 7,36	M, S <sub>2</sub> M, S <sub>2</sub>	94HRb 23HRc	(205) (254)	1109-1438 1404-1835	2,7 2,6
[10]	0,85Mo+2Ni+0,6C	7,20 / 7,21	M, S <sub>1</sub>	55HRa	(185)	1089-1489	2,1
[34]	0,85Mo+2-5Ni + 0,2 (4Cr+3,5W+2V+2,5Mo)	ND/7,2	F,T	150 a 650		1000-1600	ND

R = referência bibliográfica, C=Condição de processamento (F=compactação uniaxial a frio, M=compactação uniaxial a morno (T=145 °C), S<sub>1</sub>=sinterizado (1120 °C/1800 segundos - N<sub>2</sub>+10H<sub>2</sub>), S<sub>2</sub>=sinterizado (1150 °C/1800 segundos - 75N<sub>2</sub>+25H<sub>2</sub>), T=tratamento térmico), D\* = valores de dureza mencionados no artigo, (\*) valores de microdureza Vickers obtidos por conversão dos valores de dureza, TRS = resistência à flexão em três pontos, A = alongamento e ND=não disponível

Diversos autores <sup>[31, 36, 38]</sup> estudaram o comportamento ao desgaste dos sinterizados obtidos a partir de misturas de pós de ferro. Os resultados apresentados indicam que os sinterizados de misturas de pós de ferro podem ser utilizados como matéria prima em aplicações que necessitam elevada resistência ao desgaste. Nurthen et alli <sup>[31]</sup> mostraram que a adição de pó de Fe de alta liga, como um aço rápido da série M, a um pó de ferro de baixa liga aumenta a resistência ao desgaste do sinterizado, em diversos sistemas tribológicos, em especial, naqueles que envolvem ações deslizamento e rolamento.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Na figura 14 é mostrada a sequência das etapas de processamento e caracterização desenvolvida para atender aos objetivos deste trabalho.

### 4.1. Matérias-primas

Dois pós de ferro fabricados pela Hoganas, respectivamente, nos EUA e na Bélgica (Coldstream) foram usados na preparação das misturas. O material de base foi um pó de ferro elementar, atomizado à água, com denominação comercial ABC 100.30. O outro pó de ferro possui denominação de Cold PMo é composto pelos pós de: ferro elementar atomizado água, pré-ligado (Fe-10Mo) atomizado a água, ferro-fósforo (Fe<sub>3</sub>P) e carbono. Neste trabalho, este pó foi designado por material de adição (MA). Foram realizadas adições de carbono às misturas com a finalidade de manter o teor de carbono final em 0,4 ou 0,7%, em peso. O pó de níquel fornecido pela Allied-Hunter (Estados Unidos) foi utilizado na preparação das misturas nas composições de 2 e 5%, em massa.

Os pós empregados na preparação das misturas foram caracterizados por fluorescência de raios X, pelo fornecedor. Na tabela 5 são mostradas as composições químicas dos pós de partida e o diâmetro mediano das partículas ( $d_{50}$ ). O diâmetro mediano ( $d_{50}$ ) foi estimado pela curva de distribuição granulométrica e é o diâmetro correspondente a 50% da massa acumulada. O termo “perda ao hidrogênio” é a porcentagem em peso perdida em razão do aquecimento do pó de Fe em atmosfera de H<sub>2</sub>, para redução de contaminantes presentes na superfície.

Tabela 5: Composição química ( em massa) dos pós de partida

Material de partida	C	P	Mo	Ni	Perda H <sub>2</sub> [%]	O <sub>2</sub>	Fe	d <sub>50</sub> [μm]
Fe (ABC 100.30)	0,004	-	-	-	0,040	-	Bal,	80,0
Fe (Cold PMo)	1,10	0,55	9,75	-	0,25	-	Bal,	40,0
Ni	0,07	-	-	99,80	-	0,12	<0,01	4,6

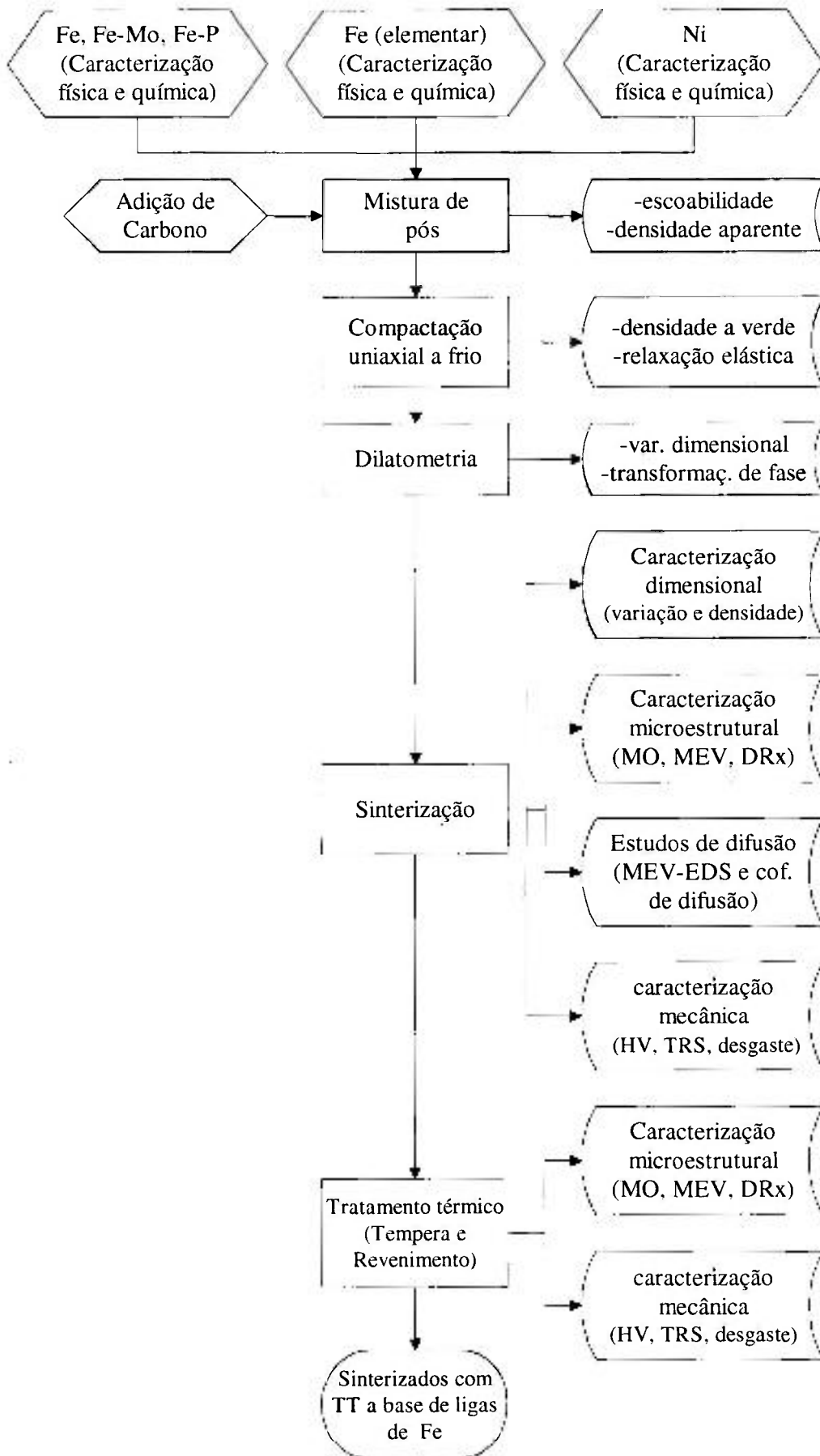


Figura 14: Fluxograma de processos para estudo de ligas à base de ferro.

## 4.2. Preparação das misturas

As misturas de pós de ferro elementar e material de adição (MA) foram preparadas com teores de 0, 10, 20, 30, e 40%, em massa, do material de adição. Realizou-se adições de níquel nas concentrações de 2 e 5 %, em massa. Pó de grafite foi adicionado com a finalidade de manter o carbono final na composição de 0,4 e 0,7 %, em massa. O lubrificante (Kenolube <sup>TM</sup>) foi adicionado em teor de 0,4%, em massa, nas composições estudadas. A quantidade de lubrificante adicionada às misturas foi estimada com base, em estudos realizados no pó de ferro elementar. Os pós foram misturados em moinho túrbula, durante 30 min. (1800 s). Na tabela 6 são mostradas as composições nominais das misturas.

Tabela 6: Composições nominais em massa das misturas, com adição de 0,4 % de lubrificante.

Mistura	Nomenclatura	Composição
1	0MA2Ni0,4C	97,2% Fe + 2,0% Ni + 0,4% C
2	0MA5Ni0,4C	94,2% Fe + 5,0% Ni + 0,4% C
3	0MA2Ni0,7C	96,9% Fe + 2,0% Ni + 0,7% C
4	0MA5Ni0,7C	93,9% Fe + 5,0% Ni + 0,7% C
5	10MA2Ni0,4C	97,2%[90%Fe + 10%MA] + 2,0%Ni + 0,4%C
6	10MA5Ni0,4C	94,2%[90%Fe + 10%MA] + 5,0%Ni + 0,4%C
7	10MA2Ni0,7C	96,9%[90%Fe + 10%MA] + 2,0%Ni + 0,7%C
8	10MA5Ni0,7C	93,9%[90%Fe + 10%MA] + 5,0%Ni + 0,7%C
9	20MA2Ni0,4C	97,2%[80%Fe + 20%MA] + 2,0%Ni + 0,4%C
10	20MA5Ni0,4C	94,2%[80%Fe + 20%MA] + 5,0%Ni + 0,4%C
11	20MA2Ni0,7C	96,9%[80%Fe + 20%MA] + 2,0%Ni + 0,7%C
12	20MA5Ni0,7C	93,9%[80%Fe + 20%MA] + 5,0%Ni + 0,7%C
13	30MA2Ni0,4C	97,2%[70%Fe + 30%MA] + 2,0%Ni + 0,4%C
14	30MA5Ni0,4C	94,2%[70%Fe + 30%MA] + 5,0%Ni + 0,4%C
15	30MA2Ni0,7C	96,9%[70%Fe + 30%MA] + 2,0%Ni + 0,7%C
16	30MA5Ni0,7C	93,9%[70%Fe + 30%MA] + 5,0%Ni + 0,7%C
17	40MA2Ni0,4C	97,2%[60%Fe + 40%MA] + 2,0%Ni + 0,4%C
18	40MA5Ni0,4C	94,2%[60%Fe + 40%MA] + 5,0%Ni + 0,4%C
19	40MA2Ni0,7C	96,9%[60%Fe + 40%MA] + 2,0%Ni + 0,7%C
20	40MA5Ni0,7C	93,9%[60%Fe + 40%MA] + 5,0%Ni + 0,7%C

Na tabela 7 são apresentadas as composições químicas das misturas estudadas com 0,4% de lubrificante e a denominação das misturas

Tabela 7: Composição química das misturas, em % em peso, com 0,4%, em massa, de lubrificante (Kenolube=81% ceradiamida + 19% de estearato de Zn (Zn metálico  $\leq$  2% em massa)).

Mistura	Nomenclatura	%C	%P	%Mo	%Ni	%Fe
1	0MA2Ni0,4C	0,4	-	-	2,0	97,2
2	0MA5Ni0,4C	0,4	-	-	5,0	94,2
3	0MA2Ni0,7C	0,7	-	-	2,0	96,9
4	0MA5Ni0,7C	0,7	-	-	5,0	93,9
5	10MA2Ni0,4C	0,4	0,055	0,975	2,0	96,17
6	10MA5Ni0,4C	0,4	0,055	0,975	5,0	93,17
7	10MA2Ni0,7C	0,7	0,055	0,975	2,0	95,87
8	10MA5Ni0,7C	0,7	0,055	0,975	5,0	92,87
9	20MA2Ni0,4C	0,4	0,110	1,950	2,0	95,14
10	20MA5Ni0,4C	0,4	0,110	1,950	5,0	92,14
11	20MA2Ni0,7C	0,7	0,110	1,950	2,0	94,84
12	20MA5Ni0,7C	0,7	0,110	1,950	5,0	91,84
13	30MA2Ni0,4C	0,4	0,165	2,925	2,0	94,11
14	30MA5Ni0,4C	0,4	0,165	2,925	5,0	91,11
15	30MA2Ni0,7C	0,7	0,165	2,925	2,0	93,81
16	30MA5Ni0,7C	0,7	0,165	2,925	5,0	90,81
17	40MA2Ni0,4C	0,4	0,220	3,900	2,0	93,08
18	40MA5Ni0,4C	0,4	0,220	3,900	5,0	90,08
19	40MA2Ni0,7C	0,7	0,220	3,900	2,0	92,78
20	40MA5Ni0,7C	0,7	0,220	3,900	5,0	89,78

MA=material de adição (Cold PMo)

### 4.3. Caracterização dos pós elementares e da mistura

#### 4.3.1. Caracterização física

Os pós de partida e as misturas foram caracterizados fisicamente por meio de medidas de densidade aparente <sup>1851</sup> e de escoabilidade <sup>1861</sup>, utilizando ao funil de Hall. Estimou-se o tamanho médio de partícula, que estão apresentados na tabela 5, a partir da

análise granulométrica fornecida pelo fabricante. A análise dos pós de partida e das misturas também foram realizadas utilizando-se as seguintes técnicas:

- microscopia eletrônica de varredura (XL30, Philips localizado no IPEN) para observação da forma das partículas.
- dilatométrica (Netzch – 402S alocado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas) empregando taxa de aquecimento de 10° C/min., em atmosfera de argônio, para auxiliar no entendimento do processo de sinterização.

#### **4.3.2 Caracterização mecânica**

Os pós elementares foram preparados por técnicas de metalografia para a realização de medidas de microdureza Vickers. Utilizou-se um equipamento Shimadzu – HMV-2 com carga de 1,96 N (HV 0,1) alocado no Laboratório de Materiais do Centro Universitário da Faculdade de Engenharia Industrial.

### **4.4. Processamento**

#### **4.4.1. Compactação uniaxial a frio**

Amostras de pós elementares (Fe puro e Fe pré-ligado) e das misturas de pós foram compactadas por prensagem uniaxial a frio, empregaram-se pressões de 500, 600 e 700 MPa. Foram compactadas para cada pressão, em matriz retangular (ensaio de flexão em três pontos), pelo menos dez amostras de cada composição, perfazendo um total de 600 unidades. Um primeiro lote de compactação foi realizado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) –Divisão de Metalurgia do Pó, em um equipamento Heckert-400 T. Um segundo lote de amostras foram compactadas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), no Centro de Processamento de Pós (CPP), em uma prensa Gasbarre-100 T. As amostras compactadas foram caracterizadas dimensionalmente e pesadas, para determinação da densidade a verde.

#### **4.4.2. Sinterização**

As amostras foram sinterizadas em forno do tipo esteira à temperatura de 1120 °C, durante 30 minutos (1800 segundos) e com velocidade de resfriamento controlada. Uma atmosfera redutora de  $N_2 + 13H_2$ , enriquecida com propano, foi utilizada com objetivo de manter o potencial de carbono entre 0,6 a 0,9% na atmosfera. O equipamento

está localizado na empresa Mahle Grupo Brasil, na unidade de Indaiatuba-SP. Na figura 15 é mostrado o ciclo esquemático, com as etapas de sinterização.

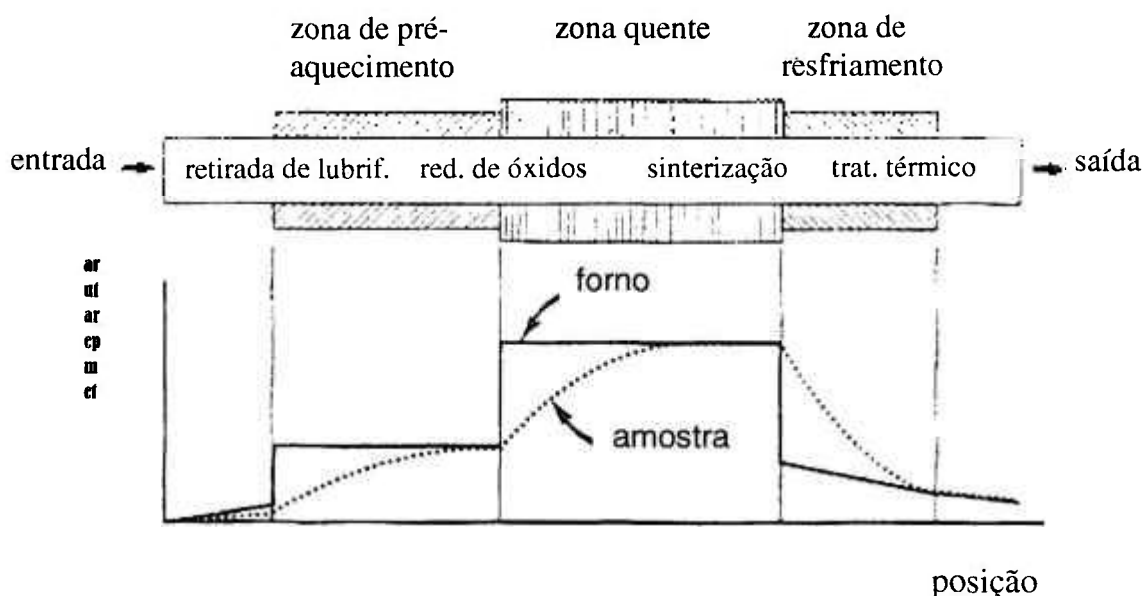


Figura 15: Representação esquemática do ciclo de sinterização

## 4.5. Caracterização dos compactados e sinterizados

### 4.5.1. Caracterização física

#### 4.5.1.1. Variação dimensional e recuperação elástica do compactado

As amostras compactadas e sinterizadas foram pesadas e suas dimensões foram medidas com micrômetro de precisão de 0,001mm.

A recuperação elástica após a compactação foi estimada a partir da variação da largura do compactado, em relação a largura da cavidade da matriz. A partir da caracterização dimensional foi determinada a variação dimensional do compactado, após a extração da matriz ("springback"). A recuperação elástica (RE) foi estimada pela relação:

$$RE(\%) = [(L-D)/D] \cdot 100 \quad (10)$$

na qual:

L = largura do compactado e

D = tamanho da cavidade da matriz.

#### 4.5.1.2. Determinação da densidade geométrica

A densidade geométrica do compactado e do sinterizado <sup>1871</sup> foram calculadas, respectivamente, pelas relações: massa do compactado / volume do compactado e massa do sinterizado / volume do sinterizado.

#### 4.5.2. Caracterização mecânica

As propriedades mecânicas dos sinterizados foram avaliadas por meio dos ensaios de: microdureza Vickers <sup>1881</sup> e flexão em três pontos <sup>1891</sup>. A microdureza Vickers foi efetuada em um microdurômetro Shimadzu – HMV-2 com carga de 1,96 N (HV 0,1) e os resultados representam uma média de pelo menos vinte medidas por fase. O ensaio de flexão em três pontos foi realizado em um equipamento universal de ensaios mecânicos INSTRON 4400R com célula de carga de  $1.10^5$  N (10 toneladas) e velocidade de ensaio de  $5.10^{-4}$  m/s, alocado no IPEN. A tensão de ruptura transversal (TRS) foi calculada em [MPa =  $1.10^6$  Pa] pela relação:

$$TRS = (3.P.L) / (2.t^2.w) \quad (11)$$

na qual:

P= força de ruptura [N]

L= distância entre os roletes de apoio = 0,025 m, [m]

t=espessura [m] e

w=largura da amostra [m].

Os ensaios de resistência à ruptura transversal permitiram calcular o módulo de elasticidade (E), a partir da determinação da flecha no campo elástico. A flecha foi determinada pela movimentação do travessão do equipamento, portanto sem a utilização de dispositivo automatizado de deslocamento (LVDT = Linear Variable Differential Transducer). O módulo de elasticidade transversal longitudinal foi determinado pela relação:

$$E = ( P \cdot L^3 ) / 48 \cdot f_B \cdot I \quad (12)$$

na qual:

P = carga no regime elástico [N],

L = distância entre os suportes = 0,025 m [m],

$f_B$  = medida da deflexão (flecha) da amostra no campo elástico [m] e

I = momento de inércia da seção transversal [m<sup>4</sup>].

O módulo de elasticidade longitudinal foi também, calculado por meio da equação 13, utilizada por Chawla<sup>[90]</sup>. Esta equação considera o efeito da porosidade (p) no sinterizado. Nesta equação p é a porosidade,  $E_0$  é o módulo de elasticidade para o material sem porosidade e  $K_E = 2 - 3 \nu$ , onde  $\nu$  é o coeficiente de Poisson.

$$E = E_0 [ (1-p)^2 / (1 + K_E p) ] \quad (13)$$

Na qual:

$E_0$  = módulo de elasticidade longitudinal para o material sem porosidade

$K_E = 2 - 3 \nu$ , onde  $\nu$  é o coeficiente de Poisson.

As amostras sinterizadas foram submetidas ao ensaio de desgaste pino-contradisco (lixa)<sup>[91]</sup>. Os resultados alcançados foram comparados com os valores obtidos em amostras com tratamento térmico. As condições usadas no ensaio de desgaste estão descritas em detalhe no item 4.7.1.

#### 4.5.3. Caracterização microestrutural

A microestrutura das amostras sinterizadas foi avaliada por microscopias ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). A MO foi realizada nos microscópios ópticos Olympus BX 60M. e Olympus AH-3 com analisador de imagem "Quantimet 600". A análise por microscopia eletrônica permitiu a observação da região de fratura das amostras submetidas ao ensaio de flexão em três pontos. O valor da porosidade foi medido por meio de analisador de imagem KS 300 acoplado a um microscópio Olympus B 201.

A quantidade de austenita retida, após a sinterização e o tratamento térmico, foi estimada por meio de difração de raios X, em equipamento Rigaku-DMAX 2000 localizado no IPEN.

#### **4.5.4. Medidas de concentração de elementos de liga em pares de difusão**

O estudo dos fenômenos de difusão dos EL foi realizado com amostras específicas, especialmente compactadas, conforme seqüência descrita a seguir. Inicialmente, colocou-se na cavidade de uma matriz uma certa quantidade de pó de partida e realizou-se a compactação com pressões entre 40 e 80 MPa. Posteriormente, outro pó foi colocado sobre a camada de pó existente e o conjunto foi compactado à pressão de 200 MPa. Uma terceira camada de pó foi sobreposta à existente e realizou-se nova compactação, à pressão de 700 MPa. O conjunto compactado foi sinterizado em forno resistivo às temperaturas de 1120 °C durante 1800 (30 minutos) e 86400 segundos (24 horas) e 1150 °C durante 1800 e 86400 segundos.

As amostras obtidas foram cortadas na seção transversal e preparadas por técnicas de metalografia (lixamento, polimento e ataque químico quando necessário).

Em diversos pares de materiais com diferentes composições, a concentração dos elementos de liga em relação a distância da interface foi medida por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS). O ponto inicial de medida foi a interface dos pares de difusão. As medidas foram realizadas de forma perpendicular à interface, a cada 5 µm de intervalo, em relação ao ponto anterior. A partir destes resultados e por meio da equação 7 estimou-se os coeficiente de difusão do níquel e molibdênio. A distância de difusão foi calculada pela equação 9.

O fator pré-exponencial ( $D_0$ ) e a energia de ativação foram calculadas para os pares de difusão estudados, a partir de um gráfico  $\ln D \times (1/T)$ , onde T é a temperatura [K]. A partir das temperaturas (1120 e 1150 °C) e dos respectivos coeficientes de difusão foi calculada a tangente. A energia de ativação é o produto da tangente pela constante universal dos gases (R). O valor de  $D_0$  foi obtido por meio da equação (2).

#### **4.6. Tratamento térmico**

As amostras sinterizadas foram submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera, que consistiram em aquecimento durante 900 segundos na temperatura de 920 °C, em vácuo de bomba mecânica de  $10^{-2}$  torr ( 1,3 Pa) e posterior resfriamento em banho de

óleo. O revenimento foi realizado durante 3600 segundos nas temperaturas de 190 ou 300 °C e resfriamento ao ar.

#### **4.7. Caracterização das amostras tratadas termicamente**

##### **4.7.1. Caracterização mecânica**

As amostras tratadas termicamente foram avaliadas por meio de ensaios mecânicos estáticos de: microdureza Vickers, ensaio de flexão de três pontos (resistência a ruptura transversal – TRS e módulo de elasticidade transversal – E ) e microdureza Vickers. Realizou-se ainda ensaios dinâmicos de desgaste do tipo pino-sobre-disco, com base na norma ASTM G 99 <sup>[91]</sup>.

A microdureza Vickers e a resistência à flexão em três pontos foram determinadas de forma similar à usada nas amostras sinterizadas. O ensaio de microdureza foi realizado em um equipamento de dureza instrumentada marca Fischer, modelo Fischerscope H100V, pertencente ao Laboratório de Fenômenos da Superfície, do departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica. A coleta de dados foi realizada utilizando-se o programa H100-HCU. A carga usada foi de 30 gramas. Os ensaios obedeceram o seguinte procedimento: aplicação da força máxima em 60 passos com duração de 0,1 s; assim que atingida, a carga máxima é mantida por 10 s, e após este tempo a carga é removida em 100 passos de 0,1 s cada um.

Os resultados destes ensaios foram analisados numericamente por meio de curvas de regressão, tanto para a etapa de carregamento como para a de descarregamento, conforme exemplificado na figura 16. Com os dados da etapa de descarregamento foi calculada a microdureza Vickers e o módulo de elasticidade do material, segundo o método Oliver & Pharr <sup>[92]</sup>, adotado pela ISO/FDIS 14577-1 de 2002, que está integrado com o equipamento.

Os resultados obtidos representam a média de treze medidas por fase, em cada amostra. As medidas realizadas permitiram determinar o módulo de elasticidade na fase analisada. Os resultados obtidos para o módulo de elasticidade nas duas técnicas (flexão de três pontos e nanodureza) foram comparados.

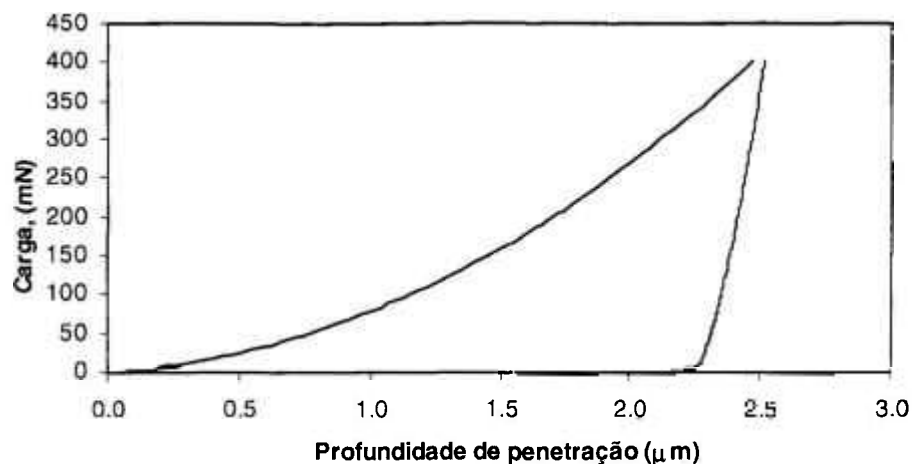


Figura 16: Carga aplicada em relação a profundidade [ $\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ ] alcançada pelo penetrador para o ensaio de microdureza Vickers.

O ensaio de desgaste foi realizado em um tribômetro Plint TE79 alocado no Laboratório de Fenômenos de Superfícies do Departamento de Eng<sup>a</sup> Mecânica da Escola Politécnica. O ensaio para avaliação de desgaste foi realizado com pinos, de 3 mm de diâmetro obtidos, por usinagem a fio das amostras de flexão de três pontos. Os testes foram realizados sem a utilização de lubrificantes, em duas condições diferentes. A primeira condição utilizou carregamento de 4,6 N e velocidade de rotação de 66 rpm. A outra condição empregou carregamento de 20 N e velocidade de 0,08 m/s. Os pinos foram ensaiados contra lixas 600. As amostras foram ensaiadas contra um conjunto de 10 lixas e pesadas a cada duas lixas para determinar a perda de massa ( $\Delta m$ ).

#### 4.7.2. Caracterização microestrutural

Realizou-se ensaios de difração de raios X visando estimar a quantidade de austenita retida após tratamento térmico. A microestrutura foi avaliada por microscopias ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). A MO foi empregada para caracterização microestrutural geral e observação de porosidade. A MEV permitiu a observação da região de fratura das amostras submetidas à flexão em três pontos, da superfície desgastada durante o ensaio tribológico e o mapeamento de elementos por raios X

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização dos pós

A forma das partículas dos pós de partida pode ser observada na figura 17. Na figura 17a são mostradas partículas de pó de ferro elementar, que possuem uma geometria irregular, típica do processo de atomização à água. O material de adição, com a presença de pré-ligado (Fe-Mo) e o composto  $Fe_3P$ , figura 17b, ao contrário do pó de ferro elementar, não apresenta apenas pós com geometria irregular, mas, também, partículas com geometria regular (esférica), relativas às partículas de  $Fe_3P$ . A dimensão das partículas do MA é heterogênea, em sua superfície podem ser observados agregados que geram aspecto mais rugoso, em relação ao pó de ferro elementar. Na figura 17c observa-se que as partículas de Ni apresentam geometria esférica e superfície rugosa, proveniente do processo eletroquímico de obtenção. A figura 17d é uma imagem representativa de uma mistura de pós utilizada, onde pode ser observada a grande variação do tamanho de partícula. Na tabela 5 são mencionados os tamanhos médios dos pós de partida, estimados pela curva de distribuição granulométrica e corresponde ao diâmetro de 50% da massa acumulada.

Na figura 18 é mostrada para o pó de ferro elementar com diversas porcentagens de lubrificante, a variação do tempo de escoamento (figura 18a) e o comportamento da densidade aparente (figura 18b). A adição de lubrificante em teores superiores a 0,4% mostra a tendência de aumentar o tempo de escoamento do pó de ferro puro, provavelmente, pela ação das forças de Vander Walls, que podem provocar aglomeração da mistura (Fe elementar + lubrificante). A densidade aparente ( $d_{ap}$ ) apresenta o valor máximo de  $3,26 \text{ g/cm}^3$ , quando o teor de lubrificante é de 0,4% em peso e decresce para  $3,09 \text{ g/cm}^3$ , até o teor de 1% em peso de lubrificante. A partir deste resultado adotou-se o teor de 0,4%, em peso, de lubrificante, em todas as composições (misturas) estudadas, em especial pelo maior valor de densidade aparente obtido.

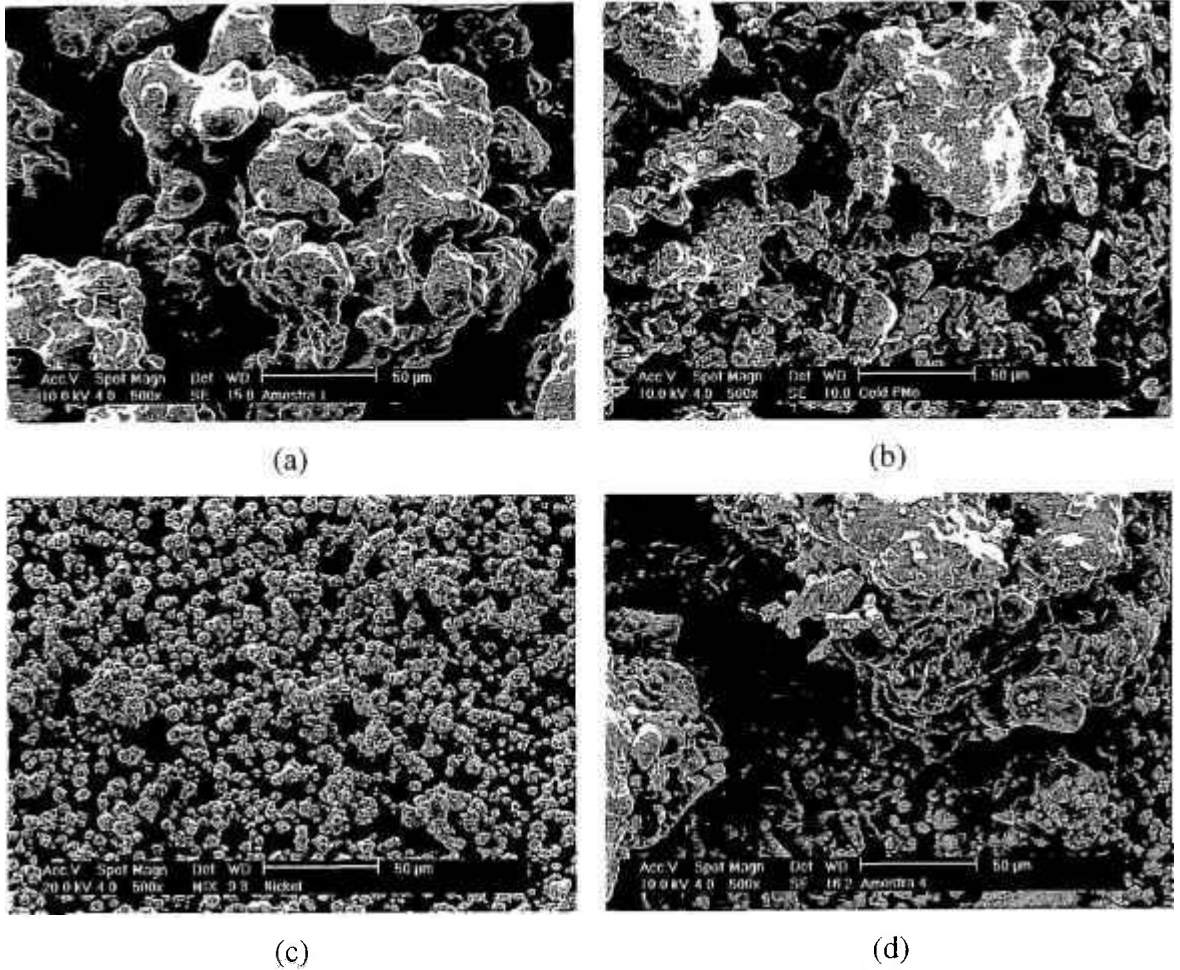


Figura 17: Micrografias obtidas por MEV dos pós de partida e da mistura “7”, (a) pó de ferro puro, (b) pó Fe pré-oxidado, (c) pó de Ni, (d) mistura 7

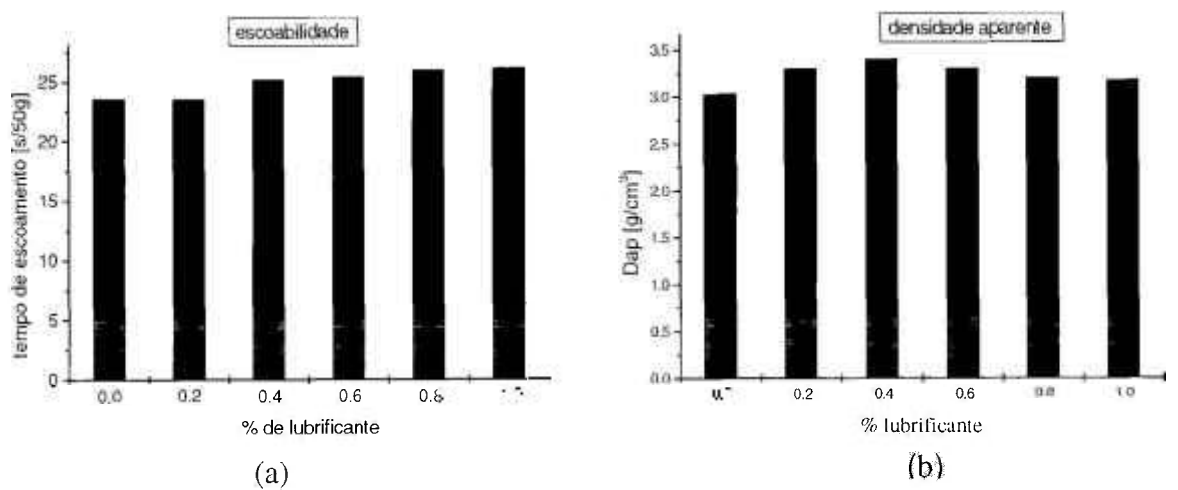


Figura 18: Tempo de escoamento (a) e densidade aparente (b) do pó Fe elementar em relação ao teor de lubrificante.

Na figura 19 é mostrado o tempo de escoamento para todas as misturas analisadas. A adição do material de adição (MA) provoca um aumento do tempo de escoamento e, portanto, redução da escoabilidade da mistura. O maior atrito gerado entre as partículas foi ocasionado, notadamente, pela geometria irregular, heterogeneidade do tamanho de partículas e maior rugosidade da superfície do material de adição (MA). Misturas com 50% em massa de material de adição não apresentaram escoamento pelo funil de Hall, portanto, o tempo para escoamento é infinito e os valores não são apresentados nesta figura. A adição de níquel apresenta uma leve tendência de reduzir o tempo de escoamento, portanto, provoca uma melhora na escoabilidade. As adições de carbono não provocaram alteração significativa no tempo de escoamento, nas condições analisadas.

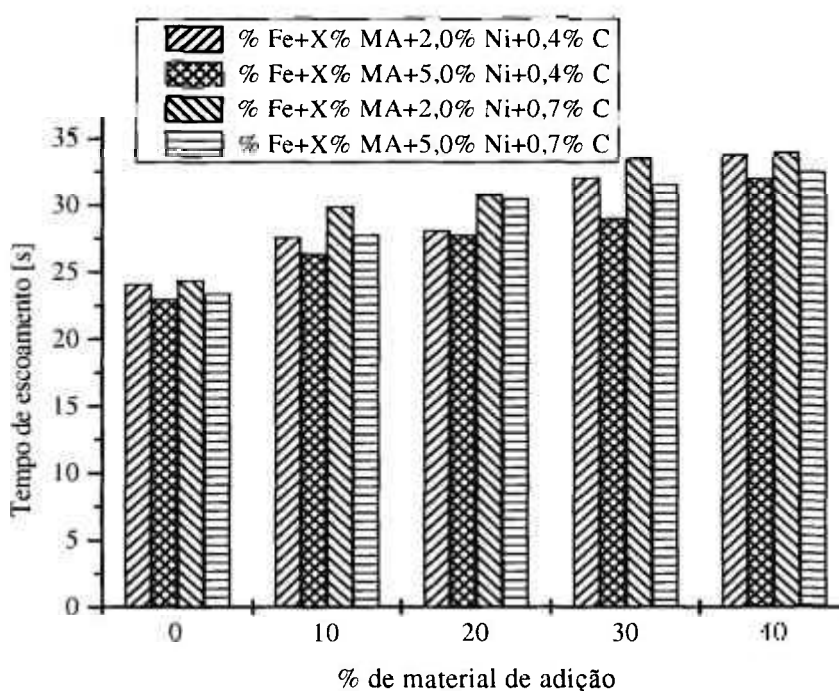


Figura 19: Tempo de escoamento em relação ao teor de material de adição para as diversas misturas.

Os valores de densidade aparente situaram-se entre 3,10 a 3,25 g/cm<sup>3</sup> e duas tendências foram observadas. A primeira indica que a adição de 5% de níquel aumenta a densidade aparente, em relação às misturas com 2% de níquel. A segunda mostra que, maiores porcentagens do material de adição conduzem a redução de densidade aparente, em consequência, da geometria irregular das partículas dos pós constituintes do material de adição.

Na tabela 8 são mostrados os valores de microdureza Vickers para os pós de partida. Em consequência da presença das partículas de Fe-Mo, Fe-P e Fe (puro) na mistura de partida, os valores de microdureza Vickers foram superiores e apresentaram uma maior dispersão de resultados nas medidas realizadas.

Tabela 8: Valores de microdureza Vickers (HV) obtidos nos pós de partida.

Pó de partida	Fe (elementar)	MA	Ni
HV[kgf/mm <sup>2</sup> ]	(182 ± 17)	(342 ± 155)	(266 ± 68)*

(\*) valor obtido com a técnica de nanodureza

## 5.2. Caracterização dos compactados

Na figura 20 observa-se a influência da pressão de compactação (P) na definição da densidade a verde ( $d_v$ ) do compactado. Os resultados mostram que a densidade a verde é diretamente proporcional à pressão de compactação e à adição de Ni, sendo inversamente proporcional à adição do MA. A redução da compressibilidade para as misturas, com maiores porcentagens de MA deve-se à presença de partículas de maior dureza (Fe-Mo), conforme mostrado na tabela 8.

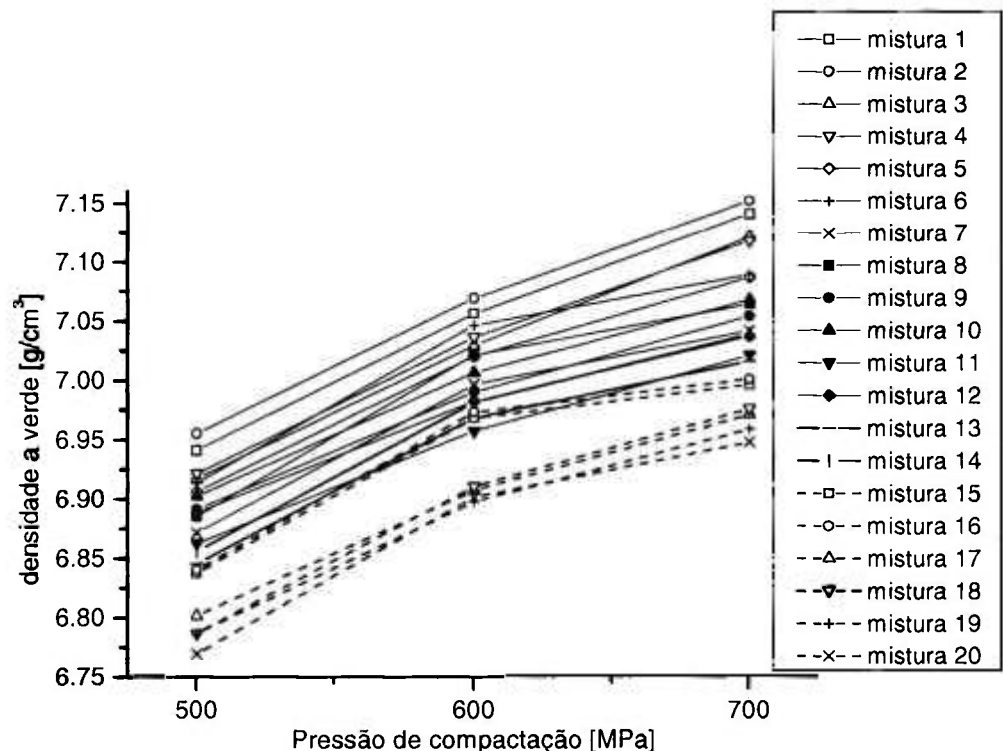


Figura 20: Densidade a verde do compactado em relação à pressão de compactação.

Observa-se ainda, na figura 20, uma redução no ganho de densidade com o aumento da pressão de compactação (menor inclinação das curvas de compactação). Alguns fenômenos podem explicar este comportamento. Um deles é consequência do encruamento das partículas, que causam um aumento da resistência a deformação. Outros fatores que contribuem para redução da densidade a verde são a presença de partículas de maior dureza, em particular Fe-Mo e a menor densidade aparente destas misturas.

Na tabela 9 são mostrados os resultados da densidade a verde para as três pressões de compactação estudadas, respectivamente, 500, 600 e 700 MPa, além da porosidade ( $p$ ) obtida para as amostras compactadas a 700 MPa e do parâmetro "A", relacionado à capacidade de deformação plástica da mistura durante a compactação. Os resultados alcançados indicam que, a diminuição de pressão de compactação e a elevação do teor do material de adição (MA) na composição final das misturas provocam redução da densidade a verde (diminuição da compressibilidade) e, portanto, elevação da porosidade.

Utilizou-se a equação 13<sup>[93]</sup> para prever a compressibilidade das misturas, sem e com 10% de material de adição (MA)<sup>[94]</sup>. Nesta relação  $P$  é a pressão aplicada e  $D$  é a densidade relativa do compactado. O parâmetro  $B$  expressa a intersecção da curva  $\ln [1 / (1-D)] \times P^{1/2}$ , no eixo das ordenadas, portanto, sem aplicação de pressão de compactação.

$$\ln \left( \frac{1}{1-D} \right) = A \sqrt{P} + B \quad (13)$$

Os resultados obtidos apontados na tabela 9 revelam que os pós de partida (Fe puro e material de adição) têm, respectivamente, a maior e a menor compressibilidade, em relação às misturas analisadas. Os pós de Fe e MA possuem os valores extremos do parâmetro "A". Outro resultado mostrado é a influência das adições de níquel e carbono na redução de compressibilidade do pó de ferro puro (misturas 1 a 4), indicada pela redução do parâmetro "A". A adição da mistura de partida em teores crescentes implica na redução do parâmetro "A", portanto redução da compressibilidade das misturas analisadas. O valor do parâmetro "A" não apresenta uma tendência definida para as adições de carbono e do níquel, nas composições com o mesmo teor de adição do material de adição. Em relação ao parâmetro "B" não é observado um comportamento definido nas misturas analisadas. Os fatores de correlação linear para os dados obtidos na tabela 9 apresentaram em todas as composições valores superiores a 0,98.

Tabela 9: Valores de densidade teórica ( $d_t$ ), densidade a verde ( $d_v$ ), porosidade ( $p$ ) e parâmetro “A” para os pós de partida e misturas

M*	N*	$d_t$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$d_v$ [g/cm <sup>3</sup> ] 500MPa	$d_v$ [g/cm <sup>3</sup> ] 600MPa	$d_v$ [g/cm <sup>3</sup> ] 700MPa	p [%]	ln (1/1-D) 500MPa	ln (1/1-D) 600MPa	ln (1/1-D) 700MPa	A
Fe		7,870	7,040	7,221	7,316	7,0	2,249	2,495	2,654	0,099
1	0MA2Ni0,4C	7,841	6,940	7,055	7,140	9,0	2,164	2,300	2,416	0,060
2	0MA5Ni0,4C	7,872	6,954	7,068	7,151	9,2	2,146	2,269	2,388	0,059
3	0MA2Ni0,7C	7,824	6,916	7,028	7,12	9,1	2,143	2,267	2,401	0,061
4	0MA5Ni0,7C	7,855	6,92	7,035	7,117	9,4	2,134	2,260	2,365	0,056
5	10MA2Ni0,4C	7,850	6,905	7,019	7,086	9,7	2,117	2,246	2,330	0,052
6	10MA5Ni0,4C	7,881	6,912	7,045	7,088	10,1	2,096	2,244	2,297	0,049
7	10MA2Ni0,7C	7,833	6,87	6,995	7,041	10,1	2,096	2,235	2,292	0,048
8	10MA5Ni0,7C	7,864	6,884	7,020	7,063	10,1	2,082	2,232	2,290	0,051
9	20MA2Ni0,4C	<b>7,860</b>	6,89	6,989	7,053	10,3	2,09	2,191	2,276	0,045
10	20MA5Ni0,4C	7,894	6,901	7,005	7,067	10,5	2,07	2,184	2,256	0,046
11	20MA2Ni0,7C	7,843	6,861	6,956	7,020	10,5	2,078	2,180	2,254	0,043
12	20MA5Ni0,7C	7,873	6,887	6,981	7,036	10,6	2,078	2,178	2,242	0,040
13	30MA2Ni0,4C	7,866	6,844	6,967	7,015	10,8	2,040	2,155	2,223	0,045
14	30MA5Ni0,4C	7,896	6,854	6,980	7,038	10,9	2,025	2,154	2,215	0,046
15	30MA2Ni0,7C	7,849	6,836	6,967	6,995	10,9	2,050	2,186	2,218	0,041
16	30MA5Ni0,7C	7,879	6,839	6,972	7,000	11,2	2,025	2,162	2,193	0,041
17	40MA2Ni0,4C	7,880	6,80	6,906	6,970	11,5	1,987	2,091	2,159	0,042
18	40MA5Ni0,4C	7,910	6,785	6,909	6,975	11,8	1,950	2,067	2,131	0,044
19	40MA2Ni0,7C	7,863	6,768	6,896	6,958	11,6	1,971	2,096	2,153	0,044
20	40MA5Ni0,7C	7,892	6,788	6,900	6,947	12,0	1,967	2,074	2,122	0,039
MA*		7,970	6,11	6,29	6,35	20,2	1,455	1,557	1,599	0,035

M\* = mistura, N\*=nomenclatura, MA= material de adição e D = densidade relativa

Na figura 21 é observada a variação de  $\ln(1/1-D)$  em relação a  $P^{1/2}$ . O parâmetro “A” é representado pela tangente (inclinação) das retas obtidas para as misturas 1, 5, 9, 13 e 17. Observa-se uma pequena redução da inclinação das retas para teores crescentes de MA na mistura, conforme verificado na figura 21.

A variação do parâmetro “A” observada na tabela 9 e figura 21 indica que, as adições (material de adição, níquel e carbono) provocam redução da compressibilidade da mistura, provavelmente, por dificultar nas partículas de ferro puro, a movimentação e rearranjo nos estágios iniciais de compactação e a deformação plástica em pressões elevadas (estágio final de compactação).

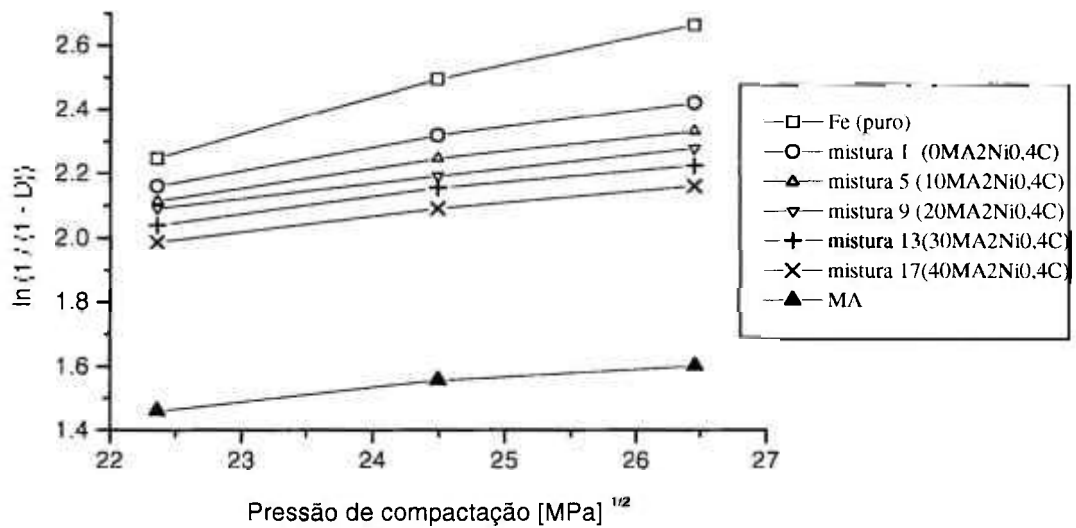


Figura 21: Variação  $\ln(1/(1-D))$  para os pós de Fe de partida e misturas 1, 5, 9, 13 e 17.

A variação dimensional das amostras com adições de 0, 20 e 40% do material de adição foi estimada após a extração da matriz. Verificou-se que a variação dimensional, após extração, é diretamente proporcional à pressão de compactação (figura 22). As misturas analisadas com 40% do MA mostram maior tendência de aumento de volume, em relação às amostras 20% em peso ou sem adição deste pó. As misturas com maior teor de níquel apresentaram leve tendência de redução da expansão.

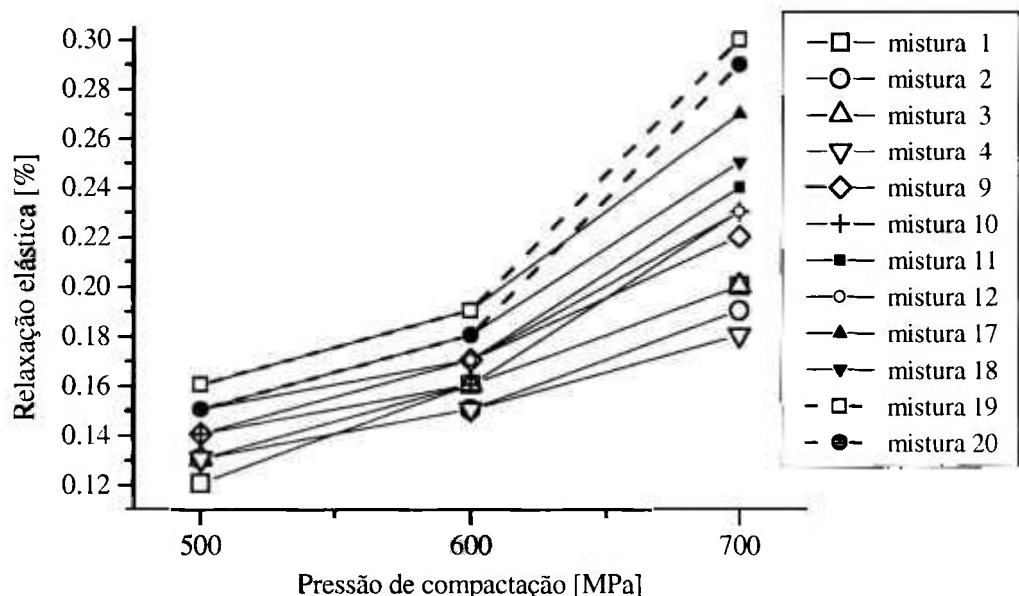


Figura 22: Variação dimensional após a extração da matriz em relação à pressão de compactação representada pela relaxação elástica.

Os maiores valores de expansão estão relacionados aos compactados com maior presença de partículas de Fe-Mo e Fe-P, provenientes do MA. A dificuldade de interação das superfícies durante a compactação e a alteração do contato das partículas na etapa de descarregamento provoca afastamento das partículas de maior dureza, com as interfaces das partículas vizinhas (figura 23). Na tabela 10 podem ser observados os valores em porcentagem obtidos para a relaxação elástica.

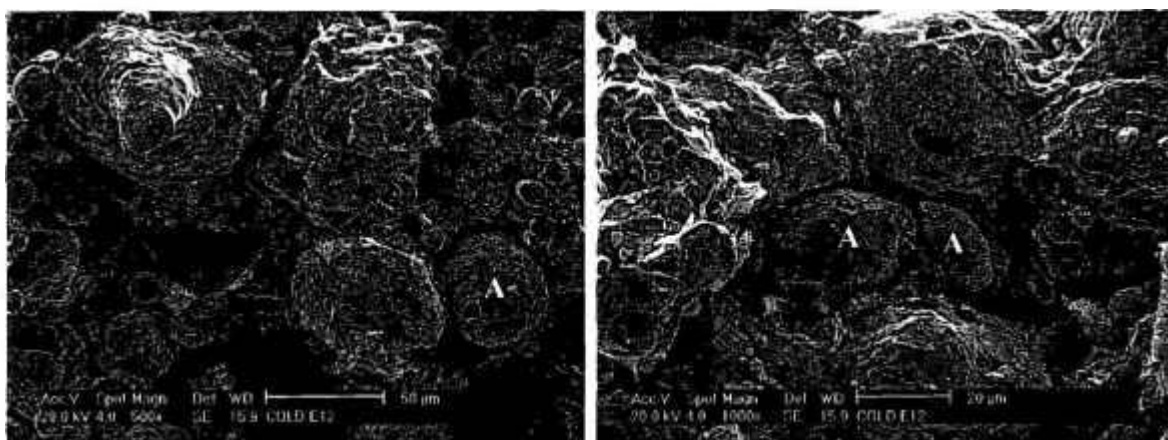


Figura 23: Imagens obtidas por MEV de amostras compactadas a 700MPa, onde observa-se a partícula “A” de Fe-Mo.

Portanto, a diminuição de densidade a verde das misturas, em relação ao Fe puro pode ser atribuída a dois fatores principais. O primeiro é a adição de MA (partículas de maior dureza - Fe-Mo e Fe-P), que diminuem a compressibilidade, confirmada pela redução do parâmetro “A”. Outro fator é a perda de coesão (afastamento das superfícies) das partículas de maior dureza, que provocam elevação da relaxação elástica e em consequência, aumento do volume do compactado, provocando redução da densidade a verde.

Na tabela 10 são mostrados os valores da resistência de flexão de três pontos (TRS) versus a variação da pressão e da composição das misturas. Observa-se uma diminuição dos valores de TRS com a redução da pressão de compactação e com a elevação da porcentagem adicionada do material de adição. A adição de partículas de maior dureza (Fe-Mo e Fe-P) dificulta o escorregamento das partículas de ferro puro, provocando redução do número de pontos de contato e, portanto a interação das partículas. O aumento da relaxação elástica contribui para um aumento de vazios e, conseqüentemente, diminui a resistência à flexão.

Tabela 10: Relaxação elástica e resistência à flexão de três pontos a verde em relação à composição das amostras e pressão de compactação.

Mistura	Nomenclatura	Relaxação Elástica [%]		Resis. flexão de 3 pontos(verde) [MPa]	
		500 MPa	700 MPa	500 MPa	700 MPa
Fe		0,13±0,01	0,20±0,01	34,82±0,61	42,89±0,47
1	0MA2Ni0,4C	0,12±0,01	0,20±0,01	24,80±1,01	32,72±1,12
2	0MA5Ni0,4C	0,13±0,01	0,19±0,01	24,58±1,10	31,59±1,08
3	0MA2Ni0,7C	0,13±0,01	0,20±0,01	22,26±1,15	30,48±1,11
4	0MA5Ni0,7C	0,13±0,01	0,18±0,01	22,34±1,12	30,29±1,01
9	20MA2Ni0,4C	0,14±0,01	0,22±0,01	19,32±1,39	24,68±1,21
10	20MA5Ni0,4C	0,13±0,01	0,23±0,01	18,62±1,53	23,99±1,02
11	20MA2Ni0,7C	0,15±0,01	0,24±0,01	17,84±1,55	21,28±1,27
12	20MA5Ni0,7C	0,15±0,01	0,23±0,01	17,01±1,49	21,35±1,25
17	40MA2Ni0,4C	0,16±0,01	0,27±0,02	13,90±1,71	20,11±1,25
18	40MA5Ni0,4C	0,15±0,01	0,25±0,02	13,40±1,67	19,35±1,09
19	40MA2Ni0,7C	0,16±0,01	0,30±0,02	13,91±1,54	17,36±1,22
20	40MA5Ni0,7C	0,15±0,01	0,29±0,02	14,13±1,68	17,55±1,34
MA		0,29±0,02	0,47±0,02	6,88±1,51	9,89±1,34

### 5.3. Sinterização

#### 5.3.1. Ensaios de sinterização e dilatometria

Na tabela 11 são mostrados os valores de: densidade do sinterizado ( $d_s$ ) para as amostras compactadas em três condições, a variação dimensional e a porosidade, apenas para a amostra compactada a 700 MPa. Na figura 24 é observado o comportamento da densidade do sinterizado em relação à composição da mistura e a pressão de compactação. Observa-se que as adições de níquel e de carbono ao ferro puro (misturas 1 a 4) provocam efeitos opostos. O níquel causa maior contração do sinterizado, portanto, maior redução dimensional e maior densidade do sinterizado. O carbono ocasiona expansão do sinterizado, portanto, redução da densidade do sinterizado. Estas observações são confirmadas pela densidade do sinterizado, em relação aos valores de densidade a verde e pela variação dimensional. A contração dos sinterizados está representada por variações dimensionais (VD) negativas, enquanto na expansão é representada por variações dimensionais (VD) positivas do sinterizado.

Verifica-se que as adições de molibdênio e fósforo, na forma de Fe-Mo e Fe<sub>3</sub>P (misturas 5 a 20), causam redução da densidade do sinterizado e da contração nas amostras sinterizadas. Adições de carbono e níquel apresentam efeitos opostos e seguem tendências similares às observadas no ferro puro. As misturas com o maior teor de carbono tem maior expansão do sinterizado e, portanto, diminuição da densidade. Misturas com o maior teor de níquel tem maior contração do sinterizado e, portanto, maior elevação da densidade. O valor da porosidade aumenta com a adição das partículas de Fe-Mo e Fe-P. Observa-se uma leve tendência de elevação da porosidade para teores de níquel superiores.

Tabela 11: Densidade do sinterizado ( $d_s$ ), variação dimensional e porosidade para 700 MPa obtidas para as misturas (M).

M	N*	$d_s$ [g/cm <sup>3</sup> ] 500 MPa	$d_s$ [g/cm <sup>3</sup> ] 600 MPa	$d_s$ [g/cm <sup>3</sup> ] 700 MPa	VD [%]	Porosidade [%]
1	0MA2Ni0,4C	7,117±0,021	7,181±0,015	7,258±0,018	-0,36	2,845±0,095
2	0MA5Ni0,4C	7,143±0,018	7,210±0,028	7,265±0,025	-0,59	2,985±0,128
3	0MA2Ni0,7C	7,093±0,015	7,160±0,021	7,191±0,025	-0,45	2,974±0,047
4	0MA5Ni0,7C	7,122±0,011	7,147±0,018	7,162±0,031	-0,49	3,142±0,079
5	10MA2Ni0,4C	6,894±0,014	7,005±0,032	7,025±0,038	-0,20	3,758±0,167
6	10MA5Ni0,4C	6,971±0,023	7,065±0,014	7,127±0,026	-0,48	4,076±0,867
7	10MA2Ni0,7C	6,864±0,009	6,959±0,010	7,020±0,020	-0,38	3,879±0,436
8	10MA5Ni0,7C	6,944±0,012	7,053±0,017	7,120±0,010	-0,45	4,067±0,052
9	20MA2Ni0,4C	6,883±0,017	6,953±0,011	7,003±0,011	-0,10	6,173±1,028
10	20MA5Ni0,4C	6,911±0,012	7,006±0,009	7,015±0,014	-0,35	6,978±1,290
11	20MA2Ni0,7C	6,843±0,014	6,914±0,007	6,983±0,005	-0,22	7,104±1,268
12	20MA5Ni0,7C	6,892±0,015	6,985±0,010	7,052±0,009	-0,32	6,994±1,489
13	30MA2Ni0,4C	6,784±0,018	6,944±0,017	6,980±0,017	-0,06	8,825±2,521
14	30MA5Ni0,4C	6,748±0,017	6,898±0,016	6,978±0,019	-0,25	9,431±2,046
15	30MA2Ni0,7C	6,696±0,014	6,864±0,012	6,932±0,012	-0,10	9,816±2,545
16	30MA5Ni0,7C	6,732±0,016	6,848±0,002	6,928±0,027	-0,14	10,545±2,476
17	40MA2Ni0,4C	6,755±0,003	6,886±0,014	6,964±0,019	+0,02	9,997±2,856
18	40MA5Ni0,4C	6,738±0,012	6,888±0,008	6,975±0,023	-0,06	11,758±2,757
19	40MA2Ni0,7C	6,701±0,012	6,785±0,014	6,943±0,008	+0,05	12,428±2,115
20	40MA5Ni0,7C	6,725±0,009	6,868±0,009	6,937±0,003	-0,04	13,457±2,904
MA		7,510±0,015	7,786±0,011	7,831±0,009	-5,89	1,759±0,289

N\* = nomenclatura, VD = variação dimensional e MA = material de adição

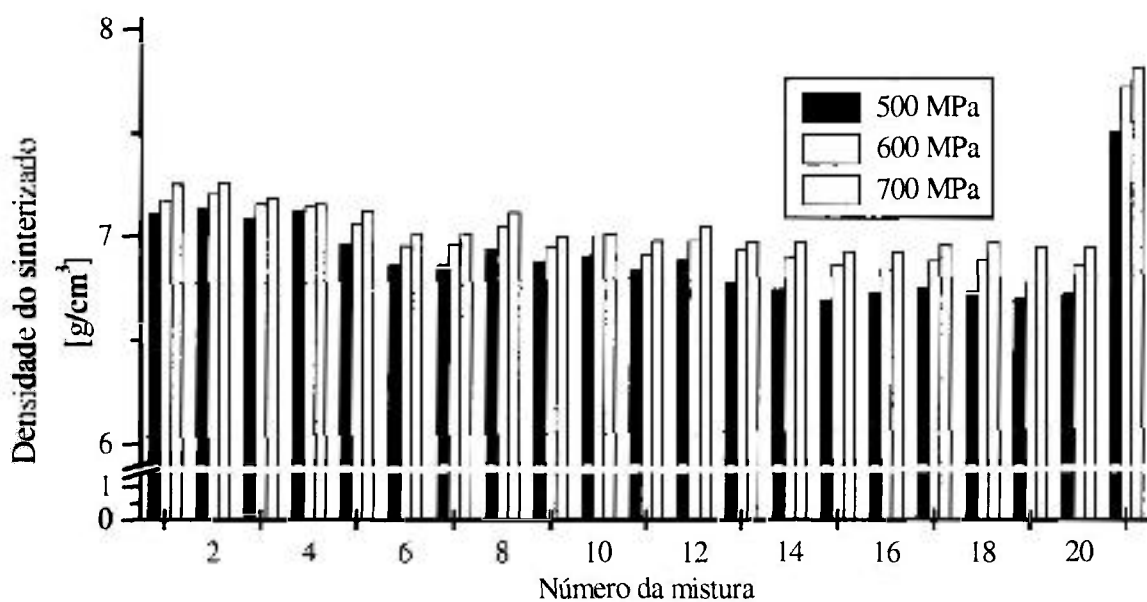


Figura 24: Densidade do sinterizado ( $d_s$ ) em relação à composição da mistura e pressão de compactação.

Um requisito importante na sinterização é a possibilidade de prever a variação dimensional. Além das características a verde do compactado, diversos fenômenos ocorridos durante a sinterização podem contribuir para modificação das dimensões, entre eles destacam-se: expansão e contração térmica, diversos mecanismos de difusão atômica e transformação de fase. Uma técnica utilizada para medir a variação dimensional durante o processo de sinterização é a dilatométrica [68, 95-101].

O compactado pode exibir durante o processo de sinterização uma expansão ou contração, que depende do mecanismo envolvido [102]. Alguns mecanismos (evaporação-condensação e difusão em superfície) não causam variação dimensional e não são detectados por dilatométrica. Outros mecanismos (difusão em contorno de grão e em volume) causam contração e são detectados por dilatométrica. A presença de fase líquida, formada com  $Fe_3P$ , durante a sinterização, acelera a cinética para a união das partículas e podem causar inchamento ou contração.

Na figura 25 estão representadas as curvas de variação dimensional  $\Delta L/L_0$  em relação à temperatura para as composições sem e com adições de 20 e 40% de material de adição. As curvas de aquecimento estão mostradas nas figuras 25a, 25c e 25e, enquanto nas figuras 25b, 25d e 25f estão indicadas as curvas de resfriamento. Na figura 26 é mostrada a variação dimensional do MA, incluindo o patamar isotérmico para as temperaturas de 1120 °C (figura a) e 1300 °C (figura b).

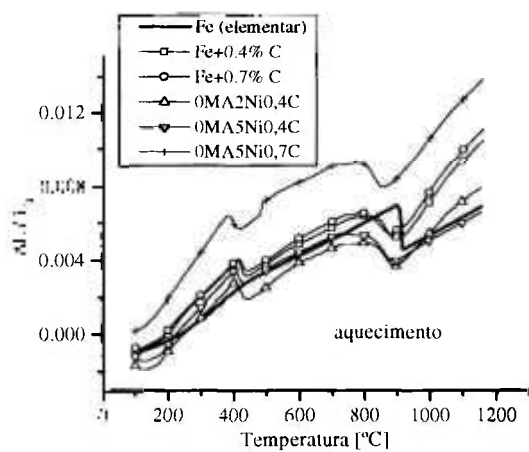
Observa-se nas figura 25a e 25c uma primeira inflexão, em torno de 400 °C, em consequência da fusão do lubrificante. A variação de volume observada nas amostras é ocasionada pela fusão do lubrificante e posterior evaporação, praticamente todo lubrificante evapora e deixa a amostra por volta de 500 °C. A remoção do lubrificante causa redução da pressão interna e de volume. Nas misturas com 40% de MA destinadas às análises por dilatométrica não foi utilizada a adição de lubrificante. Portanto, na figura 25e não é observada variação dimensional significativa próximo a 400 °C.

Uma segunda inflexão acontece próxima a 900 °C, por causa da transformação da ferrita ( $\alpha$ ) para austenita ( $\gamma$ ). A contração sofrida pelo pó de ferro elementar está mostrada nas figuras 25a e 25c. O intervalo de temperatura no qual a ferrita se transforma para austenita é pequeno e bem definido está entre 900 e 920 °C.

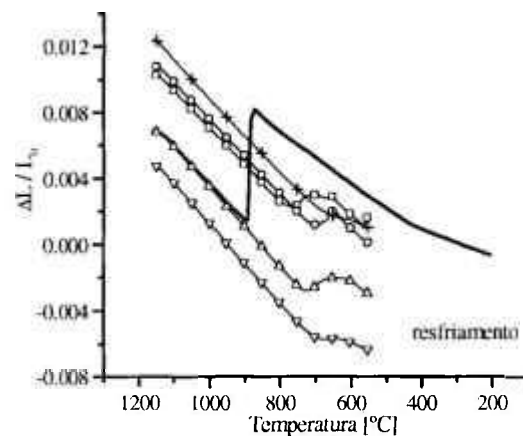
Nas curvas obtidas por dilatométrica referentes misturas 1 a 4 verifica-se aumento do intervalo de temperatura de 770 a 900 °C, em que ocorre a transformação de ferrita ( $\alpha$ ) para austenita ( $\gamma$ ). A temperatura de início da transformação de fase ( $\alpha \rightarrow \gamma$ ) diminui após a adição de níquel e carbono. O carbono e níquel são estabilizadores da fase austenítica. O maior intervalo de temperatura é consequência da microestrutura heterogênea.

Os intervalos de temperatura de transformação de fase  $\alpha \rightarrow \gamma$  foram maiores para as composições das misturas 9 a 12 e 17 a 20, respectivamente, com 20 e 40% de adição de MA, conforme observado nas figuras 25c e 25e. Regiões com elevada quantidade de elementos estabilizantes da austenita (carbono e níquel) provocam redução da temperatura de transformação. Áreas com maior quantidade de elementos estabilizadores da ferrita (fósforo e molibdênio) aumentam a estabilidade desta fase, provocando elevação da temperatura de transformação. Portanto, os maiores intervalos de temperatura entre o início e final da transformação de  $\alpha \rightarrow \gamma$  nestas misturas ocorrem em consequência da heterogeneidade microestrutural.

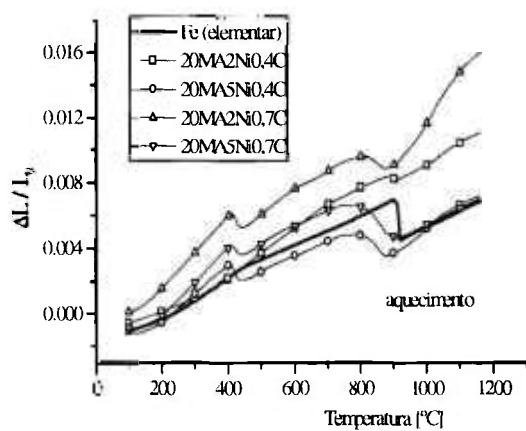
Nas curvas de resfriamento, conforme observado figuras 25b, 25d e 25f, a temperatura de transformação de  $\gamma \rightarrow \alpha$  para o pó de ferro elementar é diferente, em relação às misturas. A expansão no ferro puro ocorre numa temperatura praticamente, constante, em torno de 890 °C. A transformação de fase nas misturas acontece num menor intervalo de temperatura. Nas condições de processamento empregadas, a presença dos estabilizadores da fase austenítica foram preponderantes, em relação aos estabilizadores da fase ferrítica, na redução da temperatura de transformação.



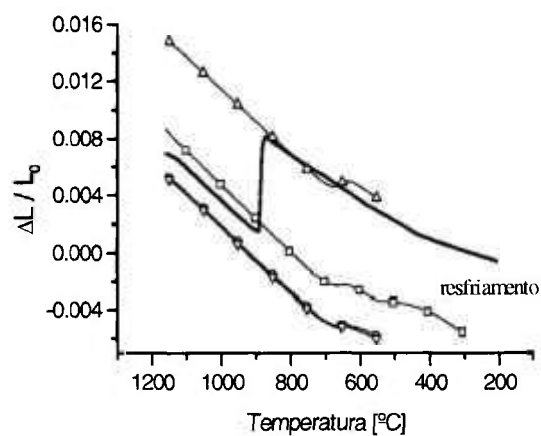
(a)



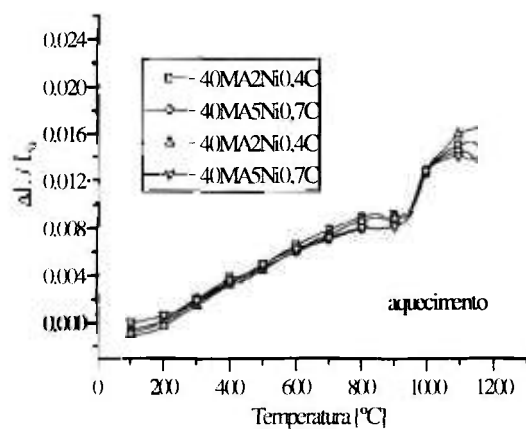
(b)



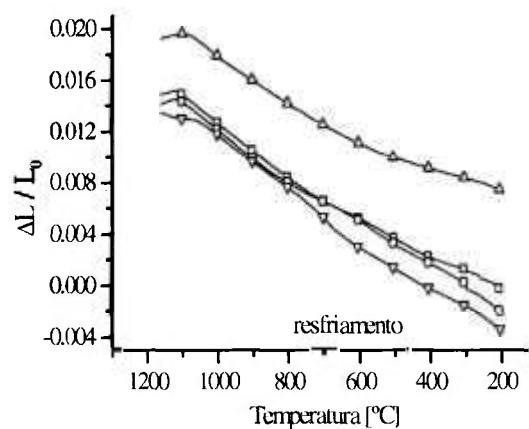
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 25: Curvas de variação dimensional ( $\Delta L / L_0$ ) em relação à temperatura para as misturas 1 a 4, 9 a 12, 17 a 20 e o pó Fe elementar, nas etapas de aquecimento (a, c, e) e resfriamento (b, d, f).

A adição de níquel provoca maior contração no ferro elementar e maior expansão nas misturas com a presença de pré-ligado. As composições com 0,7% em peso de carbono apresentam maior tendência de expansão, em comparação com as misturas com adições de 0,4 %C.

A variação dimensional, após os ensaios de dilatométrica e sinterização, independentemente, da mistura foi inferior a 1%. A variação de volume nas condições isotérmicas não apresenta variação dimensional significativa e não estão representadas na figura 25.

Os resultados obtidos para a densidade do sinterizado e por dilatométrica confirmam a tendência mostrada em outros trabalhos [68,69,99,100].

Kop [100] observou um aumento de volume do sinterizado de ferro com adições de carbono. Demonstrou que o aumento de carbono combinado aumenta o volume da austenita, em especial, com a presença de elementos de liga. Na transformação de  $\gamma \rightarrow \alpha$  o resfriamento, a presença da ferrita e o enriquecimento de carbono que ocorre na austenita provocam expansão do sinterizado.

Zhang [69] e Hwang [99] observaram um efeito global de contração do sinterizado de ferro com adições de níquel. Nos estágios iniciais de sinterização, o gradiente químico resultante da heterogeneidade da mistura de pós promove a sinterização, resultando em maior densificação. A transformação do ferro para a fase austenítica resulta em diminuição do coeficiente de difusão e aumento do tamanho de grão. O aumento do tamanho de grão provoca redução do mecanismo de difusão pelo contorno. Portanto, o níquel auxilia a sinterização em teores e temperaturas mais baixas, mas prejudica em teores e temperaturas mais elevadas.

Danninger e Gierl [68] estudaram a influência da adição de Mo na mistura de pós do sistema Fe-Mo-0,7%C, e verificaram a expansão do sinterizado, em temperaturas próximas a 1200 °C. O aumento da porcentagem em peso do Mo provoca a formação de uma fase líquida transiente, em torno de 1250 °C, que facilita a formação de poros de tamanho similar ao diâmetro da partícula original, provocando defeitos significativos no caso de resistência à fadiga.

Segundo a literatura [7,49] a difusão em superfície é o mecanismo de sinterização dominante para os pós de ferro, mas não contribuem para a densificação. Apesar de regiões com a presença de fase líquida transiente, como o  $Fe_3P$ , a quantidade de líquido formada não foi suficiente para gerar variação dimensional significativa. Nas

condições de sinterização, a fase líquida formada não está presente em tempo e quantidades suficientes para influenciar a densificação. Em condições isotérmicas, não foi observada contração em relação ao tempo de sinterização.

A análise por dilatometria do pó de partida (MA) apresenta um comportamento diferente das misturas, conforme observado na figura 26. A contração total, em torno de 6%, ocorreu no patamar de recozimento isotérmico. A presença do fósforo gera uma fase eutética ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ), em torno de 1050 °C, que tem uma elevada solubilidade no ferro. O líquido formado, em especial o  $\text{Fe}_3\text{P}$ , causa uma fase líquida transiente, que tem um forte efeito como ativador da sinterização. Em certas concentrações de fósforo a fase ferrítica é estabilizada na temperatura de sinterização. A presença da fase ferrítica (cúbica de corpo centrado) permite uma rápida difusão na sinterização e maior contração do sinterizado.

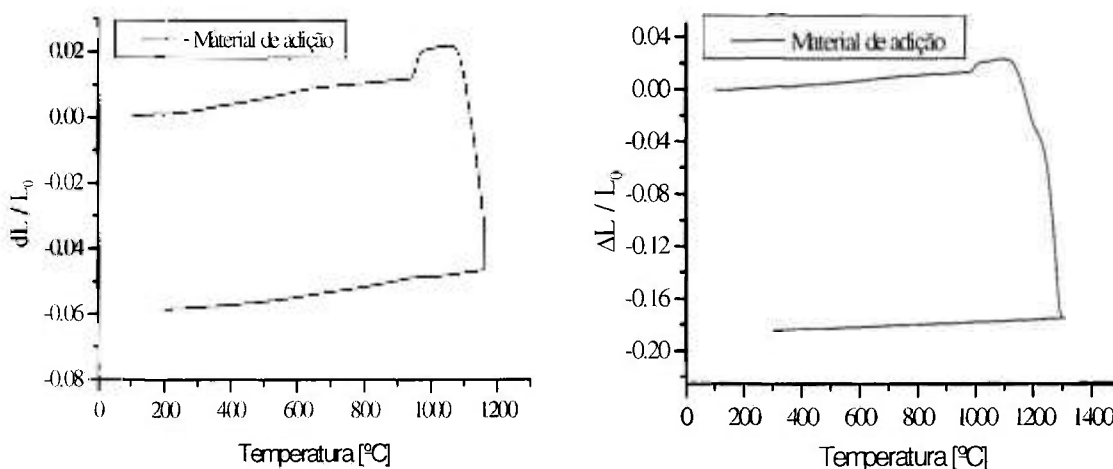


Figura 26: Curva de variação dimensional do MA para temperaturas de 1120 e 1300 °C.

A sinterização com fase líquida transiente (SFLT) ocorre quando a fase  $\text{Fe}_3\text{P}$  formada nas misturas é absorvida pela fase sólida durante a sinterização. O processo de SFLT depende das condições empregadas na sinterização, que influenciam a quantidade e o tempo de existência da fase líquida. A fase líquida formada flui entre as partículas, preenchendo os poros e causando densificação pela ação da capilaridade. A contração do sinterizado ocorre por diversos fenômenos, entre os quais destacam-se: rearranjo de partículas; mudança no formato das partículas, em consequência do elevado volume do líquido; e a densidade a verde suficientemente baixa para permitir contração, melhor empacotamento, preenchimento dos poros e sinterização em estado sólido do esqueleto

sólido do compactado. A contração ocorrida nos sinterizados, compostos apenas pelo material de adição (Fe-Mo, Fe<sub>3</sub>P e Fe) sugere como mecanismos principais de sinterização a difusão em volume e via contorno de grão.

Os resultados obtidos e as observações realizadas a partir dos ensaios de dilatométrica auxiliaram no entendimento do processo de sinterização das misturas analisadas.

### 5.3.2. Caracterização dos sinterizados

As imagens das amostras sinterizadas (1120 °C e 30 minutos em forno esteira) obtidas por MEV, com a técnica de elétrons retro-espalhados são mostradas nas figuras 27 (a) e (b). As distribuições dos elementos de liga (molibdênio e níquel), ocorridas durante a sinterização são observadas e identificadas, respectivamente, como as regiões “A” e “B”. A região “C” é caracterizada por uma região pobre em elementos de liga, mas com a presença de carbono, difundido para estas regiões. A presença de poros é observada, com maior frequência nas regiões da interface das partículas de composição química distintas.

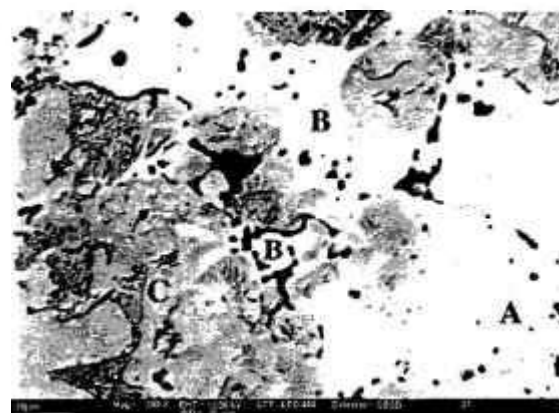
Nas figura 27 (c) e (d) obtidas por meio de análise qualitativa por comprimento de onda de raios X de molibdênio estão mostradas regiões ricas em molibdênio (regiões “A”). Os pontos mais claros das regiões “A” indicam os carbonetos de molibdênio. No mapeamento de níquel, conforme observado nas figuras (e) e (f), são observadas áreas ricas em níquel (regiões B). Não foi possível observar a distribuição do fósforo no mapeamento deste elemento. No entanto, análises realizadas por meio de energia dispersiva detectaram algumas regiões com maior teor de fósforo, em regiões ricas em níquel. Além da fase eutética do fósforo com o ferro (Fe<sub>3</sub>P), também é possível a formação de outra fase eutética do fósforo com níquel, que ocorre na temperatura de 870 °C [63].

Os resultados obtidos por técnicas de dilatométrica para as misturas estão de acordo com as observações realizadas por MEV. A heterogeneidade microestrutural observada na figura 27 contribui para maiores intervalos de temperatura nas transformações de fase em estado sólido, durante o aquecimento e o resfriamento observados nas curvas obtidas por dilatométrica (figura 25).

A partir dos resultados mostrados nas figuras 25 e 27 verifica-se, que as condições utilizadas na sinterização (1120 °C, 30 minutos em forno esteira) não permitiram para as misturas 1 a 20 uma homogeneidade microestrutural completa nas amostras dos sinterizados.



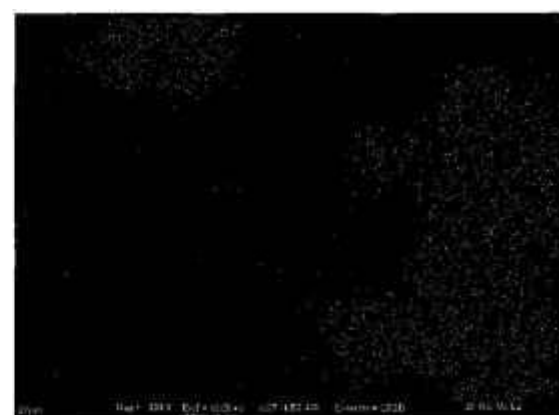
(a) – mistura “8” (10MA5Ni0,7C)



(b) mistura “9” (20MA2Ni0,4C)



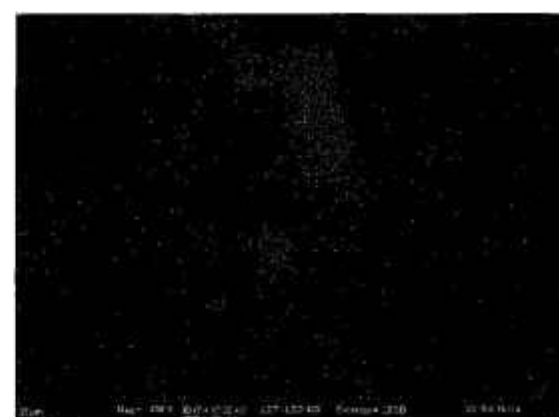
(c) – mapeamento de Mo - mistura “8”



(d) mapeamento de Mo -mistura “9”



(e) mapeamento de Ni – mistura “8”



(f) mapeamento de Ni – mistura “9”

Figura 27: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura com elétrons retro-espalhados, de amostras sinterizadas, referente às: (a) mistura 8, (b) mistura 9, (c) mapeamento de raios X de Mo mistura 8, (d) mapeamento de raios X de Mo mistura 9, (e) mapeamento de raios X de Ni mistura 9 e (f) mapeamento de raios X de Ni mistura 9.

As imagens das figuras 28 a 30 mostram as superfícies das amostras compactadas a 700 MPa e sinterizadas, preparadas por metalografia e sem a realização de ataque. A figura 28 é representativa das misturas 1 a 4 (sem adição da mistura de partida), enquanto a figura 29 refere-se as misturas 9 a 12 (adição de 20% do material de adição) e a figura 30 mostra as imagens das misturas 17 a 20 (40% do material de adição). Todas as imagens são apresentadas com o mesmo aumento, que estão indicados apenas nas figuras 28a e 30d.

A porosidade aumenta para maiores teores material de adição (MA), confirmando os resultados mostrados na tabela 11. Observa-se uma tendência de elevação da porosidade para maiores teores de adição de carbono e níquel, quando do mesmo teor adicionado do material de adição (MA).

A adição de maiores teores de MA, portanto maior quantidade de partículas de maior dureza (Fe - Mo), reduz a compressibilidade (tabela 9), diminui a densidade a verde (figura 20) e aumenta a porosidade, como é mostrado na sequência de figuras 28 a 30. Conforme, mencionado não foram verificadas nas amostras de misturas sinterizadas variações dimensionais significativas, conforme observado na tabela 11. Apesar da quantidade de fase líquida formada durante a sinterização ser maior para maiores teores de MA, a sinterização ocorre, notadamente, em estado sólido. A quantidade de fase líquida presente não provoca contração elevada, e portanto, acontece apenas pequena diminuição da porosidade, mantendo os valores similares aos obtidos na condição anterior a sinterização.

O aumento da porosidade observado com a elevação dos teores de níquel e carbono para o mesmo teor de MA (tabela 11), pode ser atribuído aos diferentes valores dos coeficientes de difusão <sup>169, 991</sup> das partículas em contacto, gerando porosidade em consequência da interdifusão dos elementos. Algumas regiões podem apresentar maior quantidade de poros, em consequência do maior fluxo de lacunas na direção oposta ao fluxo de átomos.

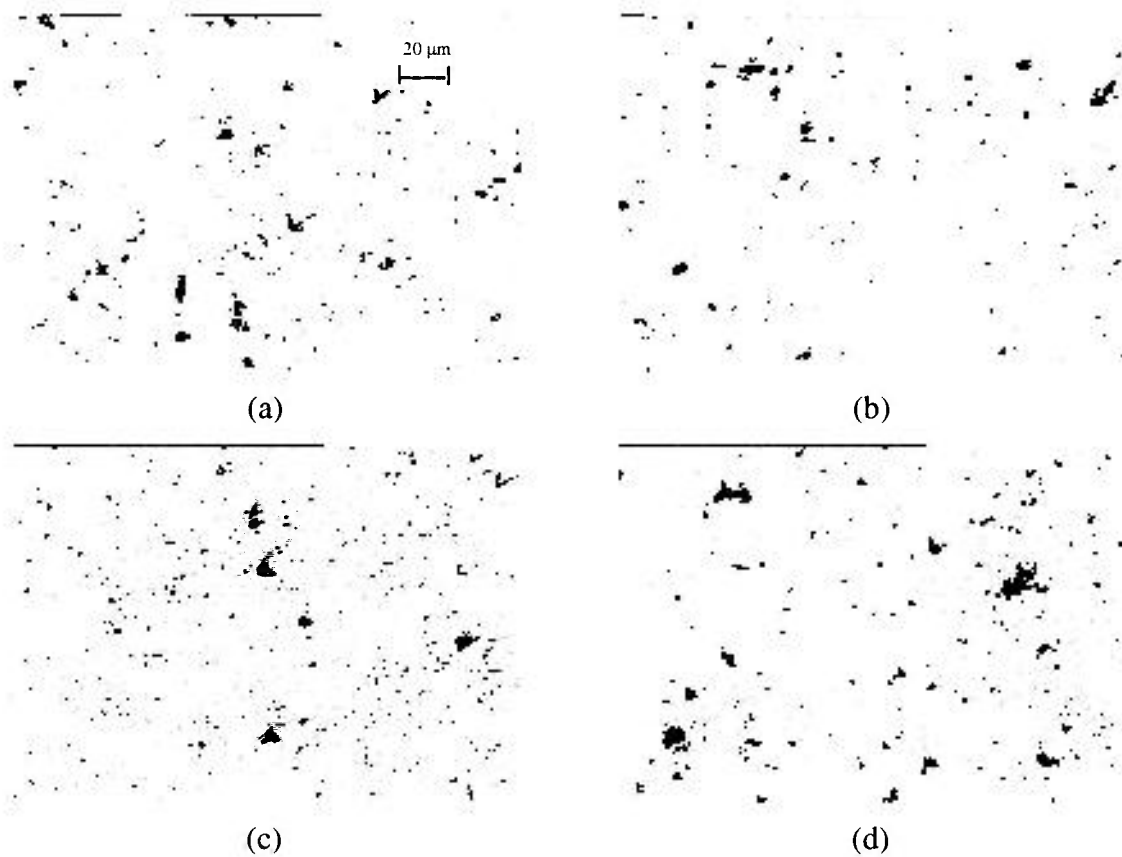


Figura 28: Imagens obtidas por MO das misturas 1 a 4, sinterizadas 1120 °C-30min.

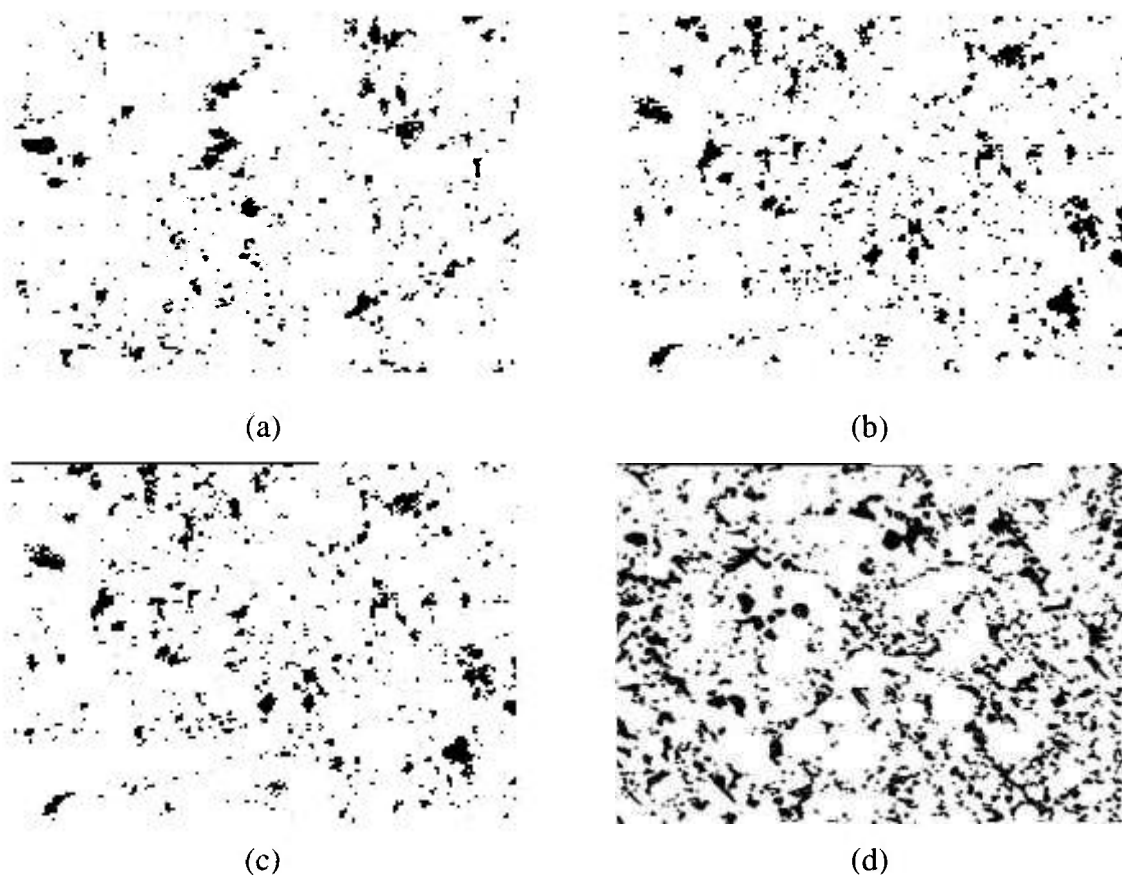


Figura 29: Imagens obtidas por MO das misturas 9 a 12, sinterizadas 1120 °C-30min.

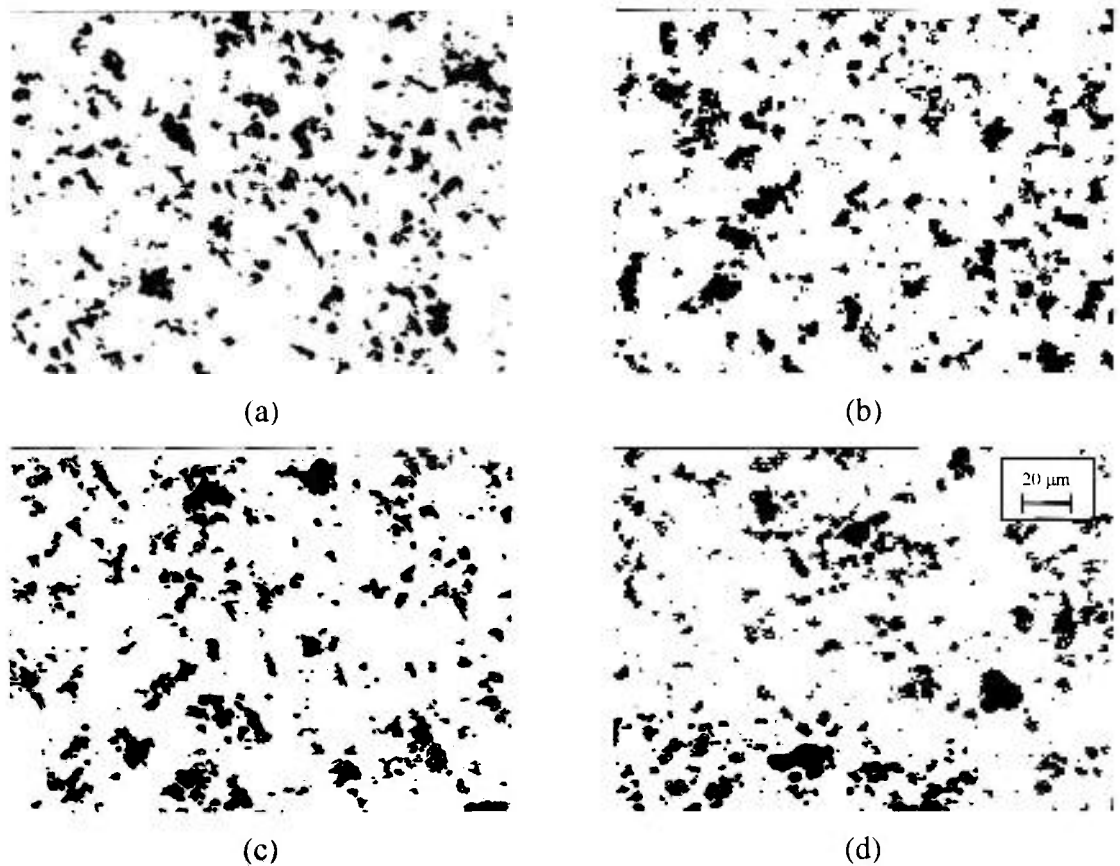


Figura 30: Imagens dos poros obtidas por microscopia ótica das superfícies das misturas 17 a 20, compactadas com 700 MPa e sinterizadas (1120 °C-30 minutos em forno esteira), (a) 40MA2Ni0,4C-mistura 17, (b) 40MA5Ni0,4C-mistura 18, (c) 40MA2Ni0,7C-mistura 19, (d) 40MA5Ni0,7C-mistura 20.

As microestruturas das amostras sinterizadas, na análise por microscopia ótica (MO) revelam regiões distintas, conforme pode ser observado na figura 31, a qual é representativa das misturas 5 a 8, isto é com adição de 10% de MA. Observa-se áreas ricas em molibdênio (região “A”), relativas às partículas de pó de Fe pré-ligado com molibdênio, áreas ricas em níquel (região “B”) e áreas com diversas fases originárias das partículas de pó ferro elementar (região “C”). As imagens obtidas por MEV apresentadas na figura 27 auxiliaram na interpretação metalográfica destas regiões. As regiões dos pós de Fe elementar mostram basicamente uma microestrutura perlítica (áreas escuras), ferrítica (áreas claras) e outras regiões que apresentam a formação de outras fases: bainítica, martensítica e austenita retida.

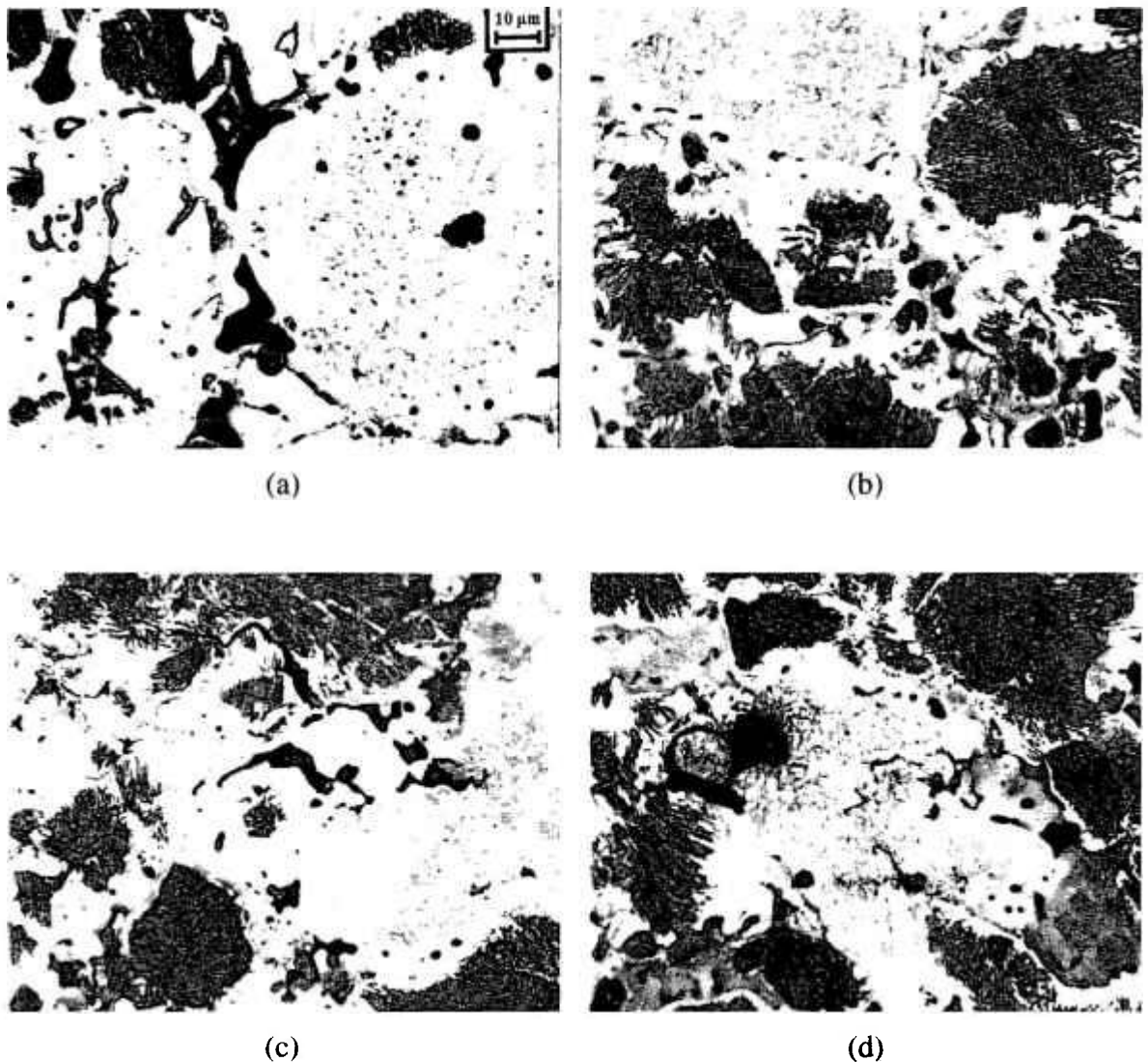


Figura 31: Imagens obtidas por microscopia ótica das misturas 5 a 8, compactadas a 700 MPa e sinterizadas (1120 °C - 30 minutos em forno esteira), (a) 10MA2Ni0,4C-mistura 5, (b) 10MA5Ni0,4C-mistura 6, (c) 10MA2Ni0,7C-mistura 7, (d) 10MA5Ni0,7C-mistura 8. Ataque: Nital (1 %).

As imagens obtidas por MO observadas na figura 32 referem-se as misturas com elevado teor de MA. A microestrutura observada possui elevada similaridade com as verificadas na figura 31, portanto, apresenta regiões ricas em molibdênio (região “A”), oriundas das partículas de Fe-Mo, áreas ricas em níquel (região “B”) e áreas com diversas fases originárias das partículas de pó ferro elementar (região “C”) similar às descritas na figura 31. A figura 32d é uma imagem representativa do MA puro e observa-se que a porcentagem de áreas escuras (região C) é menor em relação às misturas estudadas,

conforme pode ser verificado nas figuras (a), (b) e (c). A presença de maior quantidade de elementos ferritizantes (Mo e P) do material de adição favorece a estabilização da fase ferrítica (regiões claras) e menor quantidade de áreas escuras, em consequência do menor teor de elemento estabilizador da austenita, no caso o carbono, em relação às misturas estudadas.

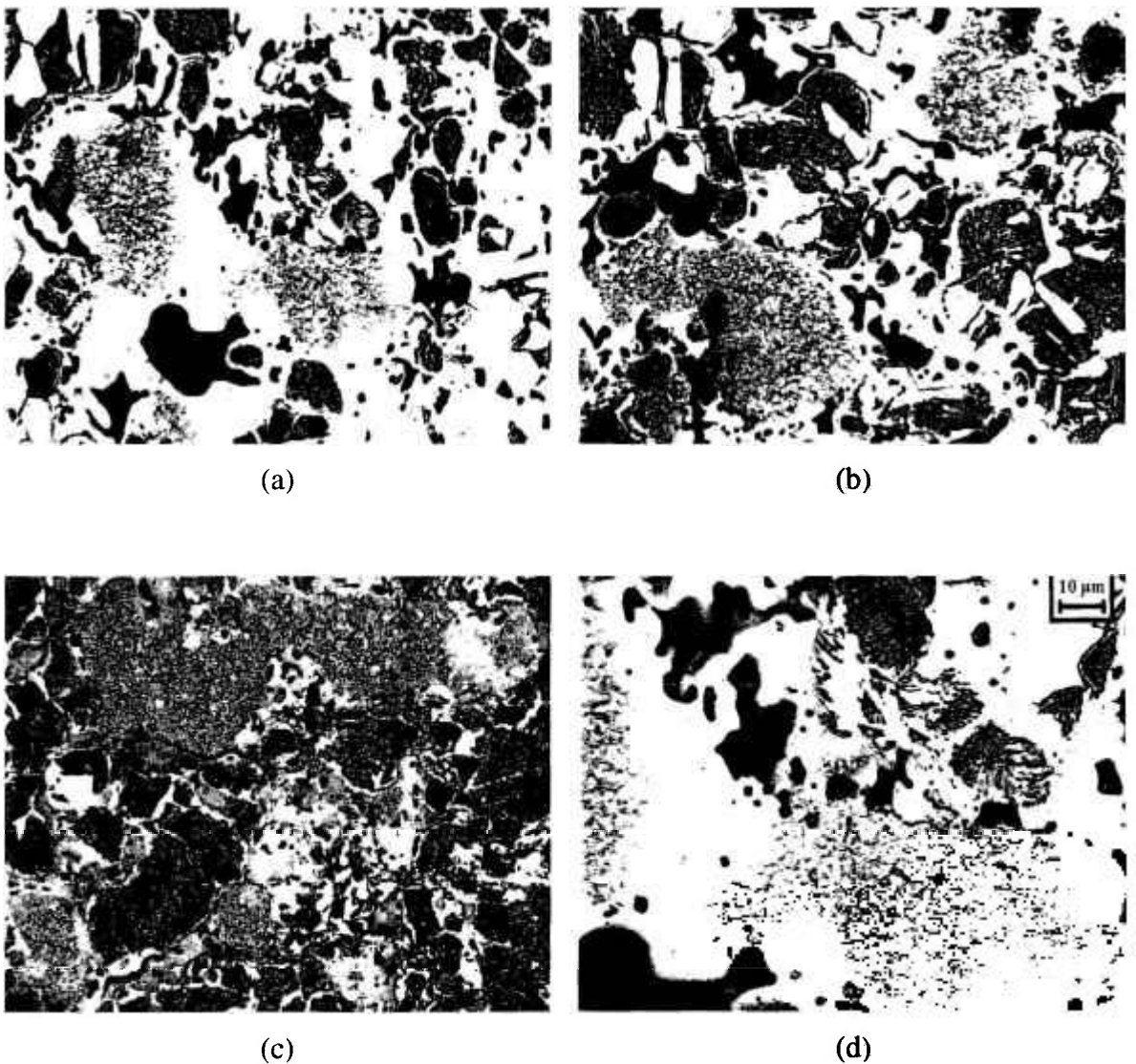


Figura 32: Imagens obtidas por microscopia ótica das misturas 17, 18 e 20 e do MA compactadas a 700 MPa e sinterizadas (1120 °C - 30 minutos em forno esteira), (a) 40MA2Ni0,4C-mistura 17, (b) 40MA5Ni0,4C-mistura 18, (c) 40MA5Ni0,7C-mistura 20 e (d) material de adição (MA)

A diversidade microestrutural da região “C” observada nas figuras 31 e 32 deve-se às quantidades de carbono, níquel, molibdênio e fósforo difundidas para estas regiões. O elemento com maior coeficiente de difusão é o carbono, portanto, o maior efeito nesta região é propiciado por este elemento. Misturas de pós com 0,7%C apresentaram microestruturas, com maior quantidade de fases, perlita, martensítica e austenita retida (regiões “C”), em relação às misturas com 0,4%C, em peso. Segundo dados de literatura [49. 74] para as condições de sinterização próximas às empregadas, o carbono se difunde totalmente nestas regiões.

Nas figuras 27 a 31 é observada a presença de poros, que estão localizados em maior quantidade entre interfaces das partículas originais. A maior quantidade de poros nos contornos das partículas deve ser ocasionada pelos diferentes coeficientes de difusão, entre as partículas com distintas composições químicas.

A presença de austenita retida foi confirmada pela análise de difração de raios X, em diversas amostras sinterizadas. Em amostras com 0,7% de carbono e teores de 20, 30 e 40% de MA foi detectada a presença de austenita retida. Nas misturas onde não se detectou a presença de austenita retida, estima-se uma quantidade inferior a 2%. Na figura 33 são mostrados difratogramas de raios X das amostras 5 e 19. No difratograma da mistura 19 é observada a presença de picos de austenita (cfc).

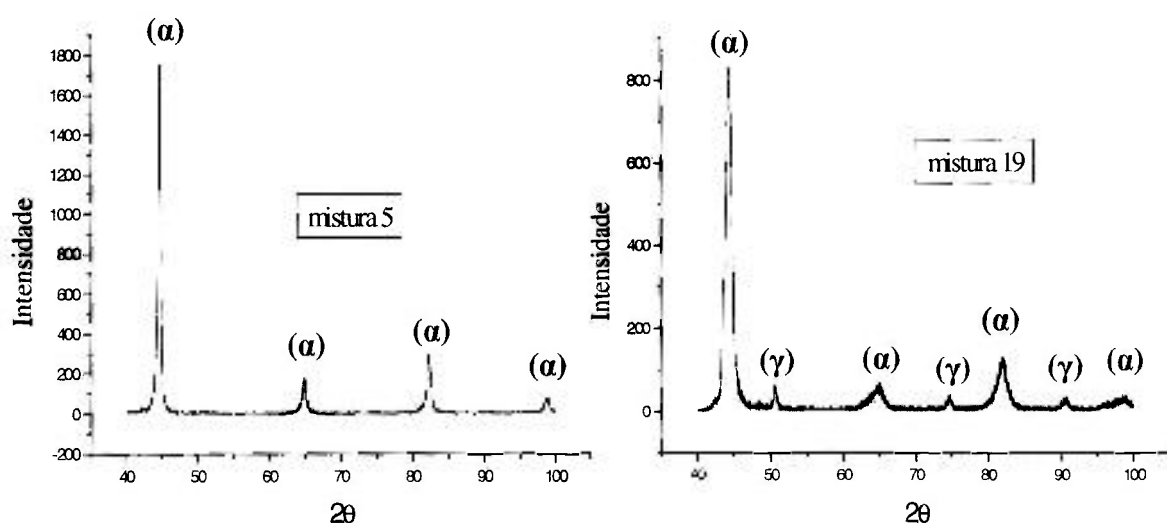


Figura 33: Difratogramas de raio X, amostras compactadas com 700 MPa e sinterizadas 1120 °C – 30minutos, fase ( $\alpha$ ) ferrita e martensita e fase ( $\gamma$ ) austenita, (a) mistura 5 (10MA2Ni0,4C) e (b) mistura 19 (40MA2Ni0,7C).

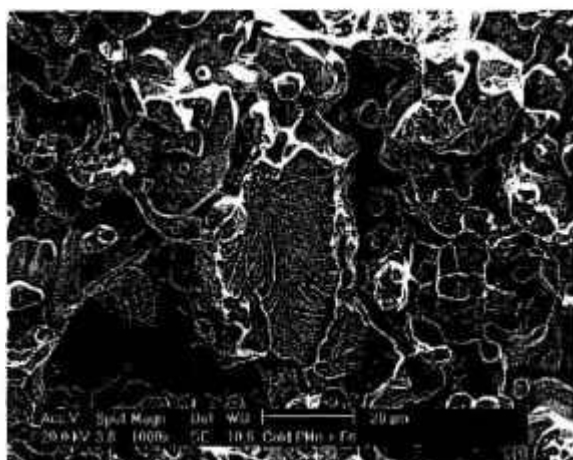
As superfícies de fratura das amostras sinterizadas foram observadas por microscopia eletrônica e suas características são apresentadas na figura 34. A análise das regiões de fratura revela áreas típicas de fraturas dúctil e frágil, conforme observado na figura 34a. Nas regiões com fratura dúctil observa-se a presença de microvazios (“dimples”), que estão localizados nas uniões das partículas (pescoços de sinterização), conforme mostrado na figura 34(a) e nas partículas de Fe-Mo, conforme indicado nas figuras 34 (b), (c) e (d). Na figura 34(a) observam-se, além das regiões de fratura dúctil, outras regiões com clivagem, favorecendo uma fratura do tipo frágil.

A presença de poros é uniforme na região de fratura, mas verifica-se uma tendência de maior concentração nas regiões vizinhas às partículas de Fe-Mo, como indicado na figura 34(b) obtida por imagem de elétrons retro-espalhados. A presença de regiões com característica de fratura frágil e a presença de poros podem contribuir para redução da tenacidade.

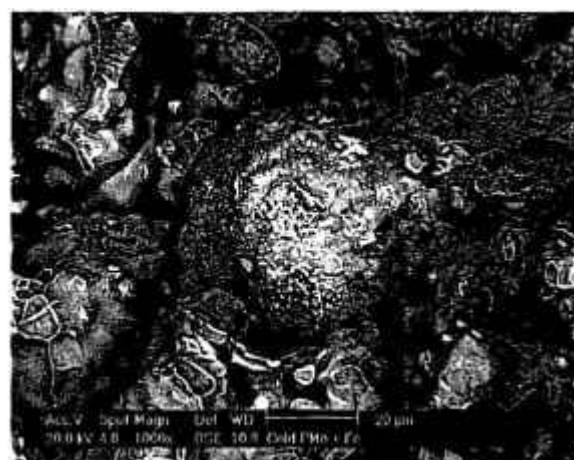
Portanto, as condições utilizadas na sinterização, em especial, tempo e temperatura, não permitiram a difusão adequada dos elementos de liga. A distribuição heterogênea dos principais elementos de liga (níquel e molibdênio) aliada à velocidade de resfriamento da sinterização, facilita a obtenção de uma microestrutura não monofásica à temperatura ambiente. Em virtude de diferenças de composição química local no sinterizado, microestruturas distintas podem ser obtidas, causando propriedades mecânicas heterogêneas.

### **5.3.3. Estudo por meio de pares de difusão**

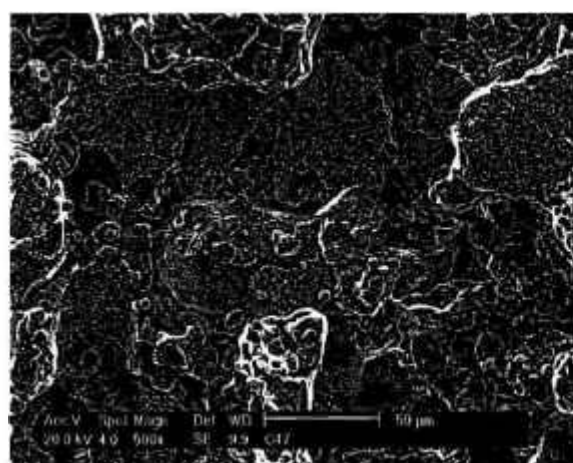
Os resultados obtidos para o coeficiente de difusão ( $D$ ), fator pré-exponencial ( $D_0$ ) e energia de ativação ( $Q$ ) com base no estudo dos pares de difusão são apresentados a seguir. Os pares analisados foram: ferro elementar (sem e com adição de carbono) / níquel, material de adição (MA) / níquel e material de adição (MA) / ferro elementar. Os coeficientes de difusão dos elementos, níquel e molibdênio, foram determinados a partir de amostras preparadas por compactação em diversas etapas e sinterização a 1120 e 1150 °C por 86400 segundos (24 horas).



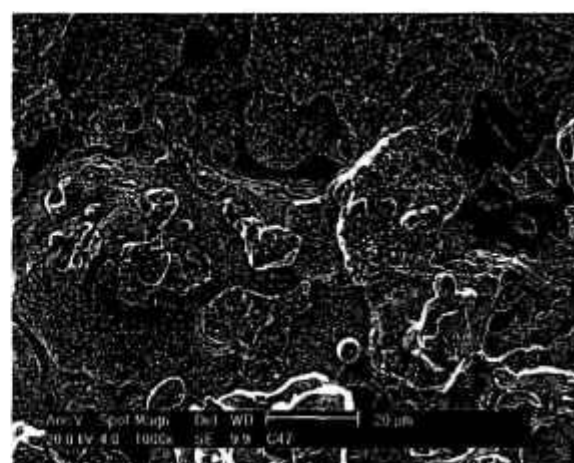
(a)–mistura 8 (10MA5Ni0,7C)



(b) mistura 8 (10MA5Ni0,7C)



(c) mistura 20 (40MA5Ni0,7C)



(d) mistura 20 (40MA5Ni0,7C)

Figura 34: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura referentes às regiões de fratura das amostras sinterizadas (1120 °C – 30 minutos em forno esteira), (a) mistura 8 obtida por imagem de elétrons secundários, (b) mistura 8 obtida por imagem de elétrons retro-espalhados, destacando a presença de partícula de Fe-Mo, (c) e (d) mistura 20 (40MA5Ni0,7C) obtidas por imagem de elétrons secundários.

### 5.3.3.1. Material de adição Fe / Ni

Na figura 35 é mostrada uma imagem da interface Fe / Ni. A área “A” (região superior) é composta de Fe puro ou Fe puro com adições em teores de 0,4 e 0,7% de carbono (grafite), enquanto a área “B” (região inferior) é composta de níquel. A região “C”

é proveniente da interdifusão do sistema Fe-Ni. Foram realizadas medidas da concentração de Ni, em relação à distância, a partir da interface para os diversos pares de difusão.

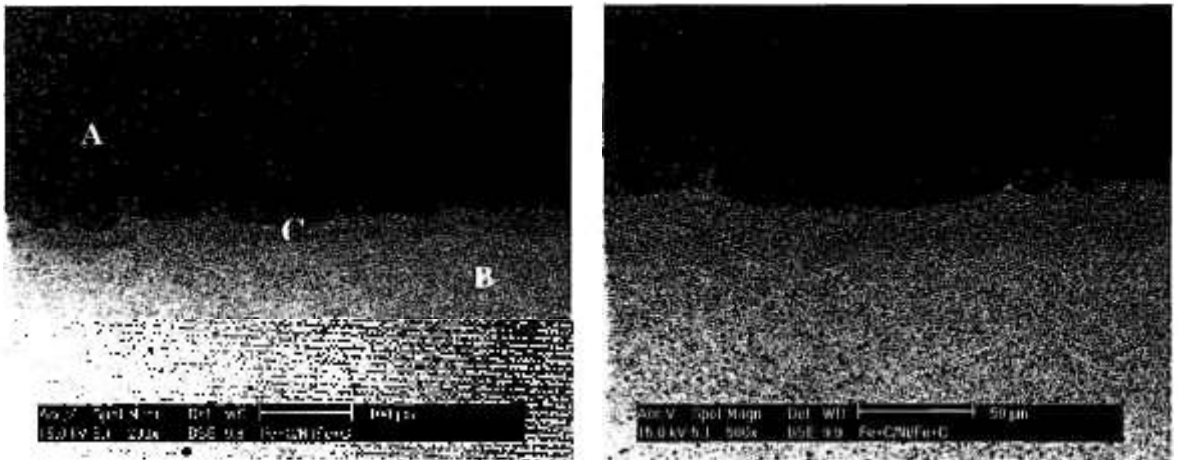


Figura 35: Imagem obtida por MEV da interface da amostra Fe+0,7C / Ni preparada por compactação a 700 MPa e sinterizada por 1120 °C por 86400 segundos (24 horas).

Na figura 36 é mostrado o perfil de concentração de níquel em relação à distância da interface. Observa-se uma maior difusão do Ni quando em contato com a interface dos pós com Fe+0,7%C. A porcentagem de níquel é maior na região da interface, para as misturas com maior teor de carbono. Estes resultados indicam a influência benéfica do carbono para aumentar a cinética de difusão do níquel no ferro.

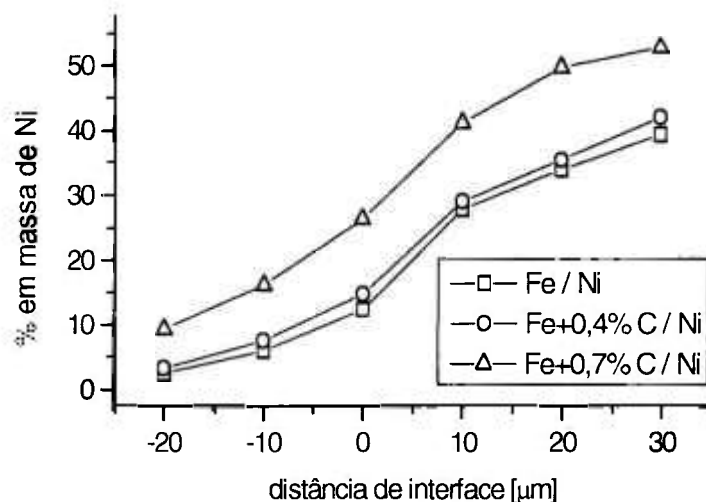


Figura 36: Perfil de concentração de níquel em relação à distância da interface Ni/Fe.

Os coeficientes de difusão para os pares Fe/Ni, Fe+0,4%C/Ni e Fe+0,7%C/Ni foram determinados por meio da equação 7 e a partir da concentração de níquel medida, em relação à distância da interface, conforme observada na figura 36. Na tabela 12 são mostrados os valores do coeficiente de difusão, energia de ativação e o valor de  $D_0$ . Os resultados obtidos confirmam que o coeficiente de difusão aumenta, quando ocorre uma elevação do teor de carbono no ferro.

Tabela 12: Valores do coeficiente de D, Q e  $D_0$  para o par Fe/Ni.

d [ $\mu\text{m}$ ]	Par de difusão	T[ $^{\circ}\text{C}$ ]	D.( $10^{-15}$ ) [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	Q [J/mol]	$D_0$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
0-10	Fe/Ni	1120	0,80	267.888	$7,7 \cdot 10^{-8}$
		1150	1,15		
0-10	Fe+0,4%C/Ni	1120	1,05	149.066	$1,7 \cdot 10^{-9}$
		1150	1,35		
0-10	Fe+0,7%C/Ni	1120	1,85	161.625	$5,0 \cdot 10^{-9}$
		1150	2,50		

### 5.3.3.2. Material de adição (MA) / Ni

Na figura 37 são mostradas imagens da interface MA (material de adição) / Ni. A região "A" (parte superior da figura) é composta pelo material de adição (MA) com regiões mais claras de carboneto de molibdênio e a região "B" (inferior) é constituída de níquel. As medidas de concentração do níquel foram realizadas a partir da interface MA / Ni em direção ao MA.

Na figura 38 são apresentados os perfis de concentração dos elementos ferro, molibdênio e níquel para o par de difusão Ni/MA. Observa-se na região de interface atual ( $d=0$  um) uma maior porcentagem de Fe (60% em peso), em relação ao teor de Ni. Verifica-se também, uma maior difusão do Fe no Ni, em relação à distância difundida do Ni no Fe, indicando maior difusão do Fe no Ni.

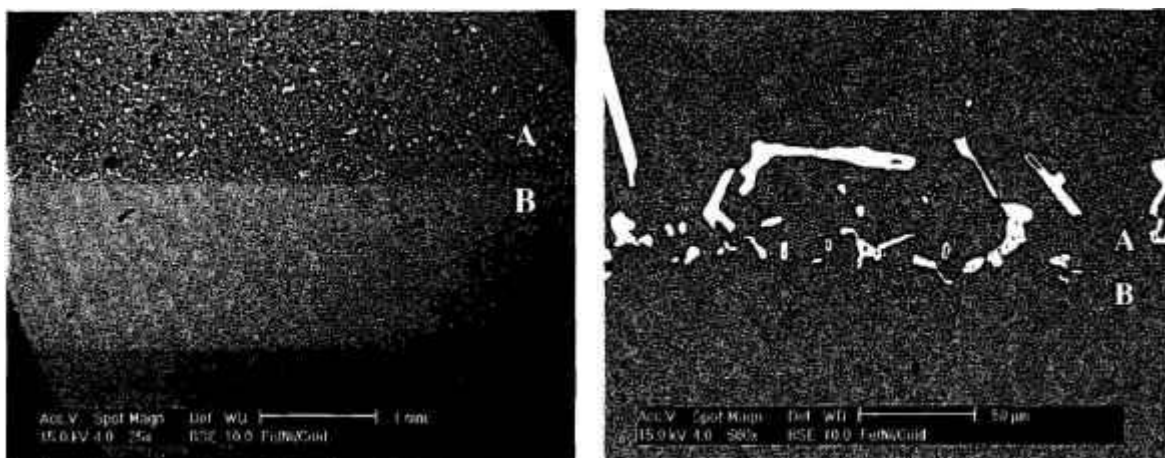


Figura 37: Imagem obtida por elétrons retro-espalhados do par MA / Ni, preparadas por compactação 700 MPa e sinterizadas a 1120 °C por 86400 segundos (24 horas) - material de adição (MA) (região superior) e Ni (região inferior).

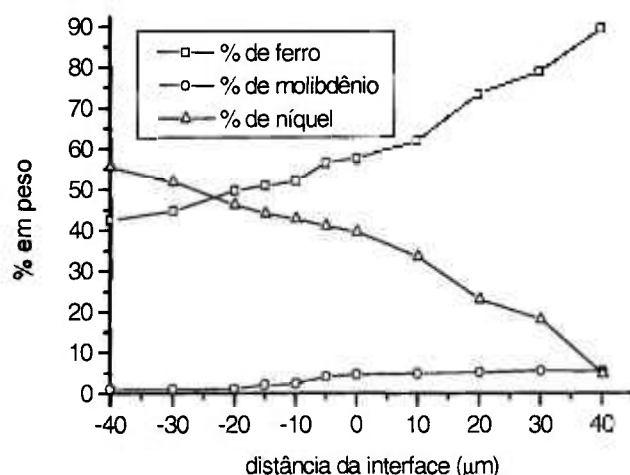


Figura 38: Perfis de concentração dos elementos ferro, molibdênio e níquel, em relação à distância da interface, determinados por espectrometria de energia dispersiva para o par MA / Ni (1120 °C – 24 horas).

Na tabela 13 são mostrados os valores dos coeficientes de difusão do níquel no MA, para os intervalos de 0 a 5 μm e de 5 a 15 μm, calculados a partir da interface (MA/Ni), determinados a partir da equação 7 e dos valores obtidos no perfil de concentração em relação à distância (figura 38). Observa-se ainda na tabela 13, os valores da energia de ativação (Q) e do fator pré-exponencial ( $D_0$ ).

Tabela 13: Valores do coeficiente de difusão (D), energia de ativação (Q) e fator pré-exponencial ( $D_0$ ) do níquel no MA para o tempo de sinterização de 86400 s (24 horas) e par MA/Ni.

Distância da interface [ $\mu\text{m}$ ]	T[ $^{\circ}\text{C}$ ]	D. ( $10^{-15}$ ) [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	Q [J/mol]	$D_0$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
0-5	1120	8,50	148.503	$4,5 \cdot 10^{-8}$
	1150	9,25		
5-15	1120	14,5	224.154	$2,7 \cdot 10^{-6}$
	1150	17,5		

O coeficiente de difusão (D), referente à região mais próxima da interface apresenta um menor valor em relação ao obtido na região de 5 a 15  $\mu\text{m}$ . Uma possível causa pode ser atribuída à presença de maiores quantidades de elementos ferritizantes no MA, no intervalo de 5 a 15  $\mu\text{m}$  favorecendo um maior coeficiente de difusão do níquel.

Os resultados obtidos para o coeficiente de difusão do Ni no MA (tabela 13) foram superiores aos valores obtidos na interface com ferro puro ou com adições de carbono (tabela 12). A presença de elementos estabilizadores da fase ferrita do MA favorece as condições de difusão, propiciando aumento do coeficiente de difusão. Os valores maiores obtidos para o coeficiente de difusão na fase ferrítica, são confirmados por resultado obtido na literatura <sup>175</sup>.

### 5.3.3.3. Ferro / material de adição (MA)

As imagens do par Fe / MA podem ser observadas nas figuras 39 e 40 e foram obtidas, respectivamente, por MEV com elétrons retro-espalhados e por MO. Realizaram-se medidas de concentração do molibdênio a partir da interface dos pós. Observa-se no MA, em regiões próximas às interfaces, uma redução do tamanho e quantidade de carbonetos (figuras a e b), em consequência da difusão do carbono e molibdênio para regiões externas ao MA. A menor quantidade de carbono no lado do ferro elementar Fe provoca difusão do carbono do MA.

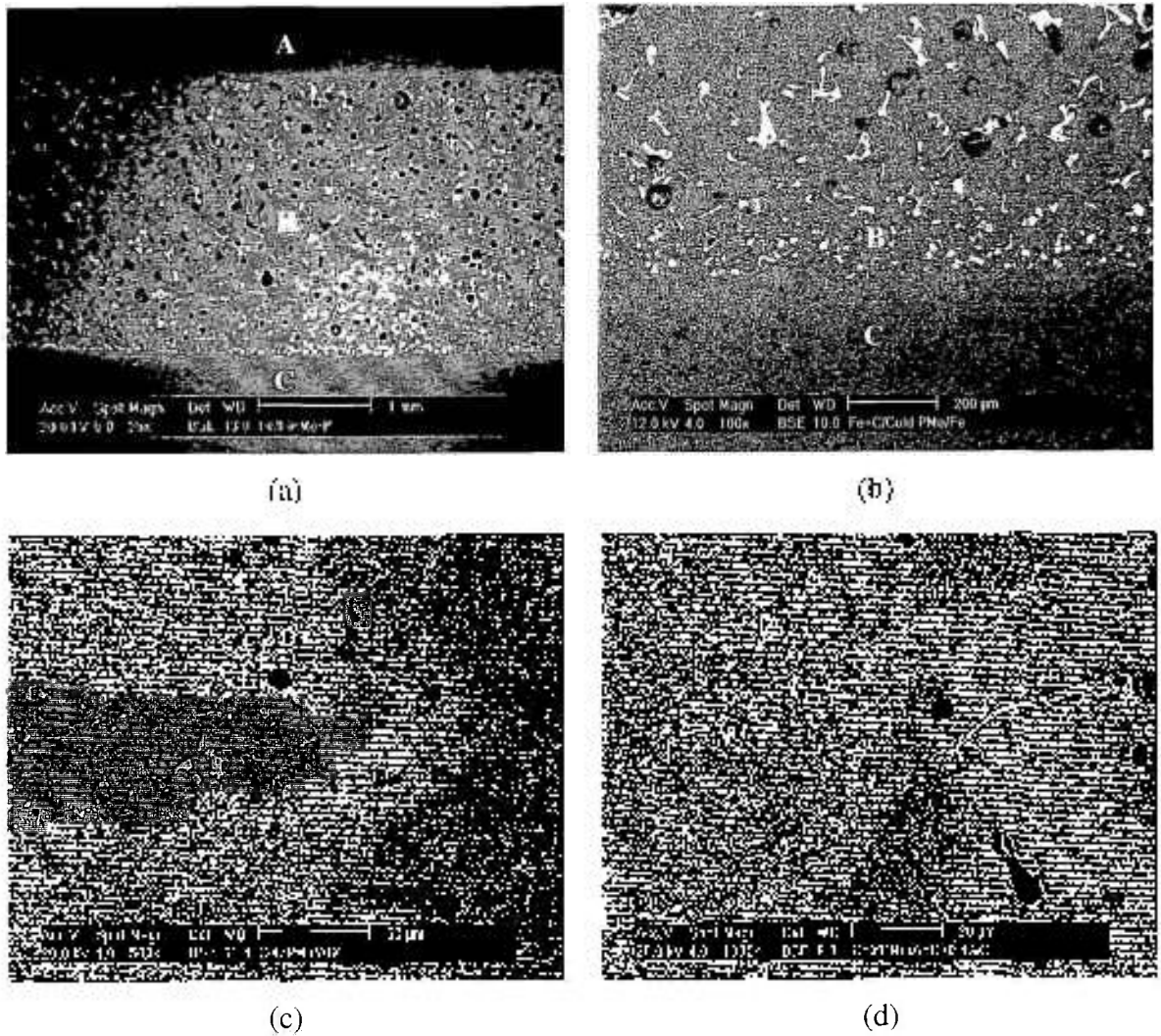


Figura 39: Imagem obtida por MEV com elétrons retro-espalhados – região “A” (Fe+0,4C), região “B” Fe pré-ligado e região “C” pó de Fe puro(1120 °C–86.400 segundos).

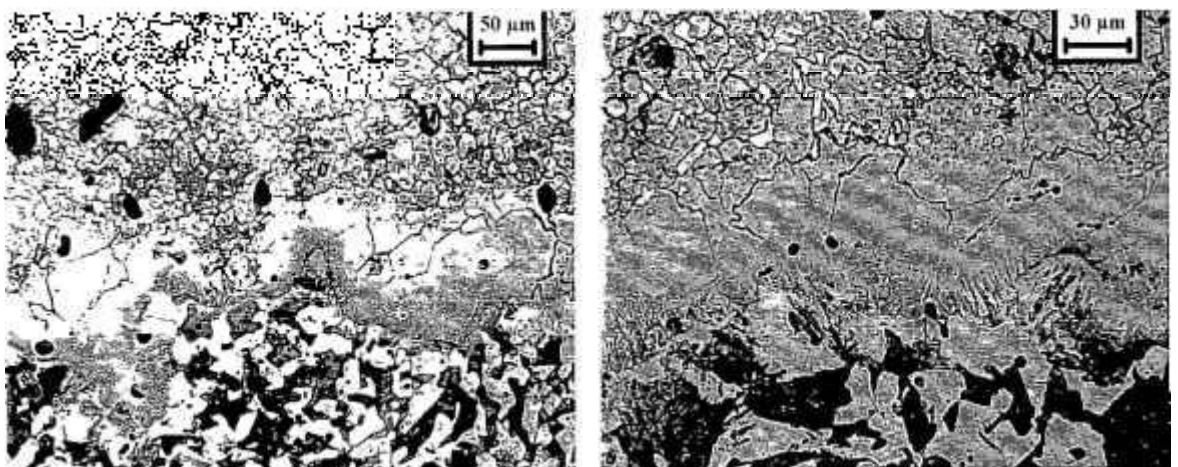


Figura 40: Imagem obtida por microscopia ótica da interface Fe/MA, região superior –MA e região inferior Fe+0,4%C

Observa-se na figura 39d a presença de carbonetos em torno de 50  $\mu\text{m}$  da interface. A presença de carbonetos de molibdênio não foi provocada por difusão em estado sólido, mas por difusão na fase líquida pelo contorno da partícula.

Na figura 40 observa-se uma região na interface entre Fe / MA com característica microestrutural distinta, em relação aos pós de ferro e MA. A difusão do molibdênio e fósforo do MA para o Fe elementar (sem ou com adição de carbono) cria uma região que favorece a estabilização da fase ferrítica.

Na tabela 14 são apresentados os valores do coeficiente de difusão do molibdênio, fator pré-exponencial ( $D_0$ ) e energia de ativação ( $Q$ ) entre o par ferro e material de adição (MA). Os resultados obtidos indicam um maior coeficiente de difusão do molibdênio no intervalo de 0 a 5  $\mu\text{m}$ . O coeficiente de difusão calculado no intervalo mais distante 5-15  $\mu\text{m}$  apresenta menor valor. Conforme mencionado anteriormente, tanto o molibdênio como o fósforo estabilizam a fase ferrítica (cúbica de corpo centrado) favorecendo uma maior difusão <sup>11031</sup> do molibdênio.

Tabela 14: Valores de  $D$ ,  $D_0$  e  $Q$  do molibdênio no par Fe/MA

$d$ [ $\mu\text{m}$ ]	Par de difusão	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$D$ . ( $10^{-15}$ ) [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$Q$ [ $\text{J/mol}$ ]	$D_0$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
0-5	Fe / MA	1120	0,95	224154	$4,0 \cdot 10^{-7}$
		1150	1,20		
5-15	Fe / MA	1120	0,13	218684	$1,4 \cdot 10^{-7}$
		1150	0,20		

#### 5.3.3.4. Determinação das distâncias de difusão dos elementos de liga

Nas condições adotadas para os estudos de difusão (temperaturas de 1150 e 1120  $^{\circ}\text{C}$  e tempo 86400 segundos = 24 horas) as distâncias percorridas pelos elementos de liga foram calculadas a partir da equação 8. Estes valores são mostrados nas tabelas 15 e 16 e apesar da imprecisão gerada pelas medidas, em relação ao posicionamento e à composição química, os resultados obtidos confirmam as observações realizadas por microscopia.

A partir dos resultados obtidos (tabelas 15 e 16) observa-se, que as distâncias percorridas não são suficientes para realizar a homogeneização completa para o tempo de 86400 segundos (24 horas), levando em consideração um tamanho mediano ( $d_{50}$ ) de partícula de Fe puro de 80  $\mu\text{m}$ , conforme mostrado na tabela 5. Portanto, nas condições de sinterização, em que se empregou um tempo de 1800 segundos (30 minutos), a distância difundida é significativamente menor.

Tabela 15: Distâncias de difusão (x) do níquel em ligas de pó de ferro obtidas por compactação (700 MPa) e sinterização a 1120 e 1150 °C por 86400 segundos (24 horas)

d [ $\mu\text{m}$ ]	Par de difusão	T[°C]	D.( $10^{-15}$ ) [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	x [ $\mu\text{m}$ ] – 86400s
0-10	Fe/Ni	1120	0,80	8,3
		1150	1,15	10,0
0-10	Fe+0,4%C/Ni	1120	1,05	9,5
		1150	1,35	10,8
0-10	Fe+0,7%C/Ni	1120	1,85	12,6
		1150	2,50	14,7
0-5	MA/Ni	1120	14,5	35,4
		1150	17,5	38,9
5-15	MA/Ni	1120	8,50	27,1
		1150	9,25	28,3

Tabela 16: Distâncias de difusão (x) do molibdênio no par Fe / MA obtidas por compactação (700MPa) e sinterização a 1120 e 1150 °C por 86400 segundos (24 horas)

d [ $\mu\text{m}$ ]	Par de difusão	T[°C]	D.( $10^{-15}$ ) [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	x [ $\mu\text{m}$ ] – 86400s
0-5	MA/Fe	1120	0,95	9,0
		1150	1,20	10,0
5-15	MA/Fe	1120	0,13	3,4
		1150	0,20	4,2

### 5.3.4. Propriedades mecânicas

Nas amostras preparadas por técnicas metalográficas foram realizadas medidas de microdureza Vickers (HV) cujos valores médios obtidos estão mostrados na tabela 17. Os locais onde as medidas de microdureza foram realizadas correspondem as áreas “A”, “B” e “C”, anteriormente, mencionadas na figura 27 (a) e (b). Verifica-se um aumento da microdureza Vickers nas amostras sinterizadas, em relação aos valores alcançados nos pós de partida, conforme mostrado na tabela 8.

A difusão dos elementos de liga (carbono, níquel e molibdênio) associada à velocidade de resfriamento da sinterização contribuíram para elevar esta propriedade, apesar da difusão do níquel e molibdênio não ser completa na sinterização, em especial na partícula do pó de ferro elementar.

Tabela 17: Valores médios de microdureza Vickers após sinterização (1120 °C – 1800 segundos)

	Região “A”	Região “B”	Região “C”
HV [kg/mm <sup>2</sup> ]	(415±35)	(314±90)	(238±25)

Na figura 41 e tabela 18 são mostrados os resultados dos ensaios de flexão em três pontos. Verifica-se que, para maiores pressões de compactação, isto é, menor porosidade, ocorre uma elevação dos valores da tensão de resistência à flexão transversal (TRS), independente da composição, conforme mostrado na tabela 18. As adições de carbono e níquel provocam um aumento desta propriedade no sinterizado, em relação ao sinterizado de ferro puro.

As misturas com teores superiores de material de adição (MA), portanto maior quantidade de Fe-Mo, mostram uma tendência de redução dos valores de TRS. Os valores máximos de tensão de resistência à ruptura transversal (TRS) obtidos no ensaio de flexão em três pontos ocorrem para as misturas com 10% do material de adição. O aumento da porosidade, em consequência, da elevação da porcentagem do material de adição provoca redução dos valores de TRS. Nas misturas analisadas, a adição de níquel em teores de 5%, em peso, contribui para elevação do valor de TRS, em relação às composições com 2% em peso de níquel. Os valores obtidos de TRS são inferiores aos apresentados em literatura,

conforme apresentado na tabela 4, esta redução pode estar associada à presença de regiões de comportamento frágil e a presença de porosidade.

O módulo de elasticidade transversal (E) foi calculado por meio das equações 12 e 13, onde são considerados, respectivamente, os efeitos da flecha e da porosidade. Comparando-se os resultados obtidos observa-se que, os valores de E medido nos ensaio de flexão em três pontos é menor do que o E (calculado pela equação 13), conforme mostrado na tabela 18. O modelo utilizado por Chawla <sup>[90]</sup> para cálculo do módulo de elasticidade considera a porosidade com geometria esférica. Nas imagens das figuras 28 a 30 são mostradas porosidades com geometria irregular e alongada, independente da composição, que podem ter contribuído para a redução do módulo de elasticidade. Esta tendência nos resultados está de acordo com informações obtidas na literatura <sup>[90, 104-105]</sup>. Nestes estudos foi apontada uma correlação entre as características do poro e as propriedades mecânicas, segundo a qual, poros irregulares apresentam uma intensificação da deformação plástica na extremidade do poro e conseqüente redução do módulo de elasticidade longitudinal (E) nas amostras com poros irregulares.

Outro fator que pode ter contribuído para a diferença dos valores do E é a ausência de um dispositivo de deslocamento de maior precisão (LVDT), para a medida da flecha.

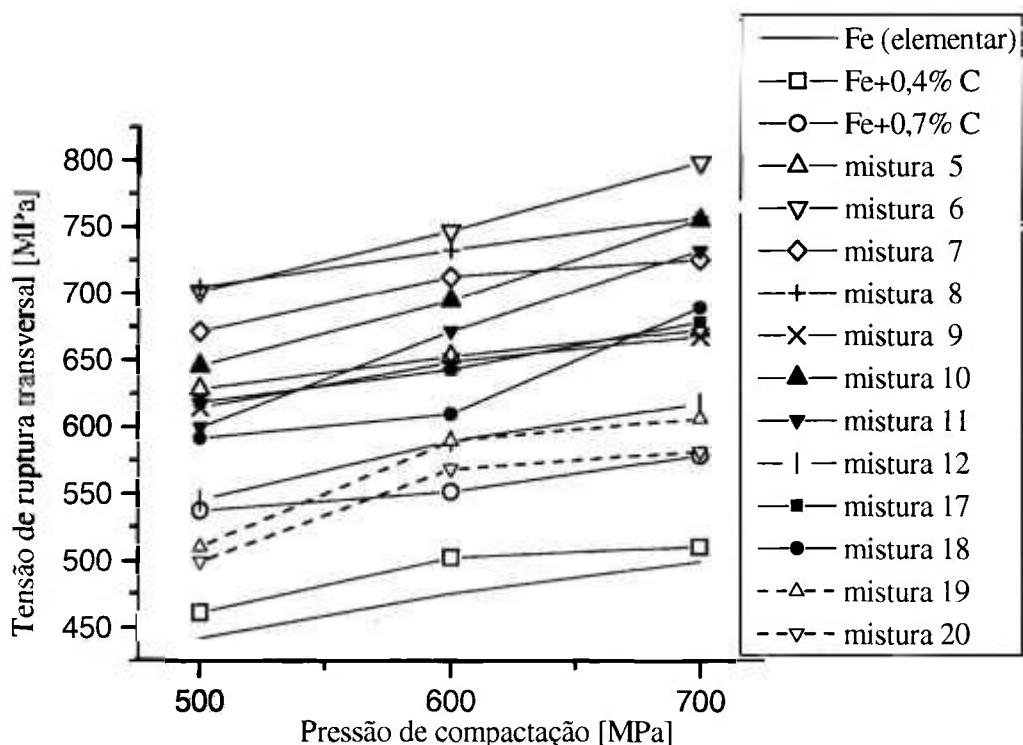


Figura 41: Valores da tensão de resistência à ruptura transversal versus pressão de compactação para diversas misturas.

Tabela 18: Valores de tensão de resistência à flexão transversal (TRS) e módulo de elasticidade transversal (E) das amostras sinterizadas (1120 °C por 30 minutos) calculados por meio das equações 12 e 13, em relação à pressão de compactação (P) e a composição das misturas.

M*	N*	TRS [MPa] P=500 MPa	TRS [MPa] P=600 MPa	TRS [MPa] P=700 MPa	E[MPa] P=700 MPa	E*[MPa] calculado
Fe		442±12	475±13	499±7		
Fe+0,4%C		461±15	502±9	510±8	-	
Fe+0,7%C		537±14	551±6	578±4	-	
Mistura 5	10MA2Ni0,4C	628±13	652±22	672±11	120±10	179
Mistura 6	10MA5Ni0,4C	701±16	746±19	789±18	128±09	177
Mistura 7	10MA2Ni0,7C	671±29	712±17	725±13	115±14	187
Mistura 8	10MA5Ni0,7C	704±32	732±25	757±23	119±06	177
Mistura 9	20MA2Ni0,4C	614±21	648±27	667±37	110±11	171
Mistura 10	20MA5Ni0,4C	645±37	694±34	755±26	117±14	162
Mistura 11	20MA2Ni0,7C	599±32	671±29	732±41	108±14	161
Mistura 12	20MA5Ni0,7C	545±48	589±38	617±37	111±14	163
Mistura 17	40MA2Ni0,4C	618±38	642±31	678±29	95±13	147
Mistura 18	40MA5Ni0,4C	591±44	609±25	689±39	108±16	140
Mistura 19	40MA2Ni0,7C	510±41	589±26	606±39	102±15	139
Mistura 20	40MA5Ni0,7C	499±38	568±39	581±46	100±14	133

M\* = mistura, N\* = nomenclatura, E\* = módulo de elasticidade transversal calculado pela equação (13)

Ensaio de desgaste do tipo pino-contra-disco (lixa) foram realizados em amostras sinterizadas. Nas tabelas 19 a 22 são apresentadas as perdas de massa, após ensaio de desgaste, em relação do número de lixas para as misturas estudadas. O valor da lixa "0" indica o peso inicial da amostra. O comportamento do desgaste nas amostras sinterizadas não apresenta alteração, em função da modificação das condições de ensaio, em especial, carga de aplicação e velocidade de rotação. O desgaste do sinterizado de pó de ferro elementar e também, com adição de 0,4% C foram respectivamente, de 3,0 e 2,2%, enquanto os valores obtidos nas misturas ficaram entre 0,05 a 0,3% de perda de massa.

Tabela 19: Perda de massa das amostras com 10% de adição do material de adição, compactada a 700 MPa e sinterizada (1120 °C por 1800 segundos – 30 minutos)

Mistura Nº de lixas	5		6		7		8	
	4,6 Ne	20 Ne	4,6 Ne	20 Ne	4,6 Ne	20 Ne	4,6 Ne	20 Ne
	w=66 rpm	v=0,08 m/s	w=66 rpm	v=0,08 m/s	w=66 rpm	v=0,08 m/s	w=66 rpm	v=0,08 m/s
0	43,0185	43,1961	42,9896	42,8901	42,9789	43,0113	43,0920	43,0472
2	0,0210	0,0253	0,0191	0,0228	0,0180	0,0220	0,0084	0,0105
4	0,0410	0,0511	0,0381	0,0450	0,0355	0,0438	0,0162	0,0266
6	0,0605	0,0778	0,5690	0,0668	0,0533	0,0656	0,0242	0,0371
8	0,083	0,1037	0,0766	0,0886	0,0709	0,0871	0,0317	0,0478
10	0,1058	0,1304	0,0945	0,1103	0,0881	0,1086	0,0388	0,0588

Tabela 20: Perda de massa das amostras com 20% de adição do material de adição, compactada a 700 MPa e sinterizada (1120 °C por 1800 segundos – 30 minutos)

Mistura Nº de lixas	9		10		11		12	
	4,6 Ne	20 Ne	4,6 Ne	20 Ne	4,6 Ne	20 Ne	4,6 Ne	20 Ne
	w=66 rpm	v=0,08 m/s	w=66 rpm	v=0,08 m/s	w=66 rpm	v=0,08 m/s	w=66 rpm	v=0,08 m/s
0	42,9162	42,8496	43,0918	43,1415	42,9989	43,0689	43,0128	42,9456
2	0,0140	0,0170	0,0105	0,0135	0,0095	0,0125	0,0062	0,0081
4	0,0275	0,0338	0,0205	0,0266	0,0186	0,0245	0,0127	0,0170
6	0,0363	0,0501	0,0313	0,0394	0,0284	0,0363	0,0188	0,0249
8	0,0548	0,0661	0,0423	0,0522	0,0378	0,0483	0,0236	0,0334
10	0,0673	0,0825	0,0533	0,0652	0,0467	0,0603	0,0268	0,0444

Tabela 21: Perda de massa das amostras com 30% de adição do material de adição, compactada a 700 MPa e sinterizada (1120 °C por 1800 segundos – 30 minutos)

Mistura Nº de lixas	13		14		15		16	
	4,6 Ne	20 Ne	4,6 Ne	20 Ne	4,6 Ne	20 Ne	4,6 Ne	20 Ne
	w=66 rpm	v=0,08 m/s	w=66 rpm	v=0,08 m/s	w=66 rpm	v=0,08 m/s	w=66 rpm	v=0,08 m/s
0	42,9125	42,9865	43,0556	43,0500	42,9680	42,9851	43,0338	42,8874
2	0,0095	0,0140	0,0070	0,0085	0,0055	0,0081	0,0044	0,0071
4	0,0184	0,0277	0,0142	0,0161	0,0112	0,0145	0,0098	0,0148
6	0,0278	0,0412	0,0221	0,0247	0,0163	0,0214	0,0145	0,0215
8	0,0369	0,0546	0,0311	0,0350	0,0215	0,0289	0,0181	0,0287
10	0,0467	0,0688	0,0401	0,0445	0,0265	0,0369	0,0202	0,0357

Tabela 22: Perda de massa das amostras com 40% de adição do material de adição, compactada a 700 MPa e sinterizada (1120 °C por 1800 segundos – 30 minutos)

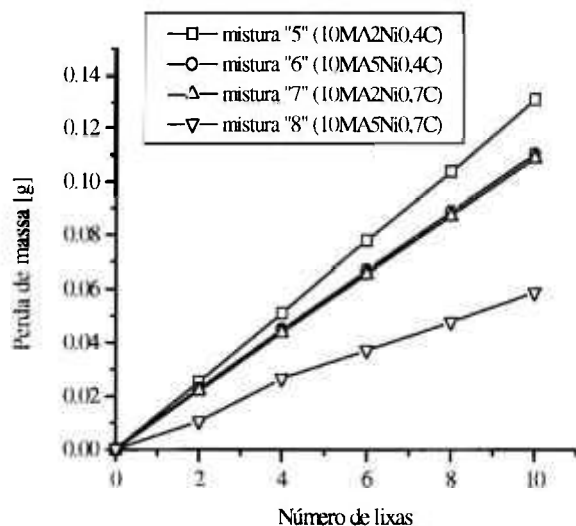
Mistura Nº de lixas	17		18		19		20	
	4,6 N e	20 N e	4,6 N e	20 N e	4,6 N e	20 N e	4,6 N e	20 N e
	w=66 rpm	v=0,08 m/s	w=66 rpm	v=0,08 m/s	w=66 rpm	v=0,08 m/s	w=66 rpm	v=0,08 m/s
0	42,9242	42,9639	43,0035	43,0291	43,0367	42,8709	42,9640	42,9813
2	0,0072	0,0104	0,0068	0,0094	0,0050	0,0070	0,0040	0,0062
4	0,0143	0,0207	0,0138	0,0181	0,0105	0,0139	0,0089	0,0127
6	0,0219	0,0319	0,0189	0,0271	0,0157	0,0204	0,0131	0,0195
8	0,0279	0,0448	0,0242	0,0371	0,0202	0,0278	0,0172	0,0261
10	0,0354	0,0561	0,0312	0,0455	0,0252	0,0348	0,0198	0,0322

Na figura 42 é observada a evolução da perda de massa para as misturas com 10, 20, 30 e 40% de MA e com as diversas composições de carbono e níquel. Nas condições utilizadas durante o ensaio de desgaste observa-se que a adição do pó do MA provoca diminuição da perda de massa, portanto, elevação da resistência ao desgaste. As misturas com maiores teores de carbono e níquel propiciam aumento da resistência ao desgaste. A adição de carbono nas condições empregadas tem um efeito mais preponderante, em relação à adição de níquel.

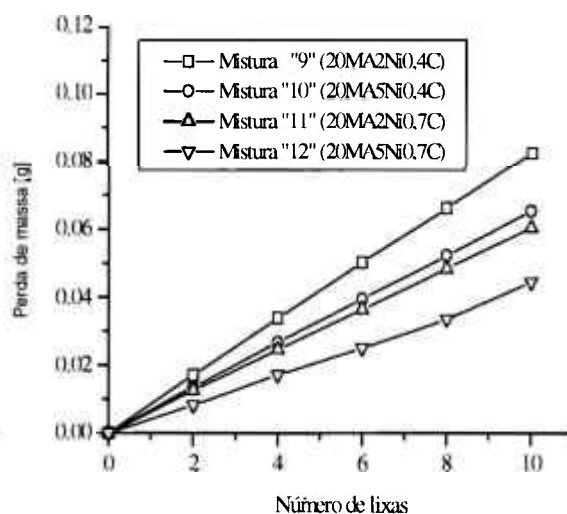
Os resultados obtidos no ensaio de desgaste das misturas, em relação ao sinterizado de Fe ou Fe+0,4%C, confirmam que a presença de regiões de maior dureza provoca redução da perda de massa. A presença de partículas de maior dureza Fe-Mo também, contribuem para aumento da resistência ao desgaste. A menor perda de massa nas amostras com maior teor de carbono é uma indicação da presença de maior quantidade de regiões com maior dureza no sinterizado.

#### 5.4. Tratamento térmico

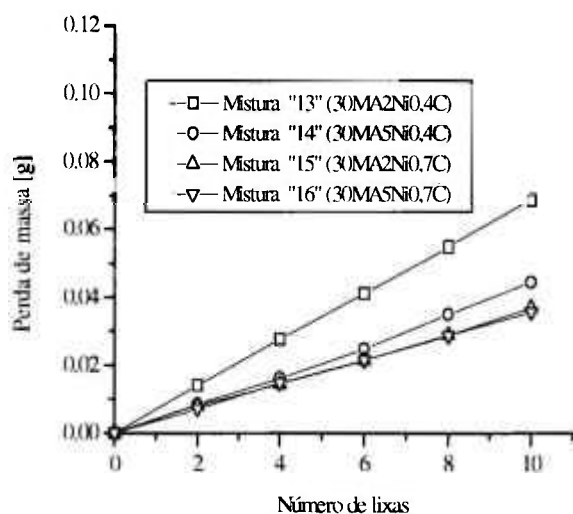
As amostras sinterizadas foram submetidas aos tratamentos térmicos de tempera e revenimento. Conforme anteriormente, mencionado a tempera foi realizada a 920 °C por 900 segundos (15 minutos) e revenidas a 190 ou 300 °C por 3600 segundos (60 minutos).



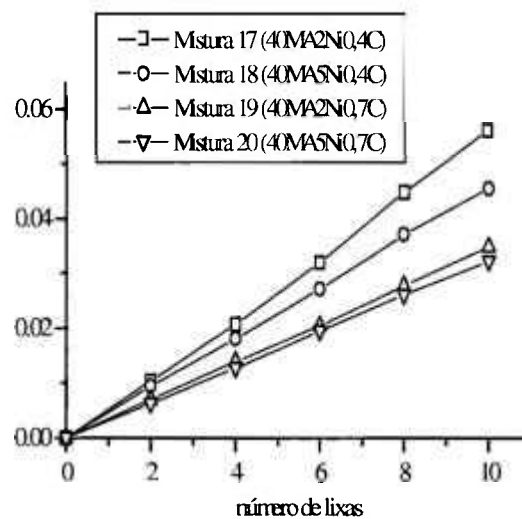
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 42: Variação da perda de massa após realização de ensaio de desgaste para as composições, compactação a 700 MPa e sinterização a 1120 °C por 1800 segundos (30 minutos) na condição de desgaste com força de 20 N e  $v = 0,08$  m/s, (a) misturas 5 a 8, (b) misturas 9 a 12, (c) misturas de 13 a 16 e (d) misturas 17 a 20.

### 5.4.1 Caracterização microestrutural

Na figura 43 são apresentadas imagens obtidas por MEV das amostras sinterizadas e submetidas ao tratamento térmico, com 10 e 40%, de material de adição. As principais regiões observadas são similares àquelas verificadas na figura 27, isto é: “A” rica em carboneto de Mo, “B” com elevado teor de Ni e a região “C” constituída de ferro elementar e elementos de liga difundidos. Verifica-se que as condições de tratamento térmico empregadas não auxiliaram na homogeneização da microestrutura. Alterações microestruturais foram observadas apenas nas regiões “C”, e são atribuídas à difusão dos elementos de liga, em especial, o carbono e às diferenças nas condições de resfriamento, em relação às amostras sinterizadas.

Nas figuras 44 e 45 são mostradas, respectivamente, as micrografias óticas das amostras, com 10 e 40% de adição de MA, compactadas a 700 MPa, sinterizadas e submetidas ao tratamento térmico. As microestruturas obtidas (figuras 44 e 45) apresentaram padrão similar às observadas nas figuras 31 e 32. Observam-se microestruturas padrão compostas pelas regiões “A”, “B” e “C” comentadas na figura 43.

Nas figuras 44 (a) e (b) são observadas pequenas áreas denominadas por regiões “D”, que estão associadas à presença de ferrita. Medidas de microdureza Vickers realizadas nestas pequenas regiões apresentam valores de  $(210 \pm 18)$  HV, que estão de acordo com os resultados de literatura <sup>[1]</sup> para a ferrita. A presença de fase ferrítica na região “C” é uma indicação que a difusão do níquel e em especial, do carbono, no pó de ferro elementar, não é suficiente para eliminar esta fase nas composições das misturas 5 e 6.

Apesar da menor dureza da ferrita informações obtidas em literatura <sup>[102]</sup>, envolvendo a caracterização mecânica de aços conformados mostram que, a presença simultânea de fases ferrítica e martensítica provoca um aumento de algumas propriedades mecânicas, como por exemplo: limite de resistência ao escoamento, limite de resistência à ruptura e alongamento.

Uma característica observada nas microestruturas das figuras 44 e 45 é a presença de uma região clara envolvendo, notadamente, as partículas de Fe-Mo do material de adição. Medidas microdureza Vickers realizadas nesta região indicam valores de microdureza de  $(380 \pm 176)$  HV. O aumento da microdureza nestas regiões, em relação aos valores obtidos na tabela 17 está associado às condições de tratamento térmico e a possível presença de compostos eutéticos (Fe-P e Ni-P).

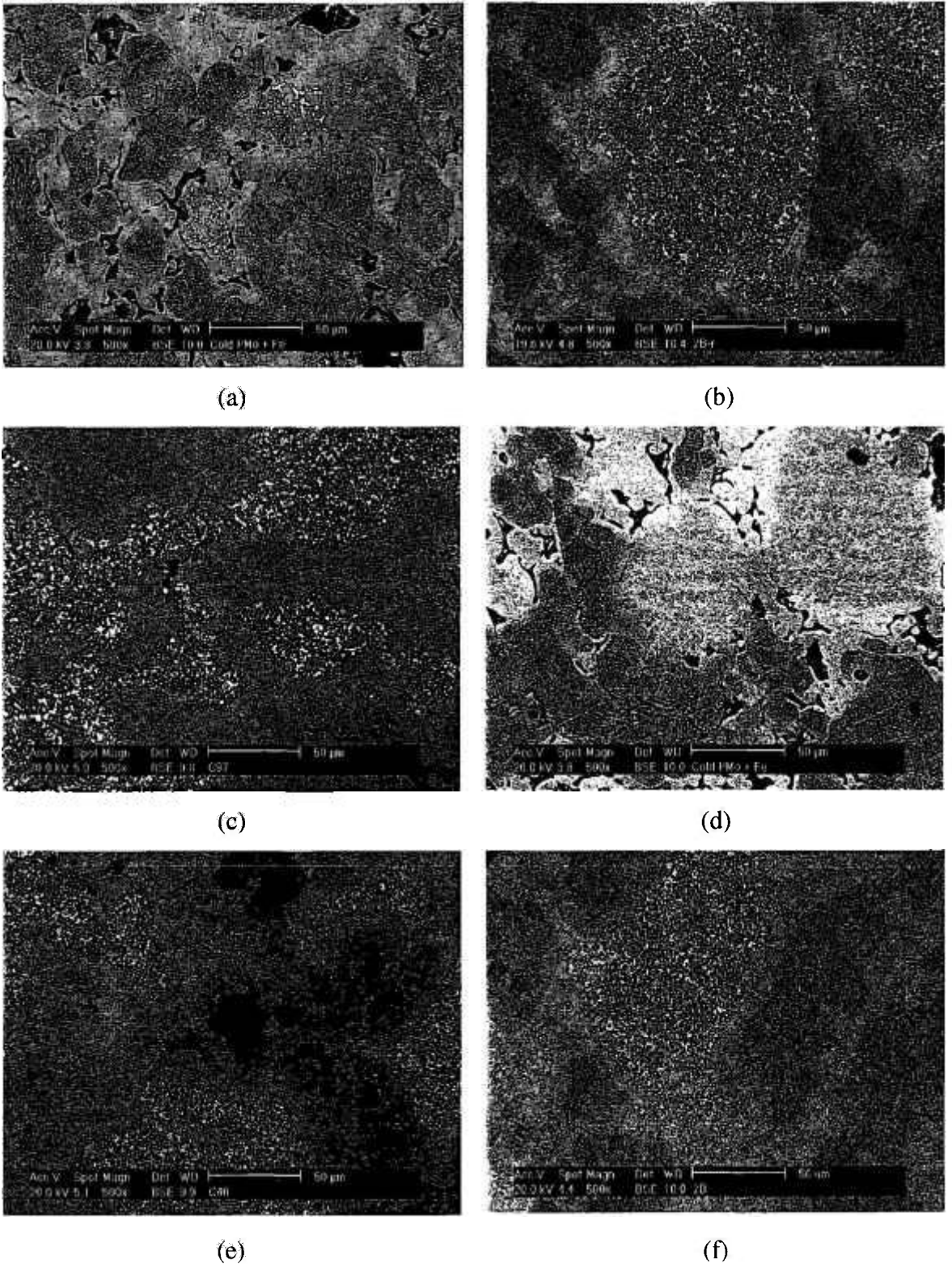


Figura 43: Imagens obtidas por MEV de amostras compactadas a 700 MPA, sinterizadas a 1120 °C por 30 minutos e tratadas termicamente (tempera 920 °C e revenimento 300 °C), (a) mistura 6 (10MA5Ni<sub>0,4</sub>C), (b) mistura 8 (10MA5Ni<sub>0,7</sub>C) (c) mistura 17 (40MA2Ni<sub>0,4</sub>C), (d) mistura 18 (40MA5Ni<sub>0,4</sub>C), (e) mistura 19 (40MA2Ni<sub>0,7</sub>C) e (f) (40MA5Ni<sub>0,7</sub>C), amostras (a), (b), (d) e (f) atacadas com Nital 1%.

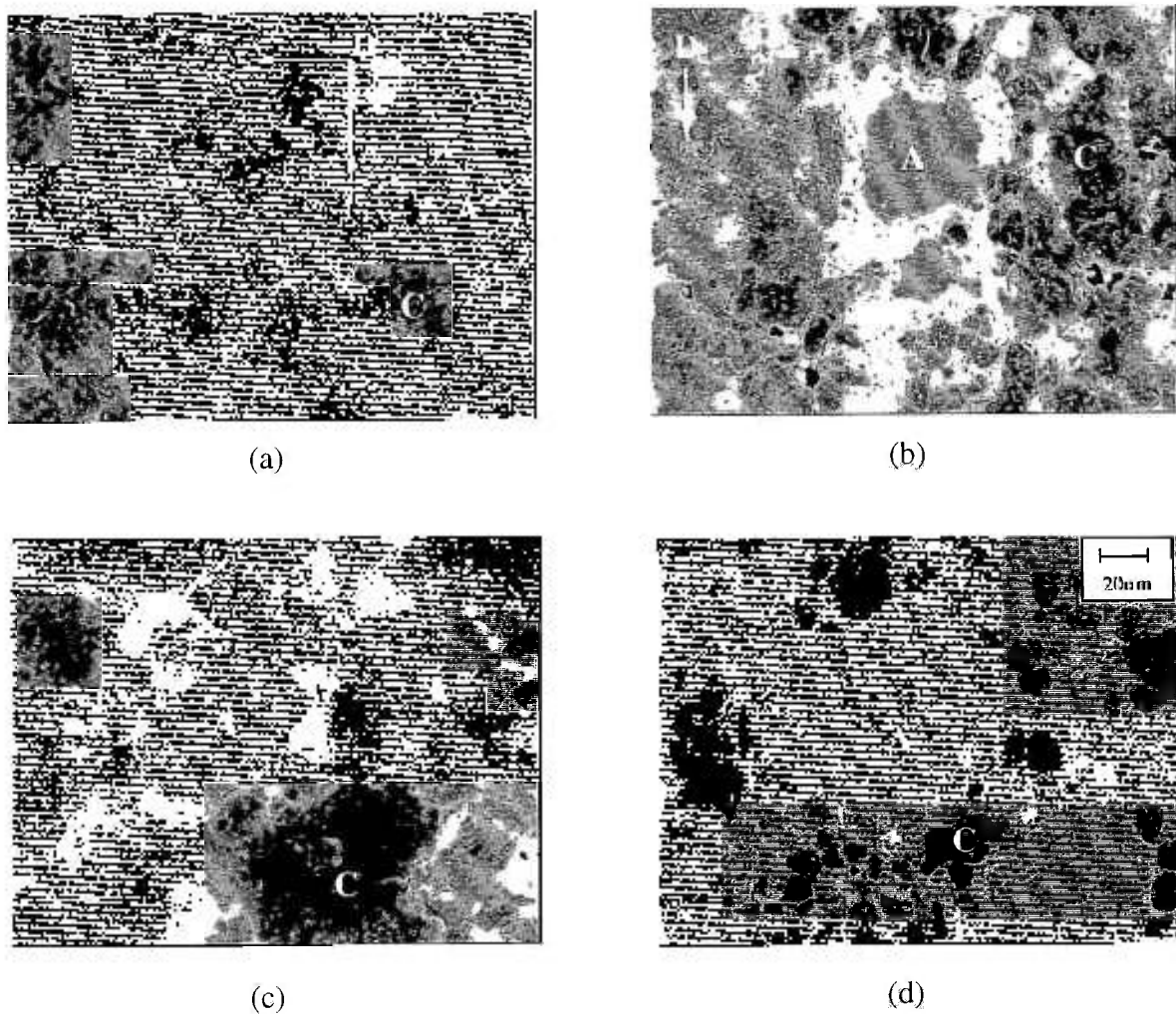


Figura 44: Micrografia ótica das misturas (5 a 8) com 10% de MA submetidas a tratamento térmico – Nital 1%, (a) 2Ni+0,4C, (b) 5Ni+0,4C, (c) 2Ni+0,7C e (d) 5Ni+0,7C

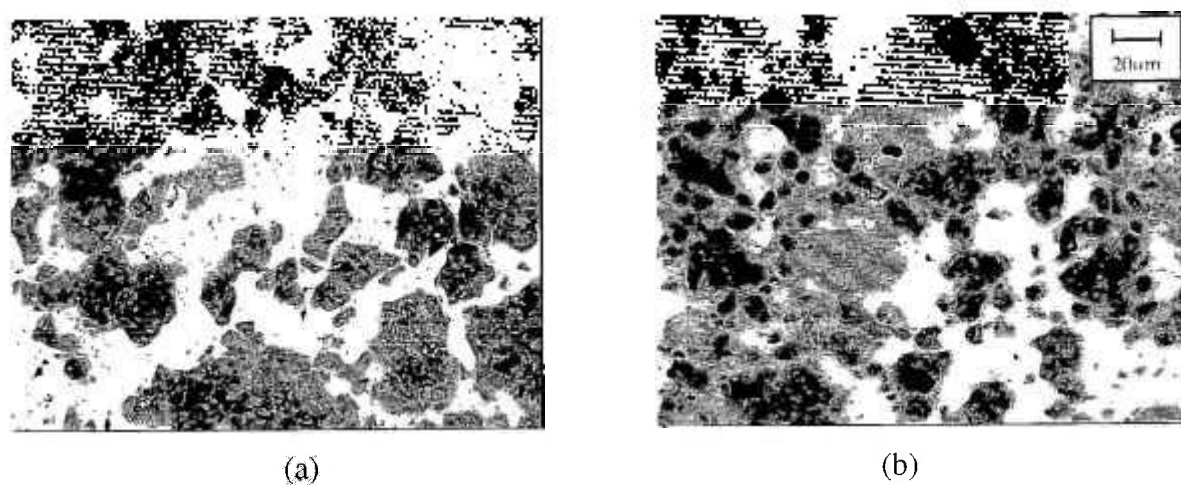


Figura 45: Micrografia ótica das misturas (“17” e “20”) com 40% de MA – Nital 1%, (a) mistura 17 (40MA2Ni0,4C), (b) mistura 20 (40MA5Ni0,7C).

Inicialmente poderia se esperar uma região com fase martensítica, em especial nas áreas “C”, em consequência, do elevado teor de carbono e níquel adicionado, em especial, nas misturas com 0,7% de carbono e 5% de níquel. No entanto, deve-se considerar que as partículas do pó do MA contêm 10% de molibdênio e a presença de Fe-P. O fósforo e o molibdênio são estabilizadores da ferrita. Portanto, a presença do fósforo ou molibdênio na região de transição pode contribuir para estabilizar e endurecer a ferrita, que apresenta coloração mais clara.

A quantidade de austenita retida das amostras com tratamento térmico foi medida por difração de raios X. Os resultados obtidos nas amostras das misturas 5 a 8 (10% de MA) e das misturas 17 a 20 (40% de MA) estão apresentados na tabela 23. Observa-se que as amostras com maior teor de MA possuem maior quantidade de austenita retida e distribuída com maior heterogeneidade. Amostras submetida ao revenimento de 300 °C tem menor quantidade de austenita retida à temperatura ambiente.

Tabela 23: Valores obtidos por difração de raios-X nas amostras compactadas a 700 MPa, sinterizadas (1120°C por 30 minutos) e com tratamento térmico.

M	N	Tempera / Revenimento [°C]	Austenita retida [%]
5	10MA2Ni0,4C	920/190	2,5±1,4
		920/300	<2,0
6	10MA5Ni0,4C	920/190	2,8±1,5
		920/300	2,5±1,4
7	10MA2Ni0,7C	920/190	4,9±2,5
		920/300	4,7±2,3
8	10MA5Ni0,7C	920/190	5,9±2,8
		920/300	5,1±2,2
17	40MA2Ni0,4C	920/190	6,8±3,0
		920/300	6,3±2,9
18	40MA5Ni0,4C	920/190	7,8±4,0
		920/300	7,7±3,3
19	40MA2Ni0,7C	920/190	10,8±4,9
		920/300	9,3±3,9
20	40MA5Ni0,7C	920/190	14,8±7,1
		920/300	12,7±6,3

As amostras submetidas ao tratamento térmico tiveram suas superfícies de fratura analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Nas figuras 46 e 47 são observados diversos aspectos de fratura das amostras, respectivamente, com 10 e 40 % de material de adição. Nestas figuras são observadas diversas áreas típicas de fratura dúctil, poucas regiões com fratura frágil e áreas com fratura intergranular, em especial, para misturas com teores elevados de material de adição.

Na figura 46 verifica-se uma maior quantidade de regiões com elevada quantidade de “dimples” características de fratura dúctil. Poucas áreas mostram aspectos típicos de fratura frágil (planos de clivagem) e ausência de fratura intergranular. No entanto, as superfícies de fratura das amostras relativas a figura 47 possuem maior porcentagem de área com característica de fratura intergranular, algumas regiões com “dimples de fratura dúctil e ausência de planos de clivagem relacionados a fratura do tipo frágil. A maior porcentagem de área com aspecto de fratura intergranular nas amostras com 40 % de MA deve-se ao maior teor de fósforo nestas regiões, podendo ser observada inclusive, a presença de fase líquida (rica em fósforo) nos contornos das partículas.

Os sinterizados com elevados teores de MA apresentam fragilização originada pela presença excessiva de fósforo, onde são geradas porosidades nas interface das partículas, com o MA, conforme pode ser observada nas figuras 43, 44 e 45.

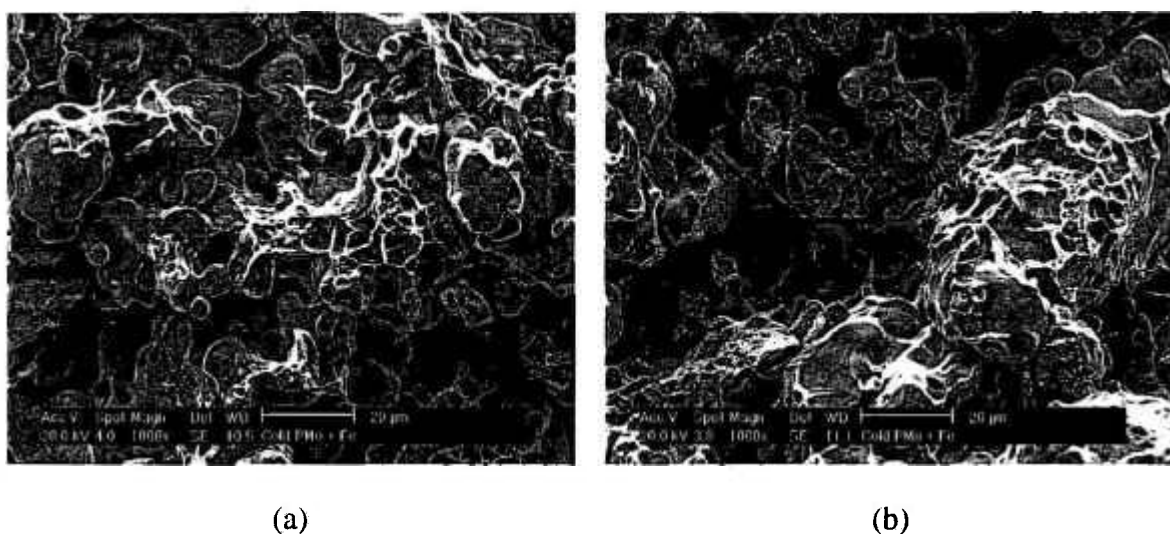


Figura 46: Imagem obtida por MEV da superfície de fratura das amostras com 10% de MA com tratamento térmico (tempera 920 °C e revenimento 190 °C), (a) mistura 5 (10MA2Ni0,4C) e (b) mistura 8 (10MA5Ni0,7C).

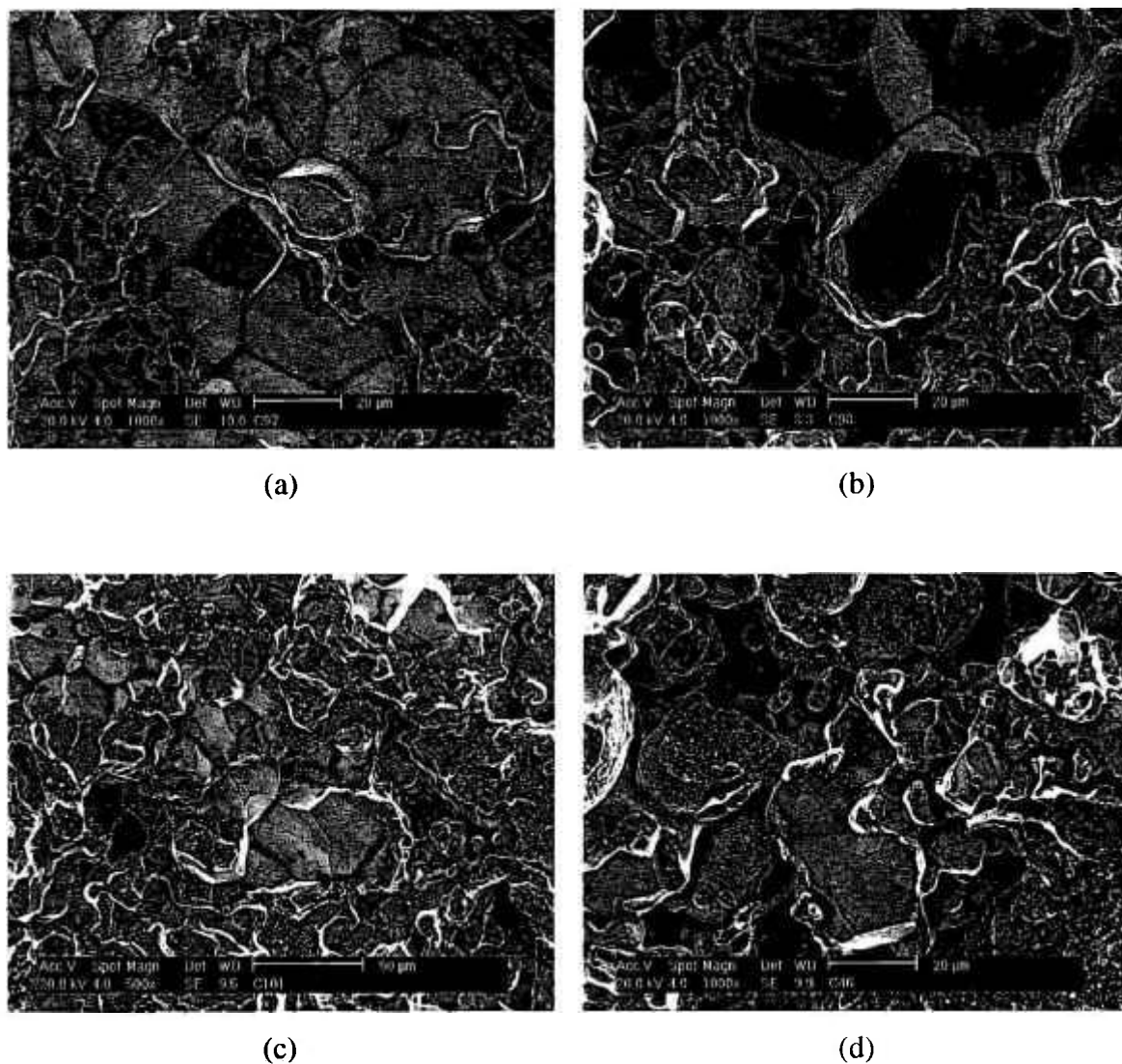


Figura 47: Imagem obtida por MEV da superfície de fratura das amostras com tratamento térmico (tempera 920 °C e revenimento 190 °C), (a) mistura 17 (40MA2Ni0,4C), (b) mistura 18 (40MA5Ni0,4C), (c) mistura 19 (40MA2Ni0,7C) e (d) mistura 20 (40MA5Ni0,7C).

#### 5.4.2. Caracterização mecânica

As amostras com tratamento térmico (tempera a 920 °C e revenimento a 190 ou 300 °C) foram submetidas aos ensaios mecânicos de: flexão em três pontos, microdureza Vickers, microdureza Vickers instrumentada (nanodureza) e desgaste pino-contra-disco (lixa). Nas tabelas 24 e 25 são apresentados os resultados de tensão de resistência à flexão transversal (TRS) e módulo de elasticidade transversal (E), obtidos a partir do ensaio de flexão em três pontos para misturas 5 a 8 e 17 a 20, respectivamente, com 10 e 40% de adição do material de adição (MA).

Observa-se que o aumento da pressão de compactação propicia maiores valores de tensão à ruptura transversal e módulo de elasticidade longitudinal, independente da composição da mistura. As amostras temperadas a 920 °C e revenidas a 300 °C apresentam valores de TRS levemente superiores às amostras temperadas e revenidas a 190 °C. Maiores temperaturas de revenimento provocam diminuição da dureza da fase martensítica, e portanto, maior tenacidade. As misturas com teores mais elevados de Ni exibem maior resistência à flexão de três pontos.

As composições com 40% de MA, em relação, as misturas com 10%, em peso, apresentam redução destas propriedades mecânicas. A presença de porosidade em maior quantidade nas amostras com 40% de MA, conforme mencionado na tabela 11, é um fator que pode provocar a redução da tensão de resistência à flexão transversal e do módulo de elasticidade transversal. Conforme, anteriormente, mencionado a geometria irregular do poro causa redução das propriedades mecânicas, por provocar uma intensificação da deformação plástica na extremidade do poro e conseqüente, redução do módulo de elasticidade. A fragilização gerada pela presença de fósforo é outro que contribui para a redução das propriedades mecânicas.

Os valores de alongamento não estão mencionados nas tabelas 24 e 25, mas todas as amostras apresentaram valores inferiores a 2%.

Os resultados obtidos e mencionados nas tabelas 24 e 25 quando comparados com os dados de literatura mostrados na tabela 4 apresentam um comportamento diferenciado. As propriedades mecânicas relacionadas à tenacidade, como por exemplo, tensão de resistência a ruptura transversal e módulo de elasticidade possuem valores inferiores aos indicados na tabela 4. Este comportamento mecânico pode estar associado a presença de maior quantidade de elementos de liga, que aumentam a possibilidade de formação de fase martensítica e a porosidade.

Os resultados de microdureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade (E) mostrados na tabela 26 foram obtidos por meio da técnica de microdureza Vickers instrumentada (nanodureza). As medidas foram realizadas nas regiões correspondentes as áreas "A", "B" e "C", anteriormente, mencionadas nas figuras 27 e 41. Os valores de microdureza Vickers apresentaram valores diferentes nestas regiões, em conseqüência, das diferenças microestruturais oriundas da composição química heterogênea. Os valores do módulo de elasticidade obtidos são superiores aos apresentados na tabelas 24 e 25, a diferença pode ser atribuída à influência da porosidade, que não é totalmente considerada na técnica de microdureza Vickers instrumentada (nanodureza).

Tabela 24: Valores das propriedades mecânicas das amostras submetidas a tratamento térmico, preparadas a partir das misturas 5 a 8

Mistura (N*)	Temperatura de tempera/revenimento	TRS	E
Pressão [MPa]	[°C]	[MPa]	[GPa]
<b>5 (10MA2Ni0,4C)</b>			
500	920/190	900±22	121±14
	920/300	859±15	123±16
600	920/190	931±18	137±11
	920/300	940±20	140±15
700	920/120	980±30	142±13
	920/300	975±18	141±18
<b>6 (10MA5Ni0,4C)</b>			
500	920/190	1042±40	124±20
	920/300	1050±20	125±23
600	920/190	1129±34	133±28
	920/300	1171±33	135±15
700	920/120	1138±35	138±14
	920/300	1259±40	145±15
<b>7 (10MA2Ni0,7C)</b>			
500	920/190	910±50	123±21
	920/300	928±27	125±25
600	920/190	998±42	126±20
	920/300	981±38	128±18
700	920/120	1093±42	130±10
	920/300	1110±51	133±13
<b>8 (10MA5Ni0,7C)</b>			
500	920/190	920±19	120±23
	920/300	943±32	122±10
600	920/190	1009±33	126±15
	920/300	1084±44	128±12
700	920/120	1100±29	130±15
	920/300	1151±29	136±10

N\* = nomenclatura, TRS = tensão de resistência à flexão transversal e

E = módulo de elasticidade

Tabela 25: Valores das propriedades mecânicas das amostras submetidas a tratamento térmico, preparadas a partir das misturas 17 a 20

Mistura (N*)	Temperatura de Tempera/Revenimento [°C]	TRS [MPa]	E [GPa]
Pressão [MPa]			
17 (40MA2Ni0,4C)			
500	920/190	639±56	99±14
	920/300	681±45	104±20
600	920/190	734±48	106±16
	920/300	751±54	108±21
700	920/120	790±59	112±25
	920/300	802±67	116±21
18 (40MA5Ni0,4C)			
500	920/190	825±74	104±25
	920/300	834±69	108±26
600	920/190	895±64	115±29
	920/300	892±54	118±30
700	920/120	994±56	123±20
	920/300	1051±45	125±26
19 (40MA2Ni0,7C)			
500	920/190	691±60	95±11
	920/300	697±54	97±14
600	920/190	799±67	105±15
	920/300	791±59	108±17
700	920/190	1067±43	114±16
	920/300	1080±54	118±21
20 (40MA5Ni0,7C)			
500	920/190	762±42	99±10
	920/300	788±35	104±15
600	920/190	801±35	104±18
	920/300	815±20	108±13
700	920/190	899±30	113±09
	920/300	914±19	118±10

N\* = nomenclatura, TRS = tensão de resistência à flexão transversal e

E = módulo de elasticidade

Tabela 26: Valores de microdureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade longitudinal (E) obtidos por nanodureza das diversas regiões das amostras sinterizadas e submetidas ao tratamento térmico

M	N*	T / R [°C]	HV [Kgf/mm <sup>2</sup> ]			E [GPA]		
			região A	região B	região C	região A	região B	região C
5	10MA2Ni0,4C	920/190	658±63	247±33	289±25	200±32	151±31	189±49
		920/300	647±47	241±28	271±56	207±15	149±24	188±30
6	10MA5Ni0,4C	920/190	761±44	263±39	315±67	198±10	156±25	180±22
		920/300	655±62	256±38	308±78	200±22	153±30	189±16
7	10MA5Ni0,4C	920/190	793±95	274±31	325±61	186±19	141±20	180±23
		920/300	657±59	255±22	341±59	181±21	142±25	181±20
8	10MA5Ni0,7C	920/190	777±27	250±30	391±41	199±8	148±31	187±13
		920/300	743±41	258±29	399±44	196±32	151±20	186±23
19	40MA2Ni0,7C	920/190	802±35	248±31	429±49	198±38	142±29	181±32
		920/300	791±49	229±35	409±38	206±37	137±31	183±19
20	40MA5Ni0,7C	920/190	800±47	231±19	499±52	199±23	139±19	179±25
		920/300	789±51	225±19	461±43	205±17	131±26	180±18

M = número da mistura, N\* = nomenclatura, T/R= temperatura de tempera e revenimento

Nas tabelas 27 a 30 são apresentadas as perdas de massa, após ensaio de desgaste, para as amostras com tratamento térmico, em relação ao número de lixas. Os resultados apresentados nas tabelas 27 a 30 e figura 48 indicam que as adições do MA, carbono e níquel propiciam uma redução da perda de massa durante o ensaio. Observa-se também, um aumento da resistência ao desgaste em relação às amostras sinterizadas, conforme observado na figura 49. O comportamento do desgaste nas amostras com tratamento térmico não apresenta alteração, em relação à modificação das condições de ensaio, em especial, carga de aplicação e velocidade de rotação.

Tabela 27: Perda de massa das amostras com 10% de MA sinterizadas (1120 °C por 30 minutos) e submetidas ao tratamento térmico de tempera e revenimento (920/190 °C)

Mistura Nº de lixas	5		6		7		8	
	4,6 Ne w=66 rpm	20 Ne v=0,08 m/s	4,6 Ne w=66 rpm	20 Ne v=0,08 m/s	4,6 Ne w=66 rpm	20 Ne v=0,08 m/s	4,6 Ne w=66 rpm	20 Ne v=0,08 m/s
0	43,0185	43,1961	42,9896	42,8901	42,9789	43,0113	43,0920	43,0472
2	0,0159	0,0186	0,0141	0,0175	0,0131	0,0161	0,0078	0,0098
4	0,0315	0,0375	0,0284	0,0357	0,0264	0,0325	0,0159	0,0197
6	0,0475	0,0560	0,0426	0,0529	0,0397	0,0485	0,0237	0,0297
8	0,0648	0,0752	0,0567	0,0709	0,0531	0,0645	0,0311	0,0389
10	0,0804	0,0942	0,0712	0,0882	0,0663	0,0811	0,0380	0,0480

Tabela 28: Perda de massa das amostras com 20% de MA sinterizadas (1120 °C por 30 minutos) e submetidas ao tratamento térmico de tempera e revenimento (920/190 °C)

Mistura Nº de lixas	9		10		11		12	
	4,6 Ne w=66 rpm	20 Ne v=0,08 m/s	4,6 Ne w=66 rpm	20 Ne v=0,08 m/s	4,6 Ne w=66 rpm	20 Ne v=0,08 m/s	4,6 Ne w=66 rpm	20 Ne v=0,08 m/s
0	42,9162	42,8496	43,0918	43,1415	42,9989	43,0689	43,0128	42,9456
2	0,0099	0,0122	0,0075	0,0096	0,0067	0,0089	0,0044	0,0057
4	0,0197	0,0248	0,0152	0,0192	0,0137	0,0179	0,0089	0,0119
6	0,0298	0,0369	0,0230	0,0287	0,0202	0,0272	0,0137	0,0179
8	0,0397	0,0492	0,0309	0,0387	0,0280	0,0361	0,0180	0,0237
10	0,0496	0,0619	0,0380	0,0483	0,0339	0,0449	0,0229	0,0297

Tabela 29: Perda de massa das amostras com 30% de MA sinterizadas (1120 °C por 30 minutos) e submetidas ao tratamento térmico tempera e revenimento (920/190 °C)

Mistura Nº de lixas	13		14		15		16	
	4,6 Ne w=66 rpm	20 Ne v=0,08 m/s	4,6 Ne w=66 rpm	20 Ne v=0,08 m/s	4,6 Ne w=66 rpm	20 Ne v=0,08 m/s	4,6 Ne w=66 rpm	20 Ne v=0,08 m/s
0	42,9125	42,9865	43,0556	43,050	42,9680	42,9851	43,0338	42,8874
2	0,0067	0,0098	0,0050	0,0085	0,0039	0,0057	0,0031	0,0050
4	0,0136	0,0198	0,0102	0,0161	0,0079	0,0117	0,0063	0,0103
6	0,0207	0,0297	0,0157	0,0247	0,0119	0,0174	0,0096	0,0157
8	0,0273	0,0398	0,0212	0,0350	0,0159	0,0230	0,0125	0,0209
10	0,0343	0,0499	0,0268	0,0445	0,0199	0,0293	0,0159	0,0265

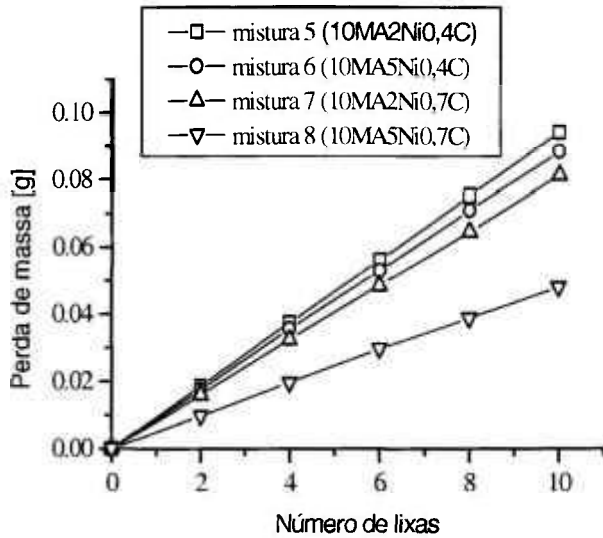
Tabela 30 : Perda de massa das amostras com 40% de MA sinterizadas (1120 °C por 30 minutos) e submetidas ao tratamento térmico tempera e revenimento (920/190 °C)

Mistura Nº de lixas	17		18		19		20	
	4,6 N e w=66 rpm	20 N e v=0,08 m/s	4,6 N e w=66 rpm	20 N e v=0,08 m/s	4,6 N e w=66 rpm	20 N e v=0,08 m/s	4,6 N e w=66 rpm	20 N e v=0,08 m/s
0	42,9294	42,8992	42,9852	43,1087	42,8468	42,9938	43,0512	42,8905
2	0,0061	0,0092	0,0047	0,0077	0,0035	0,0051	0,0028	0,0048
4	0,0128	0,0191	0,0098	0,0157	0,0070	0,0104	0,0049	0,0093
6	0,0201	0,0282	0,0145	0,0231	0,0108	0,0159	0,0079	0,0143
8	0,0264	0,0373	0,0199	0,0314	0,0148	0,0213	0,0128	0,0189
10	0,0326	0,0452	0,0243	0,0398	0,0182	0,0261	0,0152	0,0234

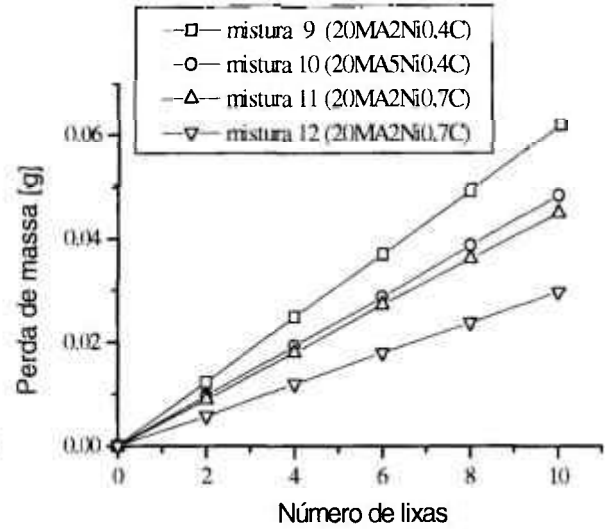
Na figura 48 é observada a evolução da perda de massa para as amostras com tratamento térmico das misturas 1 a 20. O comportamento ao desgaste não é alterado pelas condições empregadas no ensaio.

Nas amostras com 40% de MA acontece a menor perda de massa. Os valores de perda de massa são decrescentes com o aumento de teor adicionado de MA, no entanto, para as amostras com 40% de MA, observa-se que a diminuição da perda de massa é levemente inferior as amostras com 30% de MA. A diminuição da diferença de perda de massa das misturas com 40% de MA, em relação às amostras com 30% de MA, deve ser causada pela maior quantidade de ferrita presente na microestrutura. Nas condições utilizadas, supondo o mesmo teor de MA, observa-se que as amostras com maior teor de carbono apresentam melhor comportamento de resistência ao desgaste, em relação aos teores de níquel adicionados, conforme observado na figura 48.

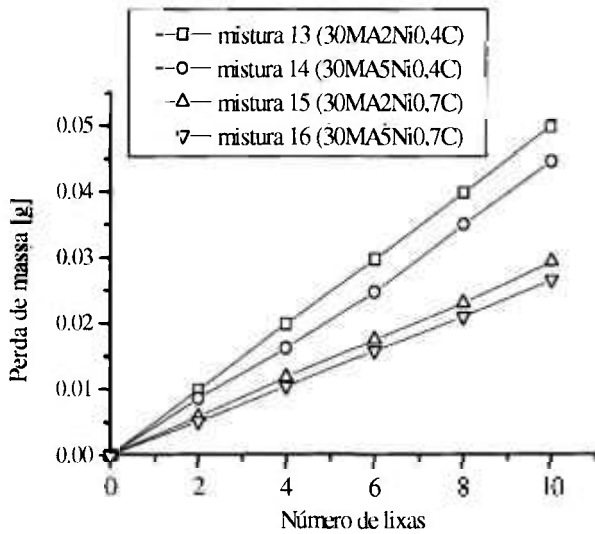
Na figura 49 são mostradas as imagens obtidas por MEV das superfícies submetidas ao desgaste. Observa-se nestas superfícies as presenças de lascamentos (“spalling”) e de entalhes. Os entalhes ocorrem na direção de escorregamento e são provocados pelo deslizamento das partículas de maior dureza da lixa. Verifica-se a existência de trincas na superfície, em especial, nas amostras com 40% de MA e na mistura 15 (30MA5Ni0,7C), que podem estar associadas à menor capacidade destas regiões sofrerem deformação plástica. A presença de poros, embora presentes em tamanhos e quantidades diferentes, é um outro fator que contribui para a formação das trincas. As trincas estavam localizadas na região da matriz, portanto, fora da partícula de Fe-Mo e normalmente, nas regiões martensíticas.



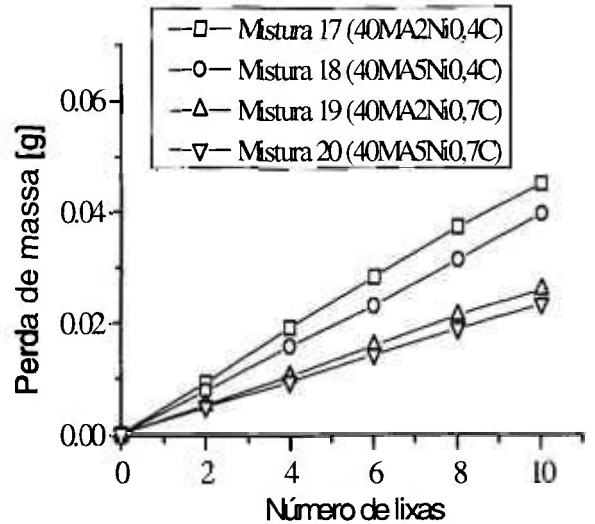
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 48: Variação da perda de massa após realização de ensaio de desgaste (pino contra lixa) para as composições, compactação a 700 MPa, sinterização a 1120 °C por 1800 segundos (30 minutos) e tratamento térmico (920 °C tempera e 190 °C revenimento) na condição de desgaste com força de 20 N e  $v = 0,08$  m/s, (a) misturas 5 a 8, (b) misturas 9 a 12, (c) misturas de 13 a 16 e (d) misturas 17 a 20.

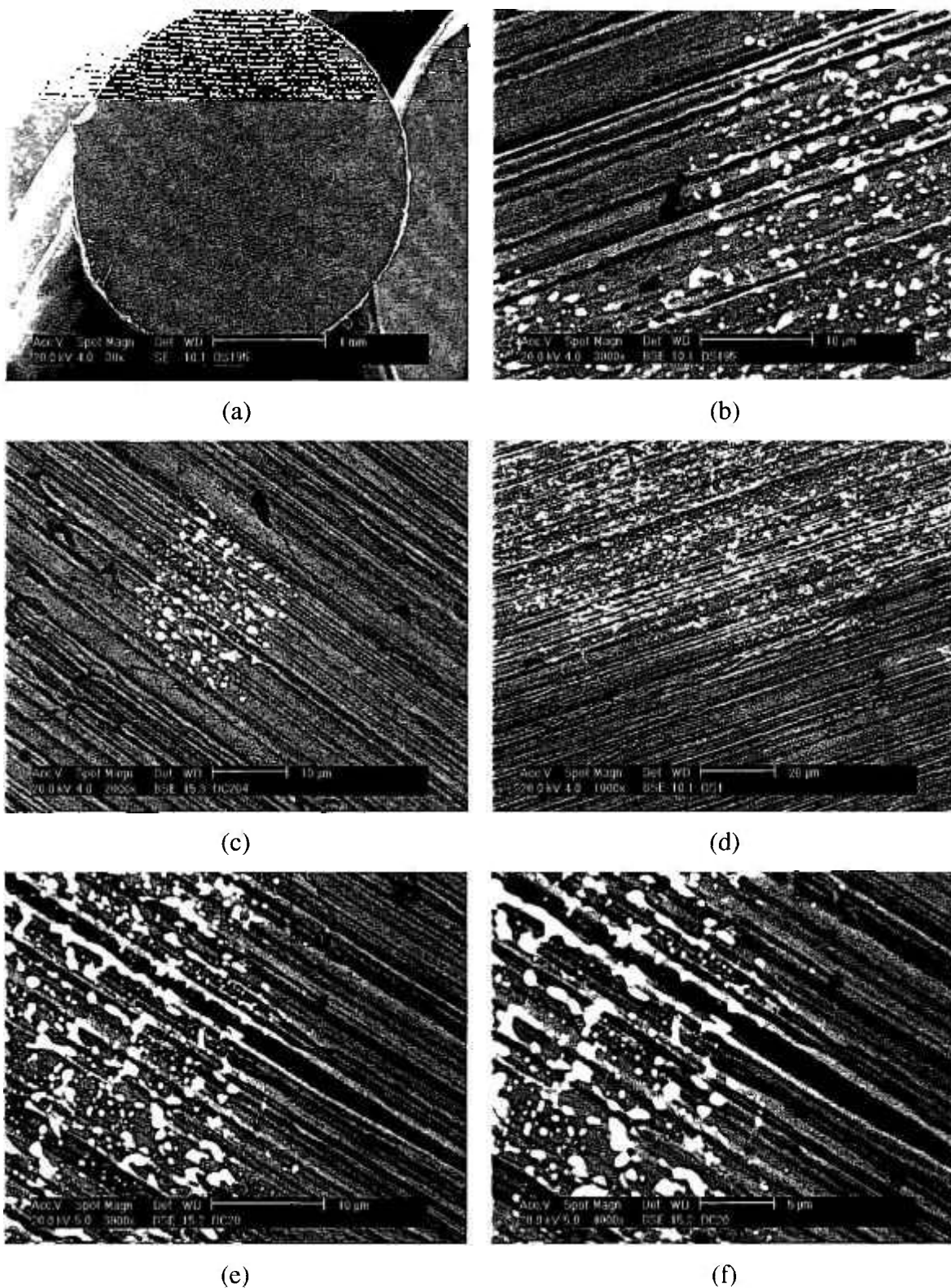


Figura 49: Imagens obtidas por MEV das amostras, após ensaios de desgaste, sinterizadas (1120 °C por 30 minutos) e tratadas termicamente (tempera a 920 °C e revenimento a 190 °C), (a) imagem da amostra - mistura 9 (20MA2Ni0,4C), (b) mistura 9, (c) mistura 16 (30MA5Ni0,7C) (d) mistura 20 (40MA5Ni0,7C), (e) e (f) mistura 8 (10MA5Ni0,7C)

Observa-se a influência da microestrutura no comportamento ao desgaste das amostras. Regiões com a presença de fase ferrítica apresentam sulcos com maior largura e mais profundos, do que nas regiões com fase martensítica. A redução da tenacidade provocada pela presença de regiões martensíticas favorece a nucleação de pequenas trincas na superfície.

### **5.5. Comentários finais**

Algumas composições estudadas apresentam melhor comportamento ao desgaste, enquanto outras misturas indicam maiores propriedades relacionadas a tenacidade. As misturas 5 a 12, respectivamente, com 10 e 20% de MA apresentam maiores valores de tensão de resistência à flexão transversal e módulo de elasticidade, e são indicadas em aplicações onde é necessária maior tenacidade. Neste grupo de misturas não são observadas trincas na superfície de teste. As misturas 13 a 20, respectivamente, com 30 e 40% de MA representam um grupo de misturas, que exibem maior dureza e menor tenacidade. No entanto, nas misturas com maior quantidade de MA é mostrada, a presença de trincas, na superfície de desgaste, dificultando sua aplicação em componentes submetidos a condições mais severas de desgaste.

As misturas 9 a 12 combinam elevada tenacidade, valores de TRS 5% inferior as misturas 5 a 8 e resistência ao desgaste, sem a ocorrência de trincas na superfície. Portanto, o grupo de misturas com 10 e 20 % de MA apresentam o melhor desempenho nas condições utilizadas neste estudo.

## 6. CONCLUSÕES

Os estudos de compressibilidade e sinterabilidade de misturas de pós de ligas de ferro, avaliadas neste trabalho, indicaram o potencial destes materiais para aplicações em componentes automotivos, considerando-se as conclusões abaixo relacionadas.

A densidade a verde diminui com as adições de níquel, carbono e material de adição (MA), em relação ao pó de ferro elementar. A redução da densidade a verde, para cada adição de 10% de MA, é em torno de 0,5 a 1,0% do valor obtido para o ferro elementar.

A variação de volume após a extração da matriz (relaxação elástica) aumenta para teores crescentes de MA nas misturas. Variações de até 25% são observadas entre as misturas, sem e com adição de MA, provocadas em especial pela presença de partículas de Fe-Mo, na região de interface, causando afastamento das superfícies de contato.

A resistência à flexão em três pontos do compactado aumenta em até 50%, em relação ao valor obtido com ferro elementar, para teores crescentes de material de adição (MA), níquel e carbono.

A variação dimensional dos sinterizados depende da composição da mistura. As misturas sem adição do MA apresentam contração de até 0,6%. A adição do MA provoca diminuição da contração, ocasionando expansão dos sinterizados com adições de 40% de MA. A adição do carbono contribui com uma expansão, em torno de 1% nos sinterizados. O níquel apresenta um efeito global de contração, preponderante nos estágios iniciais de sinterização.

A microestrutura dos sinterizados é heterogênea. As condições de sinterização não permitiram uma difusão adequada dos elementos de liga. No entanto, observa-se uma

elevação do coeficiente de difusão do níquel no ferro para maiores teores de carbono de  $0,8 \cdot 10^{-15}$  (Fe/Ni) para  $1,85 \cdot 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s (Fe+0,7C). A presença de fase ferrítica, obtida a partir dos elementos ferritizantes (fósforo e molibdênio), também provoca aumento do coeficiente de difusão do molibdênio e do níquel no ferro.

A diversidade microestrutural dos sinterizados provoca redução das propriedades mecânicas, em especial a tensão de resistência à flexão em três pontos (TRS) e módulo de elasticidade transversal (E). Misturas com 40% de MA apresentam redução dos valores de TRS e E de no mínimo 15%, em relação às misturas com 10% de MA. A adição do Ni aumenta os valores de TRS e E, em torno de 10%, para as misturas com o mesmo teor de MA.

A realização de tratamentos térmicos possibilita a elevação das propriedades mecânicas, em particular a resistência à flexão em três pontos, módulo de elasticidade transversal e microdureza Vickers, em relação às amostras sinterizadas. A TRS apresenta evolução de até 80%, enquanto os valores de E aumentam em torno de 15%. A microdureza com as adições de MA, carbono e níquel aumenta em valores absolutos, apesar do aumento da austenita retida.

O aumento da porosidade (em torno de 3% para misturas 1 a 4 e aproximadamente 12% para misturas 17 a 20) e a fragilização causada pelo fósforo provocam redução das propriedades mecânicas relacionadas à tenacidade (TRS e E).

A microestrutura obtida afeta a resistência ao desgaste. Independente da composição, as amostras apresentam superfície com lascamentos e entalhes. Regiões de menor dureza (ferrita) apresentam menor resistência ao desgaste, enquanto regiões com maior dureza (martensita) possuem maior resistência ao desgaste. No entanto, nas amostras com 30 e 40% de MA foi observada a presença de trincas nucleadas na superfície de ensaio.

Nas condições utilizadas neste estudo, apesar das amostras com teores de 30 e 40% de MA apresentarem maior resistência ao desgaste (menor perda de massa), a presença de trincas prejudica sua utilização em componentes automotivos. No entanto, as misturas com 10 e 20% de MA propiciam adequada resistência ao desgaste e elevadas propriedades mecânicas relacionadas à tenacidade.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Estudar o comportamento à compressibilidade, sinterabilidade e microestrutural destas misturas submetidas à mistura com processo de moagem de alta energia.

Avaliar a sinteribilidade e a variações dimensionais sob outras condições de sinterização empregando o forno do tipo esteira.

Estudar o comportamento de difusão para outros parâmetros de sinterização (tempo-temperatura).

Realizar tratamentos térmicos utilizando diferentes temperaturas de têmpera e revenimento.

Avaliar a resistência ao desgaste em diferentes condições de carregamento, velocidade e condições de lubrificação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GERMAN, R. M. *Powder Metallurgy of Iron and Steel*, New York, N.Y.: John Wiley & Sons Inc, 1st Ed., 1998.
2. GERMAN, R. M. *Powder Metallurgy Science*, Princeton, N. J. Metal Powder Industries Federation, 1st Ed., 1984.
3. Fujiki A. Present state and future prospects of powder metallurgy parts for automotive applications, *Mater. Chem. and Phys.*, v. 67, n. 1-3, p. 298-306, 2001
4. WITTAKER, D. Current and future forces driving automotive PM. *Metal Powder Report*, v.55, n.5, p.22-27, 2000.
5. METAL POWDER INDUSTRIES FEDERATION - *MPIF Standard 35* – Materials Satandards for P/M Structural Parts - January 2005.
6. Brian James, W. Ferrous Powders – How alloying method influences sintering  
Disponível em: <<http://www.hoeganaes.com>>. Acesso em 10 Jun 2002
7. GRAHAM A. H.; CIMINO, T. M.; RUTZ H. G.; RAWLINGS A. J. *The effect of nickel content, sintering temperature and density on the properties of a warm compacted 0.85 w/o molybdenum prealloy*. In: International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials - PM2 TEC '97, Chicago, IL, June 29- July 2, 1997.
8. ENGSTRON, U.; BERG S. High density sintered steels for high performance applications – *Key Eng. Mater.* v. 189-191, p. 484-495 Trans Tech Publications, Switzerland, 2001.
9. SCHATT, W.; WIETERS, K. P. *Powder Metallurgy – Processing and Materials*, European Powder Metallurgy Association (EPMA), 1997.
10. DONALDSON, I.; LUK, S.; POZMIK, G.; NARASIMHAN, K.S. - *Processing of hibrid alloys to high densities*, PM<sup>2</sup> TEC2002 – World Congress on Powder Metallurgy & Particular Material, Orlando, Fl., In: Cd Room PM<sup>2</sup> TEC, June 16-21, 2002.
11. NARASIMHAN K. S. Sintering of powder mixtures and the growth of ferrous powder metallurgy, *Mater. Chem. and Phys.*, v. 67, n. 1-3, p. 56-65, 2001.
12. SARITAS, S.; CAUSTON R.; BRIAN JAMES, W.; LAWLEY, A.; *Effect of microstructural inhomogeneities on the mechanical properties of hibrid P/M steels*, New Jersey, 2002.  
Disponível em: <<http://www.hoeganaes.com>>. Acesso em 05 set. 2002.
- 13.. AMBROZIO FILHO, A.; ROSSI, J. L.; ARAÚJO, E.G.; SALGADO, L.; VATAVUK, J.; FILHO, C. H.; COLÓCIO M. A. *Metalurgia do Pó- Perspectivas para a indústria automobilística*, SAE2000 – 01- 3272 , Setembro de 2000, São Paulo, Brasil, Proceedings: SAE 2000.

14. DAUTZENBERG, N.; *Iron powder production processes: Advantages and disadvantages of the individual processes*, **Met. Powder Rep.**, p.21-24, January 1985.
15. Metals Handbook, *American Standard Mechanical Engineering*, volume 6, 9ªEd., 1994.
16. ALLER, A. J.; LOSADA, A. *Characteristics of atomized powders*, **Powder Metall. Intern.**, v.21, p. 15-19, 1989.
17. LAWLEY, A. *Fundamentals of particulate metallurgy-in rapid solidification technology*, Source Book ASM, p.47-72, 1983.
18. KLAR, E. Commercial water atomization of metals, **Met. Powder Rep.**, p.7-18, January 1985.
19. SALGADO, L.; AMBRÓZIO, F. F.; NEVES, M. D. M.; POLA, E. J. G.; SOUZA, O. C. Characterization of Nickel-Copper alloy powders produced by atomization process, **Mater. Sci. Eng. A**, v.133, p 692-697, 1991.
20. RODRIGUES, D. *Evolução Microestrutural e Propriedades Magnéticas de Ligas FeSi e FeSiP Sinterizadas com Auxílio de Fluxante*”. 1991. Dissertação de mestrado Escola Politécnica da Universidade de São Paulo-SP.
21. GOVONI, M.; NEVES, M. D. M. *Avaliação de propriedades de sinterizados preparados com misturas de pós de ferro* –10º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 06-08 de novembro de 2002.
22. RICKS, R. A.; Production of ultrafine aluminum by high pressure gas atomization, **Powder Metall.**, v. 29, n.1, p.27-32, 1986.
23. RODRIGUES, D. ; FERREIRA NETO, J. B. ; SALGADO, L. ; NOGUEIRA, P. F. ; POÇO, J. G. R. *Inert Gas Atomization of Chemical Grade Silicon*. **Key Eng. Mater.**, v. 189, p. 276-281, 2001.
24. JAMES W. B.; O'BRIEN R.C. High performance ferrous PM materials: The effect of alloying method on dynamic properties – **Met. Powder Rep.** p.250-260, April 1987.
25. BRIAN, J. W. High performance ferrous P/M materials for automotive applications – **Met. Powder Rep.**, v.46, n.9, September 1991.
26. ENGSTROM, U.; LINDBERG, C.; TENGZELIUS, J. Powder and processes for high performance PM steels, **Powder Metall.**, v.35, n.1, p.67-73, 1980.
27. LUK, S.; RUTZ, H. G.; AND LUTZ, M. A.; *Properties of high density ferrous P/M materials – A study of various process* – In: Powder Metallurgy & Particulate Materials, p.135-153, Toronto-Canada, May 8-11, 1994.
28. RUTZ, H. G.; RAWLING A. J.; CIMINO, T. M.; *Advanced properties of high density ferrous powders metallurgy materials*, In: Powder Metallurgy & Particulate Materials PM<sup>2</sup> TEC 95, Seattle-WA., May 14-17, 1995.

29. ENGSTRÖM U. AND JOHANSSON B. - *Properties of diffusion bonded alloys processed to high densities.*

Disponível em: <<http://www.hoeganaes.com>>. Acesso em 16 jul. 2003.

30. MC DERMOTT, M. J.; *P/M parts fabrication experience with Ancorbond (Blinder Treated) Premixes*, In: Advances in Powder Metallurgy, v. 1, Compiled by E. R. Andreotti and P.J. McOcehan, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, p.209-231, 1990.

31. NURTHEN, P.D.; DAVIS, T.; WOOD, J.V.; CADLE T.; LANDGRAF, C.; *Wear performance of compositions made by low alloy iron/high alloy powder mixtures*, Advances in powder metallurgy, v. 5, P/M materials, p.135-149, Princeton, NJ, MPIF, 1991.

32. Hoganas Handbook for Iron and Steel Powders for Sintered Components, Copyright Hoganas AB, 2002.

33. HWANG, K. S.; HSIEH, C. H.; SHU, G. J.; Comparison of mechanical properties of Fe-1.75Ni-0.5Mo-1.5Cu-0.4C steels made from PIM and press and sinter processes , *Powder Metall.* V.45, n.2, 160-166, 2002.

34. FODOR, M.E.; CONSTANTINESCU, V.; DOMSA, S. *The influence of the composition design on the structure and properties of some low-alloyed PM steels for structural components*, Euro PM 97, v.2. Mechanical Properties, p.366-372.

35. FODOR, E.M.; DOMSA, S. The effect of nickel on the microstructure of a mixed powder system at moderate cooling rates, *Met. Mater. and Processes*, v.7, n.2, p.75-82, 1995.

36. IGHARO, M.; WOOD, J. V. Design of sintered high speed steel alloy powders for wear applications, *Powder Metall.*, v.33, n.4, p.313-320, 1990.

37. IGHARO, M.; WOOD, J.V. Effects of consolidation parameters on properties of sintered high speed steels, *Powder Metall.*, v.33, n.1, p.70-76, 1990.

38. BREWIN, P.R.; TOLOUI, B.; NURTHEN, P.D.; FELLGETT, J.A.; WOOD, J.V. IGHARO, M.; COLEMAN, D.S.; SHAIKH, Q.; Effect of process variables and microstructure on properties of sintered high speed steel for wear applications, *Powder Metall.*, v.32, n.4, p.225-290, 1989.

39. PARK J. S.; HAN N.H.; OH H. K.; LEE N. D. Model for compaction of metal powders, *Inter. J. Mechanical Sci.*, v.41, p. 121-141, 1999.

40. SUN, K. X.; CHEN, J.C.; XU, J. Z.; ZHEN, D. L.; KIM, K. T.; Analysis of cold compaction densification behavior metal powders, *Mat. Sci. and Eng. A* 267, p. 43-49, 1999.

41. HAMMES, G.; BINDER, C.; GALIOTTO, A.; KLEIN, A. N.; AL-QURESHI, H. A. *Relationship between cold isostatic pressing and uniaxial compression of powder metallurgy*, **5 International Latin-American Conference on Powder Technology, 2005, Salvador-BA**, Proceedings of The Fifth International Latin-American Conference On Powder Technology. P. 86.
42. BOUVARD D. *Densification behaviour of mixtures of hard and soft powders under pressure*, *Powder Tech.*, v. 111, n.3, p. 231-239, 2000.
43. MARTIN, C. L.; BOUVARD, D. Study of the cold compaction of composite powders by the discrete element method, *Acta Mater.*, v. 51, n. 2, p. 373-386 *Acta Materialia*, 2003.
44. F. F. LANGE, D. C. C. LAM, O. SUDRE, B. D. FLINN, C. FOLSOM, B. V. VELAMAKANNI, F. W. ZOK.; A. G. EVANS. Powder processing of ceramic matrix composites, *Mater. Sci. Eng. A*, v. 144, n. 1-2, p. 143-152, 1991.
45. KUROKI, H. Anisotropic sprig-bac and shrinkage of iron powder compact. *Key Eng Mat.*, v. 29-31, p. 365-372, 1985.
46. MARTIN, C. L. Unloading of powder compacts and their resulting tensile strength, *Acta Mater.*, v. 51, n. 15, p. 4589-4602, 2003.
47. MOON, J. R. Sintering of metal powders, *Powder Metall. Inter.*, v.3, n.3, p.147-152, 1979.
48. THUMMLER, F.; THOMMA .W. The sintering process, *Metall. Rev.*, v.12, n.115, p.69-102, 1967.
49. GERMAN, R. M. *Sintering- Theory and Practice*,. 1<sup>st</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc., 1996.
50. KAYSSER, W. A. *Solid state sintering, liquid phase sintering*, In: I. Jenkis and J. V. Wood, editors, *Powder Metall.: An overview*, The Institute of Metals, p. 168-197, 1991.
51. BRETT, J.; SEIGLE, L. Shrinkage of voids in copper, *Acta Metall.*, v.11, p.467-474, 1963.
52. KAYSSER, W. A.; PETZOW, G. Present state of liquid phase sintering, *Powder Metall.*, v.28, n.3, p. 145-149, 1985.
53. LAL, A.; IACOCCA, R. G.; GERMAN, R. M.; Densification during the supersolidus liquid-phase sintering of nickel-based prealloy powder mixtures, *Metall. Mater. Trans. A*, v. 30A, p. 2201-2208.
54. GERMAN, R. M. A status report on liquid phase sintering, *Prog. Powder Metall.*, v.41, p.743-763, 1985.
55. JAMES, B.; Liquid phase sintering in ferrous powder metallurgy, *Powder Metall.*, v.28, p. 121-130, 1985.

56. RABIN, B. H.; GERMAN, R. M.; Developments in liquid phase sintering, *Met. Powder Rep.*, v.3, p.183-188, 1986.
57. ARAUJO FILHO, O. O., NEVES, M. D. M., OLIVEIRA, E. E., ELIAS DA SILVA. L. C., SALGADO, L., AMBROZIO FILHO F., *Sintering of AISI M3:2 High Speed Steel – Part II*, Proceedings of The Fifth International Latin-American Conference On Powder Technology. p. 118.
58. YANG, B.; GERMAN, R. M. *Infiltration sintering of powder injection molded W-Cu alloys with nickel additions*, Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, ed. A. Lawley e A. Swanson, Metal Powder Industries Federation, v.5, p.105-119, 1993.
59. KRECAR, D.; ZWANZIGER, J. Vassileva, V.; Danninger, H.; Hutter, H.; 2D and 3D SIMS investigations on sintered steels, *Appl. Surf. Sci.*, (article in press), 2005
60. KUCZYNSKI, G. C. *Sintering in multicomponent systems*, In. Kuczynski, G. C.; Gibbs N. A.; editors, Sintering and related phenomena – proceedings of the international conference, p. 685-711, June 1995, Netherlands.
61. SEMEL F. J. *Properties of parts made from a binder treated 0.45%phosphorus containing iron powder blend*, In: Annual Powder Metallurgy Conference, Dallas, Texas, May 17-20, 1987.
62. MADAN S. D. - An evaluation of iron-phosphorus powders – *P/M Sci. & Techn. Briefs*, v.2, n. 1, p 27-32, 2000.
63. LEE K. J.; NASH, P. *Binary Alloy Phase Diagrams*, p. 2833-2837, 1991.
64. SHIDHARAN, K.; SHEPPARD K. S. Crystallization of amorphous iron-nickel-phosphorus alloys prepared by electrodeposition, *J. Mat. Process. Technol.*, v.68, p.109-116, 1997.
65. STRAFFELINI, G.; MOLINARI, A.; DANNINGER, H. Impact notch toughness of high-strength porous steels, *Mat. Sci. and Eng. A*, v. 272, p.300-309, 1999.
66. GAGNÉ, M. TRUDEL, Y. Enhancing the properties of pre-alloyed PM materials, *Met. Powder Rep.*, v.47, n 2, p. 36-41, 1992.
67. FURUKIMI, O.; YANO, K.; TAKAJO, S. *New composite-type alloyed 2%Ni-1%Mo steel powder for ultrahigh-strength sintered components*, Advances in P/M and particle materials, p. 59-67, 1995.
68. DANNINGER, H.; GIERL, C., Processes in PM steel compacts during initial stages of sintering, *Mater. Chem. and Phys.*, 67, (2001) p. 49-55.
69. ZHANG, H.; GERMAN, R. M. Sintering MIM Fe-Ni alloys, *Inter. J. Powder Metall.*, 38, n°1, 2002, p. 51-60.

70. FODOR, M.E.; CONSTANTINESCU, V.; DOMSA, S. *The influence of the composition design on the structure and properties of some low-alloyed PM steels for structural components*, Euro PM 97, Vol. Mechanical Properties, p.366-372.
71. FODOR, E.M.; DOMSA, S. The effect of nickel on the microstructure of a mixed powder system at moderate cooling rates, *Met. Mater. Processes*, , v.7, n.2, p.75-82, 1995.
72. ZHOU, G.L.; WOOD, J.V. Influence of alloying elements on mechanical properties of sintered high speed steel powders diluted with highly compressible powders, *Powder Metall.*, v.38, n.3, p.230-236, 1995.
73. CAO, S.; QU XUAN; ZHANG L. YI, J.; Huang, B.; Possibility of utilizing water-atomized Fe-Ni-Mo steel powder as base materials for warm compaction process, *J. Cent. South Univ. Technol.*, v.8, n.4, 219-223, 2001.
74. MARSH, P.; WOOD, J. V.; MOON, J. R. *Diffusion between high speed steel and iron*, Powder Metall., p.205-210, 2001.
75. CALLISTER JR., W. D. *Materials science and engineering: An Introduction*, Ed. John Wiley & Sons, Inc.; published by John Wiley & Sons Inc., 2000.
76. MAXIMENKO, A. L.; OLVSKY, E. A. Effective diffusion coefficients in solid-state sintering, *Acta Mater.*, v.52, p. 2953-2963, 2004.
77. L. ALBANO-MULLER, F. THUMMLER, G. ZAPF. High strength sintered iron-base alloys by using transition metal carbides, *Powder Metall.*, v.16, n.32, p. 236-256, 1973.
78. RHODES N. A.; WOOD, J. V.; MOON, J. R. Some aspects of diffusion in mixtures of tool steel powders and iron powders, *Powder Metall.*, v.43, n.2, p. 157-162, 2000.
79. KRISHTAL, M. A. *Diffusion process in iron alloys*, Ketter Press, Jerusalem-Israel, 1970. Apud: Marsh, P.; Wood, J. V.; Moon, J. R.; Diffusion between high speed steel and iron, Powder Metallurgy, 2001 p.205-210.
80. RANGANATHAN, G.; RAJ, T. H.S.; RAM, P.V.M. Wear characterization of small PM rotors and oil pump bearing, *Tribol. Inter.*, v.37, p.1-9, 2004.
81. ZUM GARHR, K. H. *Microstructure and wear of materials*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands, 1987.
82. VARDAVOULIAS, M. The role of hard second phases in the mild oxidational wear mechanism of high-speed steel-bases materials, *Wear*, v.173, p.105-114, 1994.
83. HUTCHINGS, H. Mechanisms of wear in powder technology: a review, *Powder Techn.*, v.76, p.3-13, 1993.
84. STRAFFELINI, G.; MOLINARI, A. Effect of hardness on rolling-sliding damage mechanisms in PM alloys, *Powder Metall.* , v.44, p. 344-350, 2001.

85. METAL POWDER INDUSTRIES FEDERATION (MPFI Standard 4)  
Standard methods for determination of apparent density of free-flowing metal powders using the Hall apparatus, 1988
86. METAL POWDER INDUSTRIES FEDERATION (MPFI Standard 3)  
Standard methods for determination of flow rate of free-flowing metal powders using the Hall apparatus, 1988.
87. METAL POWDER INDUSTRIES FEDERATION (MPFI Standard 42).  
Standard methods for determination of density of compacted or sintered metal powder products, 1986.
88. METAL POWDER INDUSTRIES FEDERATION (MPFI Standard 43)  
Standard methods for determination of hardness of powder metallurgy products, 1991..
89. METAL POWDER INDUSTRIES FEDERATION (MPFI Standard 41)  
Standard methods for determination of transverse rupture strength of powder metallurgy materials, 1991.
90. CHAWLA, N.; DENG, X.; MARUCCI, M.; NARASIMHAN, K. S.; *Effecti of density on the microstructure and mechanical behavior of powder metallurgy Fe-Mo-Ni steels*, Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, 2003, Las Vegas-Nevada
91. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - (ASTM G99-95)  
Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus, 1995.
92. OLIVER, W. C., PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.*, v.7, p. 1564-83, 1992.
93. PANELLI, R.; AMBROZIO, F. F. A study of a new phenomenological compacting equation, *Powder Tech.*, v.4038, p. 1-7, 2000.
94. NEVES, M. D. M.; AMBROZIO FILHO, A.; PANELLI, R. *The behavior during compaction of a composite mixture of a high compressible powder and high-alloyed iron powder* –2002 World Congress on Powder Metallurgy - MPFI – Orlando, Florida, 2002.
95. ANDRÉS C. GARCIA, CABALLERO, F. G.; CAPDEVILA, C.; ÁLVAEZ, L.F. Application of dilatometric analysis to the study of solid-solid phase transformations in steels, *Mat. Charact.* v.48, p.101-111, 2002.
96. CANDELA, N.; QUESADA, A.; VELASCO, F.; TORRALBA, J.M. Study of sinterability of bronze and phosphorus steels, *Mater. Chem. Phy.*, v.67, p. 66-71, 2001.
97. YOUSEFFI, M.; MITCHEEL, S. C.; WRONSKI, A. S.; CIAS, A. Sintering, microstructure and mechanical properties of PM manganese-molybdenum steels. *Powder Met.*, v.43, n.4, p. 353-358, 2000.

98. CABALLERO, F. G.; CAPDEVILA, GARCIA DE ANDRÉS C. Kinetics and dilatometric behaviour of non-isothermal ferrite-to-austenite transformation, *Materials Science Technology*, v.17, p. 1114-8, 2001.
99. HWANG, K. S.; SHIAU, M. Y. Effects of nickel on the sintering behavior of Fe-Ni compacts made from composite and elemental powder, *Metall. and Mater. Trans. B*, 27B, p.203-211, 1996.
100. KOP, T. A.; Sietsma J.; Van der Zwaag, V. *Journal of Mat. Science*, 36, p.519-526, 2001.
101. GADGGED, V. L. *Tool Alloy Steels*, In: Modelling of kinetics and dilatometric behavior of non-isothermal pearlite-to-austenite transformations in an eutectoid steel, v.28, n.17, 1994.
102. SEMEL, F. J. *Processes determining the dimensional change of PM steels*, International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, May 13-17, New Orleans, Louisiana, 2001.
103. HONEYCOMBE, R. K.; *Steels – microstructures and properties*, London – England, Apud: Marsh, P.; Wood, J. V.; Moon, J. R.; Diffusion between high speed steel and iron, Powder Metallurgy, 2001 p.205-210, 1981.
104. BEISS, P.; DALGIC, M. Structure property relationships in porous sintered steels, *Mater. Chem. and Phys.* v. 67, p.37-42, 2001.
105. CHAWLA, N.; DENG, X.; Microstructure and mechanical behavior of porous sintered steels, *Mat. Sci and Eng.A*, v. 390, p. 98-112, 2005.