

ATENÇÃO

O ORIGINAL DESTE ÍTEM NÃO FORNECE CONDIÇÕES
PARA OBTER UMA CÓPIA DIGITALIZADA COM
MELHOR QUALIDADE



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES DE NBC E LIGAS A BASE DE FÓSFORO NA SINTERIZAÇÃO DO AÇO RÁPIDO M2

EDVAL GONÇALVES DE ARAÚJO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.**

**Orientador:
Dr. Francisco Ambrózio Filho**

**São Paulo
1993**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES DE NBC E LIGAS A BASE DE
FÓSFORO NA SINTERIZAÇÃO DO AÇO RÁPIDO M2**

EDVAL GONÇALVES DE ARAÚJO



**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.**

Orientador: Dr. Francisco Ambrózio Filho

**São Paulo
1993**

**Nas marés da vida, na tempestade da ação
Uma onda flutuante, uma lançadeira desenfreada,
Nascimento e túmulo, um mar eterno
Uma vida que tece e flui toda luminosa,
Assim, no tear sussurante do tempo,
É a minha mão que prepara a vestimenta da vida que a divindade veste!**

Fausto - Ato 1 *Goethe*

**A meus pais
Maria Rosa de Oliveira Araújo e
Otoniel Gonçalves de Araújo**

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Francisco Ambrózio Filho pela orientação e amizade

À Claudia Ribeiro pelo carinho

Ao aluno de iniciação científica Bruno Pessoa Ramos pelo inestimável apoio em todas etapas desta dissertação.

À Luzinete Pereira Barbosa pela amizade e colaboração durante a execução deste trabalho. Ao aluno Adriano Pescarmona e aos técnicos Vladimir Araujo de Sousa, Danilo Augusto de Almeida Filho e Márcia Ribeiro pelo auxílio na preparação e documentação das experiências.

Aos amigos da pós-graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica pela amizade em todos os momentos.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa do Dr. Spero Penha Morato, pelas facilidades oferecidas para a realização da parte experimental.

Ao Departamento de Metalurgia e de Materiais da Escola Politécnica da USP, em especial ao Dr. Paulo Sérgio Carvalho Pereira da Silva pelo apoio em microscopia eletrônica e ao Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pela discussão dos resultados.

Aos Drs. Aloísio Nelmo Klein e Pedro Bernardini do Laboratório de Materiais da Universidade de Santa Catarina pela infraestrutura gentilmente cedida.

Ao Laboratório de Materiais Magnéticos e Metalurgia do Pó do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, particularmente aos Engs. José Gabriel Vicente e Lúcio Salgado pelo auxílio nos ensaios.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pela bolsa de mestrado de acordo com o processo nº 133224/91-0 e bolsa de especialização - processo nº 460129/92.9 NM (projeto RHAE).

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP pelo suporte financeiro de acordo com o projeto nº 91/5216-0.

Processamento e Microestrutura de Aços Rápidos Sinterizados

EDVAL GONÇALVES DE ARAÚJO

RESUMO

O trabalho apresenta o desenvolvimento de pesquisas sobre a sinterização de aços rápidos, estudando-se especificamente o aço AISI M2.

Primeiramente, analisou-se a influência do aumento do teor de carbono adicionado ao aço rápido que, juntamente com a elevação da temperatura de sinterização, resultam em um aumento da quantidade de fase líquida do sistema, o que promove a densificação durante o estágio de rearranjo, e acelera o transporte de matéria durante a etapa de solução-reprecipitação, ocasionando um drástico crescimento do tamanho médio de grão e carbonetos.

A seguir foram propostos processamentos no sentido de aumentar a resistência ao desgaste do M2 por adição de altas porcentagens de carboneto de nióbio e, em outra linha de pesquisa, visou-se a diminuição da temperatura de sinterização, de 1240-1300°C para 1150°C, por adição de ligas a base de fósforo.

Os resultados obtidos mostram que a adição de carboneto de nióbio ao pó de aço rápido, por mistura simples, proporciona uma estrutura onde a matriz de aço é a fase contínua, sendo o NbC levado para os contornos de partícula pelo líquido, ficando sob a forma de aglomerados. Acima de 15% de NbC, este carboneto torna-se a fase contínua do sistema e forma um esqueleto rígido durante o aquecimento, impedindo a etapa de rearranjo e ocasionando altos níveis de porosidade no sinterizado.

O processamento do composto M2/NbC por mechanical alloying permite uma distribuição homogênea dos carbonetos na matriz e, como estes estão cravados nas partículas de aço, não são levados pelo fluxo de fase líquida, proporcionando um efetivo ancoramento dos contornos de grão. Esta técnica parece ser promissora para se restringir o aumento do tamanho dos constituintes microestruturais dos aços rápidos.

A adição de ligas a base de fósforo (Cu-P e Fe-P) ao aço rápido sinterizado a 1150°C possibilitou a obtenção de um produto de alta densidade, verificando-se também que a ação do Fe-P é mais eficiente que a do Cu-P para teores de fósforo inferiores a 1,4%. A microestrutura revela um grande aumento do tamanho de grão e carbonetos M_6C com o aumento do teor de fósforo, independente do tipo de adição. Contudo, há a formação de perlita nas ligas M2/Fe-P e ilhas de cobre nas ligas M2/Cu-P.

Os ensaios de densificação e as análises dilatométricas sugerem que o fósforo aumenta a cinética de sinterização por diminuição da temperatura da reação entre a matriz e os carbonetos M_6C .

Processing and Microstructure on High Speed Sintered Steels

EDVAL GONÇALVES DE ARAÚJO

ABSTRACT

This work presents the research on high speed steel sintering, specifically on the AISI M2 steel.

Initially, the effect of carbon content on the high speed steel was investigated. It was found that both, the addition of carbon and the increase in the sintering temperature increase the liquid phase amount and consequently the densification. The rearrangement stage and acceleration of the mass transfer during the solution-precipitation stage promote a drastic increase in the mean grain size and in the carbides size for high content of liquid phase.

Subsequently, alloys processing techniques were proposed to increase the abrasion resistance of AISI M2 steel, which was done by addition of a high percentage of niobium carbide. In order to decrease the sintering temperature from 1240-1300°C to 1150°C, phosphorus based alloys were added to the AISI M2 steel.

The results showed that when the addition of NbC to the high speed steel powder was made by blending, the carbides are carried by the liquid phase and being kept as agglomerates at the grain boundaries. Above 15%(wt) the carbide becomes continuous and it forms a rigid skeleton during heating. This makes the rearranging stage more difficult and the sintered steels show high porosity content.

The processing of M2/NbC by mechanical alloying results in a homogeneous carbide distribution in the matrix. The carbides are not carried away by the liquid phase since they are embedded in the steel particles. This promotes an effective pinning of the grain boundaries. This technique seemed promising for restricting the size increase of microstructural constituents of the high speed steels.

The addition of phosphorus based alloys (Cu-P and Fe-P) to the sintered high speed steel at 1150°C made possible a high density product. The effect of Fe-P is more efficient than that of Cu-P up to 1.4%(wt) phosphorus content. The grain size and carbides size (M_6C) were increased with the phosphorus content unregarded the type of addition. Pearlite was formed in the M2/Fe-P alloys and copper islands were formed in the M2/Cu-P alloys.

The densification tests and dilatometric analysis suggest that the addition of phosphorus increases the sintering kinetics by decreasing the temperature of the matrix-carbides (M_6C) reaction.

ÍNDICE

Dedicatória	i
Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Índice	v
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 - Estruturação da Dissertação	2
Capítulo 2 - Aços Rápidos	3
2.1 - Influência dos Elementos Químicos sobre as propriedades dos Aços Rápidos Convencionais	5
2.2 - Processamento dos Aços Rápidos	6
2.2.1 - Aço Rápido Convencional	6
2.2.2 - Aço Rápido por Metalurgia do Pó	7
2.3 - Tratamentos Térmicos	10
2.4 - Propriedades dos Aços Rápidos	11
Capítulo 3 - Aspectos Microestruturais dos Aços Rápidos	
3.1 - A matriz dos Aços Rápidos	14
3.2 - Os carbonetos nos Aços Rápidos	14
Capítulo 4 - Aspectos da Sinterização	
4.1 - Sinterização com Fase Líquida	20
4.2 - Variáveis da Sinterização com Fase Líquida	22
4.3 - Estágios da Sinterização	24
Capítulo 5 - Sinterização de Aços Rápidos	
5.1 - Mecanismo de Sinterização com Fase Líquida do aço M2	27
5.2 - Tecnologia de Aços Rápidos Sinterizados	28
5.3 - A adição de Partículas Cerâmicas aos Aços Rápidos	30
5.4 - Sinterização a Baixa Temperatura de Aços Rápidos	34
Capítulo 6 - Objetivos e Justificativas	37
Capítulo 7 - Materiais, Equipamentos e Métodos	
7.1 - Materiais	39
7.2 - Planejamento das Experiências	40

7.2.1 - Mistura dos Pós	40
7.2.2 - Compactação	40
7.2.3 - Sinterizações	40
7.2.4 - Análise	41
<i>Capítulo 8 - Resultados e Discussão</i>	
8.1 - Influência do Carbono nos Aços Rápidos	43
8.1.1 - Apresentação dos Resultados	43
8.1.2 - Discussão dos Resultados	43
8.2 - Influência da Adição de Carboneto de Nióbio	48
8.2.1 - Apresentação dos Resultados	48
8.2.2 - Discussão dos Resultados	53
8.3 - Influência da Adição de Cu-P e Fe-P	55
8.3.1 - Apresentação dos Resultados	56
8.3.2 - Discussão dos Resultados	59
<i>Capítulo 9 - Conclusões e Sugestões</i>	63
<i>Capítulo 10 - Bibliografia</i>	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema de processamento de aços rápidos	7
Figura 2	Sequência para laminação de aços rápidos	8
Figura 3	Sequência de tratamentos térmicos para aços rápidos comerciais	10
Figura 4	Comparação da resistência ao desgaste, dureza a quente e tenacidade entre os aços rápidos convencionais e aços rápidos produzidos por metalurgia do pó	13
Figura 5	Quantidades relativas de carbonetos no estado recozido e no estado temperado para determinadas temperaturas de têmpera	16
Figura 6	Varição da microdureza de alguns carbonetos puros com a temperatura.	18
Figura 7	Dureza relativa das fases encontradas nos aços rápidos	19
Figura 8	(A) Diagrama de fases para uma mistura de pós elementares A e B, mostrando a faixa de composições para que ocorra sinterização com fase líquida permanente e transiente. (B) Diagrama de fases para pós pré-ligados	21
Figura 9	(A) Representação esquemática do ângulo de contato, mostrando: (a) boa molhabilidade, (b) má molhabilidade e (c) relação entre o ângulo de contato e as energias interfaciais. (B) Efeito de valores extremos do ângulo de contato: (a) boa molhabilidade ocasiona forças de atração e (b) má molhabilidade ocasiona forças de repulsão.	23
Figura 10	Representação esquemática do ângulo diédrico: (a) relação entre as energias interfaciais de dois grãos com uma fase líquida parcialmente penetrante e (b) efeito do ângulo diédrico sobre a forma do líquido na interseção de três grãos	23
Figura 11	Aspectos dos diagramas de equilíbrio que afetam a densificação devido à relação de solubilidades (A) inchamento, (B) densificação, (C) possíveis evoluções da microestrutura devido às distintas relações de solubilidade.	24
Figura 12	Estágios envolvidos na sinterização com fase líquida, mostrando a superposição dessas etapas	25
Figura 13	Etapas da sinterização com fase líquida para (A) aditivo com baixo ponto de fusão e (B) sinterização supersólida	25
Figura 14	Esquema do mecanismo de sinterização do aço rápido M2	27
Figura 15	Densidade para diferentes frações granulométricas, pressão de compactação e temperaturas de sinterização (aço rápido M2)	29
Figura 16	Esquema do moinho attritor e a microestrutura resultante com o aumento do tempo de mechanical alloying	31
Figura 17	Perda de massa por desgaste abrasivo a seco do material compósito Fe-10%vol fase dura-0.6%P-0.9%C (Mechanically Alloyed) em função do tipo de fase dura	32
Figura 18	Efeito do Mechanical Alloying sobre a resistência ao desgaste abrasivo com uso de lubrificante na liga Fe-0.6%P-0.9%C-10%NbC	32

Figura 19	Resistência a tração, alongamento, módulo de elasticidade e dureza em função da quantidade de fase dura (NbC ou TiC) na matriz de Fe-0.6%P-0.9%C, após o processo de mechanical alloying.	33
Figura 20	Esquema dos vários estágios de densificação para o aço M3/II com adição de Cu-P	35
Figura 21	(A) Logaritmo da contração ($\Delta D/D_0$) versus o logaritmo do tempo para a liga M3/II-CuP. (B) Logaritmo da contração ($\Delta D/D_0$) versus logaritmo do tempo para a liga BT6-CuP	35
Figura 22	Fluxograma de Experiências	41
Figura 23	Efeito do teor de carbono adicionado sobre o tamanho de grão para o aço rápido M2 (1240°C/2h - vácuo).	44
Figura 24	Efeito do teor de carbono sobre a microestrutura. (A) 0.1%C, (B) 0.2%C, (C) 0.3%C, (D) 0.4%C (1240°C/2h - vácuo). Aumento 250x Ataque: Nital + Picral + HCl	44
Figura 25	Fração volumétrica de líquido em função da temperatura para o aço rápido M2.	45
Figura 26	Esquema mostrando a faixa de temperaturas de sinterização adequada para o aço M2.	45
Figura 27	Pseudobinário para o aço M2, mostrando as fases estáveis em função do teor de carbono e da temperatura.	46
Figura 28	Tamanho de grão em função da variação em relação a temperatura ótima de sinterização.	47
Figura 29	Porosidade em relação ao tempo de sinterização para o aço rápido M2.	48
Figura 30	Densidade versus %NbC para M2+ X%NbC (Mistura Simples - 1240 ou 1260°C/1h - vácuo)	49
Figura 31	Influência da fração em peso de NbC na microestrutura (A) M2+10%NbC -250x. (B)M2+30%NbC - 250x. (C) M2+10%NbC - MEV. (D) M2+30%NbC - MEV (Mistura Simples - 1260°C/1h/vácuo). Sem Ataque.	50
Figura 32	(A) M2+15%NbC MEV. Fase (A) NbC, Fase (B) M₆C e Fase (C) - fase rica em nióbio. (B) Detalhe mostrando as microporosidades associadas ao carboneto de nióbio (Mechanical Alloyed -1260°C/1h-vácuo).	51
Figura 33	Microscopia ótica da liga M2+15%NbC (Mechanical alloyed -1260°C / 1h, vácuo). Aumento 300x, Sem ataque.	52
Figura 34	Esquema do crescimento de grão em sinterização com fase líquida na presença de uma partícula de 3º fase inerte.	54
Figura 35	Densidade hidrostática em função do teor de fósforo adicionado via Cu-P ou Fe-P (mistura simples - 1150°C/2h -vácuo).	56
Figura 36	Efeito do teor de fósforo sobre a microestrutura do aço rápido M2. (A) 0.6%P (Cu-P), (B) 1.0%P (Cu-P), (C) 1.4%P (Cu-P), (D) 0.6%P (Fe-P), (E) 1.0%P (Fe-P) e (F) 1.4%P (Fe-P). (Mistura Simples - 1150°C / 2h, vácuo). Aumento 300x. Nital 2%.	57

- Figura 37** Microestrutura das ligas a base de fósforo. (A) M2/Cu-P (1.0%P) MEV, (B) Liga M2/Cu-P (1.0%P) mostrando ilhas de cobre. Aumento 300x, Nital 2%. (C) M2/Fe-P (1.0%P) MEV. (D) Detalhe da liga M2/Fe-P (1.0%P) MEV mostrando a estrutura perlítica e regiões ricas em fósforo. (Mistura Simples - 1150°C / 2h, vácuo) 58
- Figura 38** Ensaios dilatométricos da liga M2 pura e com adição de Cu-P. 60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Requisitos para a classificação de aços rápidos / ASTM A600-86	3
Tabela 2	Composições químicas de aços rápidos comerciais	4
Tabela 3	Composições químicas de aços rápidos obtidos por metalurgia do pó	4
Tabela 4	Composição química da matriz em função do tratamento térmico para o aço M2	11
Tabela 5	Composição química de matrizes de aços rápidos	15
Tabela 6	Composição química dos carbonetos presentes no aço rápido M2 comparados aos carbonetos puros	15
Tabela 7	Algumas propriedades de carbonetos em aços rápidos	17
Tabela 8	Composição química dos carbonetos presentes nos aços rápidos M2 ao nióbio	19
Tabela 9	Características físico-químicas das matérias-primas	39
Tabela 10	Composição química dos constituintes dos compósitos M2+NbC processados por mistura simples (MS) e mechanical alloying (MA)	52
Tabela 11	Composição química da matriz e dos carbonetos M₆C para as ligas M2-1%P (Cu-P) e M2-1%P (Fe-P).	59

1. INTRODUÇÃO

A metalurgia do pó dos aços rápidos vem ganhando importância crescente pela melhoria das propriedades mecânicas, economia de energia e diminuição dos custos de produção, por redução das perdas de processamento e do número de etapas até a obtenção do produto acabado [1]. Esta técnica possibilita ainda a produção de peças com a forma próxima a final (**near net shape**), além de novas ligas e compósitos [1,2,3].

Em termos de mercado, há um aumento de 6.5% ao ano na produção de pó de aço rápido, correspondendo a uma projeção de consumo equivalente a 125 milhões de dólares para o ano 2000, apenas para o mercado norte-americano [4]. No Brasil, a tecnologia e processamento de aços rápidos sinterizados são incipientes, estando a produção de peças em fase de pesquisa, com algumas empresas iniciando testes com pó importado. O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN/SP) possuem projetos tanto na área de produção de pó quanto para estudos de sinterização destes materiais.

A nível mundial, as pesquisas em desenvolvimento relacionadas a produção de peças semi-acabadas de aços rápidos, por sinterização com fase líquida, se dividem basicamente em duas linhas:

(1) **redução de custos** pela diminuição da temperatura de sinterização e substituição do processo de sinterização de vácuo para atmosfera gasosa, possibilitando a competição direta com alguns componentes de ferro produzidos por metalurgia do pó e sujeitos a elevado desgaste abrasivo, tendo como mercado alvo, dentre outras, as indústrias automobilística, de eletrodomésticos e de armamento.

(2) **aumento da resistência ao desgaste a quente** por adição de partículas cerâmicas aos aços rápidos, melhorando assim o desempenho das ferramentas de corte.

Dentro deste contexto, pretende-se apresentar alguns fatos sobre a sinterização de aços rápidos que permitam uma melhor compreensão dos princípios relacionados com as linhas de pesquisa citadas e suas possibilidades tecnológicas, servindo como um primeiro passo para o desenvolvimento de novos produtos. O objetivo básico é o estudo do processamento e a influência de adições de Carbono, Carboneto de Níobio, Cu-P e Fe-P sobre a microestrutura do aço rápido M2.

1. 1 - ESTRUTURAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

O trabalho inicia-se pela situação do leitor no contexto do tema, desenvolvido nos capítulos de 2 a 5:

Capítulo 2 - apresenta a definição e técnicas de processamento dos aços rápidos, bem como a influência dos elementos químicos, tratamentos térmicos e microestrutura sobre as propriedades deste material;

Capítulo 3 - explora aspectos microestruturais dos aços rápidos, com ênfase aos carbonetos, que serão a base do raciocínio empregado para o projeto de ligas a serem pesquisadas neste estudo;

Capítulo 4 - fornece dados sobre aspectos gerais da teoria de sinterização, conceituando principalmente a sinterização com presença de fase líquida;

Capítulo 5 - apresenta um trabalho de revisão sobre a sinterização de aços rápidos, relatando as principais linhas de pesquisa em desenvolvimento até o presente momento.

O **Capítulo 6** expõe os objetivos e justificativas para a formulação do tema "Processamento e Microestrutura de Aços Rápidos Sinterizados", procurando ressaltar os pontos básicos a serem considerados para o projeto de ligas.

A **parte experimental** é apresentada nos capítulos 7 e 8:

Capítulo 7 - descreve o planejamento dos experimentos e os materiais e métodos utilizados para a sua concretização;

Capítulo 8 - apresenta os resultados dos experimentos e sua discussão;

O trabalho é completado com os capítulos 9 e 10:

O **Capítulo 9** - relata as conclusões da dissertação e propõe uma estratégia para a continuidade do estudo.

No **Capítulo 10** - estão relacionadas as referências bibliográficas utilizadas no texto.

2. AÇOS RÁPIDOS

Os aços rápidos são assim designados face a capacidade que apresentam de usinar materiais em elevadas velocidades de corte. São ligas ferrosas complexas contendo carbono, cromo, vanádio, molibdênio e/ou tungstênio e, em alguns casos, substancial quantidade de cobalto. O carbono e os elementos de liga são balanceados num nível adequado de modo a resultar após tratamento térmico, elevada dureza, elevada resistência ao desgaste, elevada resistência ao amolecimento por calor e boa tenacidade para permitir a utilização efetiva em operações industriais de corte [5].

O desenvolvimento dos aços rápidos para corte resultou na definição de dois grupos de materiais: os aços rápidos standard, utilizados em quase todas as condições de corte, desde as leves até as mais severas, e um pequeno grupo denominado aços rápidos intermediários, com menores teores de elementos de liga, que são satisfatórios em condições de corte leve até moderado, a tabela 1 fornece os requisitos básicos desta classificação de acordo com a norma ASTM A600-86 [5].

	Standard	Intermediário
Conteúdo mínimo dos principais elementos	(% peso)	(% peso)
<i>Carbono</i>	0.65	0.70
<i>Cromo</i>	3.50	3.25
<i>Vanádio</i>	0.80	0.80
<i>Tungstênio + 1.8xMolibdênio</i>	11.75	6.50
Teor mínimo de elementos de liga baseado no "tungstênio equivalente(1)": $(1/3 \text{ Cr} + 6.2 \text{ V} + \text{W} + 1.8 \text{ Mo})$		
<i>Aços com menos de 5% de cobalto</i>	22.50	13.00
<i>Aços com mais de 5% de cobalto</i>	21.00	12.00
Requisitos de resposta a têmpera Capacidade de ser austenitizado, temperado e revenido a uma temperatura não inferior a 510�C, com obten�o de tamanho de grão Snyder-Graff mínimo de 8 e dureza igual ou superior a:	63 HRC	62 HRC

Tabela 1: Requisitos para a classifica o de Aços Rápidos /ASTM A600-86 [5]

As tabelas 2 e 3 apresentam as principais composi es químicas dos aços rápidos comerciais obtidos tanto pela técnica convencional (fusão, lingotamento e forjamento) quanto por metalurgia do p , respectivamente.

(1) Tungst nio Equivalente   uma forma de ponderar o teor de alguns elementos (no caso cromo, vanádio e molibdênio) em fun o do tungstênio, possibilitando inferir resultados a partir do ternário $W_{(eq)}/\text{Ferro}/\text{Carbono}$ [7].

AISI	ELEMENTOS QUÍMICOS (%)					
	C	Cr	W	Mo	V	Co
M2	0.85	4.00	6.00	5.00	2.00	—
M1	0.85	4.00	1.50	8.50	1.00	—
M3/II	1.00	4.00	6.00	5.00	3.00	—
M4	1.30	4.00	5.50	4.50	4.00	—
M7	1.00	4.00	1.75	8.75	2.00	—
M10	0.90	4.00	—	8.00	2.00	—
M35	0.80	4.00	6.50	5.00	2.00	5.0
M42	1.15	4.00	1.50	9.50	1.15	8.0
T1	0.75	4.00	18.00	0.70	1.00	—
T2	0.80	4.00	18.00	0.60	2.00	—
T4	0.75	4.00	18.00	0.70	1.00	5.00
T5	0.80	4.00	18.00	0.80	2.00	8.00
T6	0.80	4.50	20.00	0.70	1.80	12.00
T15	1.50	4.00	12.00	0.50	5.00	5.00
T42	1.30	4.00	12.50	0.50	5.00	5.00

Tabela 2 - Composições químicas de aços rápidos comerciais [4,6]

Aços Rápidos (a)	AISI	ELEMENTOS QUÍMICOS (%)						
		C	Cr	W	Mo	V	Co	S
ASP 23	M3	1.28	4.20	6.40	5.00	3.10	—	—
ASP 30	—	1.28	4.20	6.40	5.00	3.10	8.5	—
ASP 60	—	2.30	4.00	6.50	7.00	6.50	10.5	—
CPMRex M2HCHS	M2	1.00	4.15	6.40	5.00	2.00	—	0.27
CPMRex M3HCHS	M3	1.30	4.00	6.25	5.00	3.00	—	0.27
CPMRex M4	M4	1.35	4.25	5.75	4.50	4.00	—	0.06
CPMRex M4HS	M4	1.35	4.25	5.75	4.50	4.00	—	0.22
CPMRex M35HCHS	M35	1.00	4.15	6.00	5.00	2.00	5.0	0.27
CPMRex M42	M42	1.10	3.75	1.50	9.50	1.15	8.0	—
CPMRex 45	—	1.30	4.00	6.25	5.00	3.00	8.25	0.03
CPMRex 45HS	—	1.30	4.00	6.25	5.00	3.00	8.25	0.22
CPMRex 20	M62	1.30	4.00	6.25	10.50	2.00	—	—
CPMRex 25	M61	1.80	3.75	12.50	6.50	5.00	—	—
CPMRex T15	T15	1.55	3.75	12.25	—	5.00	5.0	0.06
CPMRex T15HS	T15	1.55	5.0	12.25	—	5.00	5.0	0.22
CPMRex 76	M48	1.50	4.0	10.0	5.25	3.10	9.00	0.06
CPMRex 76HS	M48	1.50	4.0	10.0	5.25	3.10	9.00	0.22
HAP 10	—	1.35	4.0	3.0	6.0	3.8	—	—
HAP 40	—	1.30	4.0	6.0	5.0	3.0	8.0	—
HAP 50	—	1.50	4.0	8.0	6.0	4.0	8.0	—
HAP 60	—	2.00	4.0	10.0	4.0	7.0	12.0	—
HAP 70	—	2.00	4.0	12.0	10.0	4.5	12.0	—

Tabela 3 - Composições químicas de aços rápidos obtidos por metalurgia do pó [6]

Nota-se que os elementos de liga têm praticamente as mesmas porcentagem nominais nos aços rápidos produzidos por metalurgia convencional [4,6] ou por metalurgia do pó [4], com excessão do teor de carbono e alguns elementos de liga, como por exemplo o vanádio, que estão presentes em maiores teores nos aços que se utilizam da última técnica.

2.1 - Influência dos Elementos Químicos sobre as Propriedades dos Aços Rápidos Convencionais

Os elementos químicos nos aços rápidos são divididos entre a matriz e os carbonetos, variando suas proporções de maneira complexa no decorrer do ciclo de produção, devendo estar balanceados de forma que, no final dos tratamentos térmicos, promovam uma microestrutura com o melhor compromisso de propriedades para determinada aplicação.

Pode-se resumir a influência dos principais elementos químicos que compõem os aços rápidos da seguinte forma:

O carbono, nos aços rápidos recozidos, está quase que totalmente sob a forma de carbonetos, durante a austenitização entra em solução sólida na matriz promovendo o endurecimento da martensita após têmpera, e precipita-se, no revenido, sob a forma de carbonetos secundários. O excesso de carbono causa um aumento da quantidade de austenita retida após o revenido [5,6], reduz a tenacidade e a forjabilidade, além de diminuir as temperaturas das linhas liquidus e solidus do aço, aumentando o risco de problemas de liquação na austenitização e trincas. Uma deficiência deste elemento implica numa diminuição da dureza, podendo até acarretar a formação de ferrita [5].

O aumento de vanádio e carbono devem ser simultâneos, visando o aumento da quantidade de carbonetos primários tipo VC, altamente estáveis e com baixa solubilidade na matriz, que restringem o crescimento de grão e elevam a resistência ao desgaste abrasivo. O teor de vanádio é limitado, na metalurgia convencional, ao máximo de 5% em peso, devido a formação de carbonetos com morfologias que diminuem a forjabilidade do aço. Este teor pode ser superado por obtenção de ligas através da metalurgia do pó [5].

O molibdênio e o tungstênio se encontram dissolvidos na matriz e precipitados na forma de carbonetos, principalmente do tipo M_6C , sendo responsáveis em grande parte pelo endurecimento secundário característico dos aços rápidos. Ambos os elementos promovem um aumento na resistência ao desgaste, na eficiência de corte e na estabilidade térmica, e são, guardados certos limites, intercambiáveis nos aços rápidos (1% Mo equivale a 1.6-2% W) [7].

Os aços rápidos ao molibdênio possuem temperaturas solidus inferiores àqueles ao tungstênio, o que implica em temperaturas mais baixas de reações e tratamentos térmicos, e, portanto, propriedades de dureza a quente e resistência ao revenido inferiores aos aços ricos em tungstênio [7]. A melhor relação de propriedades é alcançada pela mistura de ambos os elementos na composição final do aço na proporção atômica de 1:1 [5,7].

O cobalto é um elemento opcional que entra na composição apenas da matriz dos aços rápidos, elevando a temperatura solidus e permitindo uma dissolução de maior quantidade de carbonetos, aumentando assim a estabilidade térmica, a dureza secundária [7], possibilitando melhor desempenho da ferramenta em temperaturas de trabalho mais altas.

O cromo está presente na matriz dos aços rápidos em teores próximos a 4%, promovendo aumento na temperabilidade, elevando o pico de dureza secundária, pelo fato de retardar a precipitação e melhorar a distribuição dos carbonetos secundários [5,7].

O nióbio por promover uma elevação da temperatura de têmpera, reduz a solubilidade dos carbonetos durante este tratamento térmico, mas não desempenha uma das funções essenciais do vanádio que é a de formar carbonetos secundários, implicando na diminuição do potencial de endurecimento secundário dos aços rápidos que contém esse elemento [5].

Nos aços rápidos produzidos pela metalurgia convencional, o tamanho dos carbonetos cresce com o teor de nióbio, tornando prudente limitar este elemento em cerca de 3% (a partir deste teor a cristalização do NbC começa antes da ferrita e continua a crescer até a formação do eutético). A estrutura bruta de fundição nos aços rápidos com alto teor de nióbio se apresenta predominantemente sob a forma de eutético, o que leva a uma diminuição das propriedades de resistência ao desgaste e tenacidade [8]. A morfologia do eutético é função da velocidade de solidificação, podendo se apresentar desde o tipo escrita chinesa para baixas velocidades de solidificação até lamelar fina para maiores velocidades de solidificação [5,8].

2.2 - Processamento de Aços Rápidos

Os aços rápidos podem ser produzidos tanto pela metalurgia convencional, seguindo a rota de fusão, lingotamento, conformação mecânica, usinagem e tratamentos térmicos; quanto a partir da metalurgia do pó, onde as etapas do processamento são a compactação do pó, sinterização, usinagem (se necessário) e tratamentos térmicos.

A grande aplicação dos aços rápidos convencionais é como ferramentas de corte, tais como brocas, fresas, mandris, alargadores e "bites" de torno mecânico [9], já os aços rápidos produzidos por metalurgia do pó, são aplicados na produção de peças para resistir ao desgaste abrasivo a altas temperaturas, como insertos em assentos de válvula para motores de combustão interna [10,11], engrenagens [4], na fabricação de insertos reversíveis [4,6], ferramentas de corte de formas complexas, principalmente para operações de usinagem intermitentes [12], além de peças e matrizes para trabalho a frio [4].

Um esquema geral das formas de processamento de aços rápidos convencional e a partir da metalurgia do pó é apresentado na figura 1.

2.2.1 - Aço Rápido Convencional

Os aços rápidos convencionais possuem um grande intervalo de solidificação, o que acarreta características indesejáveis como segregação e coalescimento de carbonetos, principalmente em peças com grandes seções transversais. Para a obtenção de propriedades aceitáveis é necessário quebrar a estrutura bruta de fusão pelo uso de altas reduções de seção durante o trabalho a quente, mas este processamento tem um baixo rendimento e portanto altos custos.

Os aços ferramenta são normalmente produzidos em pequenos fornos elétricos a arco e refinados em AOD, a partir de matérias primas cuidadosamente selecionadas no que se refere a composição química. O lingote é então forjado e/ou laminado, atingindo um grau de redução por volta de 95%, mantendo um rigoroso controle em todas as etapas de conformação mecânica, visando assegurar a limpeza e homogeneidade do produto final [13]. A figura 2 ilustra uma possível sequência de laminação para aços rápidos [14].

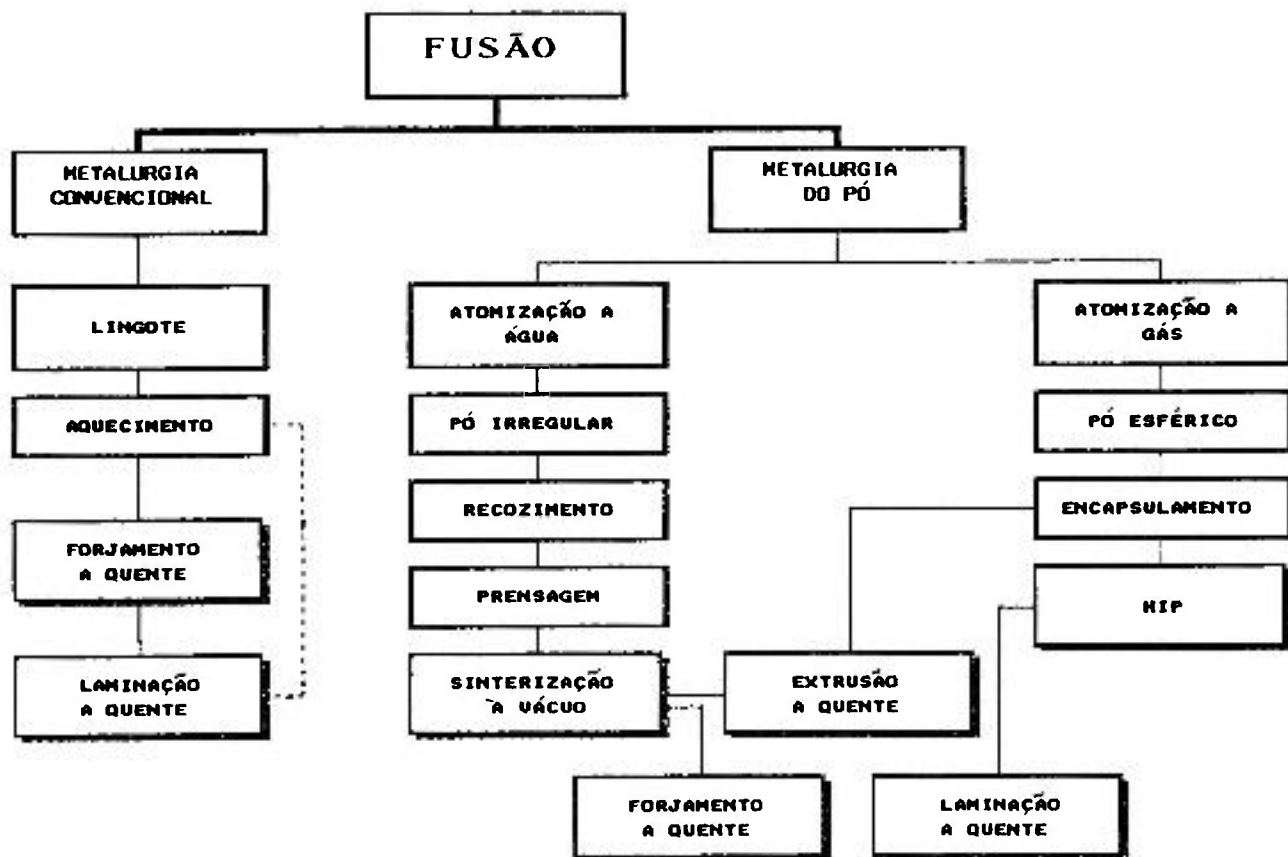


Figura 1 - Esquema: Processamentos de Aços Rápidos [4]

As práticas de produção, o estrito controle de qualidade, os altos custos dos elementos de liga e a grande quantidade de sucata gerada durante o processamento (rendimento de aproximadamente 50% [10]) contribuem para tornar os aços ferramenta materiais caros, sendo a insistência na qualidade justificada devido ao alto valor das ferramentas de formas complexas que são produzidas a partir das barras de aços ferramenta colocadas no mercado pelas usinas que processam aços especiais, tais ferramentas devem possuir alto desempenho e confiabilidade para que as operações de usinagem não sejam interrompidas por falha do material [13].

2.2.2 - Aço Rápido por Metalurgia do Pó

Os aços rápidos produzidos por metalurgia do pó, devido as altas taxas de extração de calor característica do processo de atomização, promovem, no que diz respeito a microestrutura do sinterizado, a eliminação da segregação e a dispersão uniforme de carbonetos finos, o que melhora a capacidade de corte e usinabilidade do material, aumenta a tenacidade e reduz a distorção nos tratamentos térmicos [1,10,12].

O processo de produção de pó de aço rápido, denominado de atomização, consiste na fusão de metais e ligas, que pode ser feita pelos métodos convencionais de metalurgia, sendo bastante utilizado o forno de indução e fusão à vácuo, quando se deseja alta pureza do

metal. O metal é vazado do cadinho de fusão para um reservatório tipo "tundish", que fornece o filete contínuo do metal, ou então é vazado diretamente do cadinho de fusão para o bocal de atomização. Este filete é desintegrado em pequenas gotas pela incidência de um fluido (gás ou água) emitido em alta velocidade por um bocal situado imediatamente abaixo do recipiente de vazamento. O metal atomizado é contido na câmara de atomização e coletado após a solidificação [15].



Figura 2 - Sequência para Laminação de Aços Rápidos [14]

O processamento de aços rápidos por metalurgia do pó, segue normalmente duas rotas, adicionalmente, podem ser realizadas etapas complementares como forjamento, extrusão ou laminação visando maiores densificação e propriedades, conforme mostrado na figura 1:

- (i) Compactação isostática a quente ou extrusão do pó atomizado a gás.
- (ii) Compactação a frio e sinterização à vácuo do pó de aço rápido atomizado a água e recozido.

A diferença básica entre os processos é que a atomização a gás produz partículas esféricas, enquanto que a atomização a água, devido a sua maior capacidade de extração de calor, tende a produzir partículas de formatos mais irregulares [15].

Os pós atomizados a gás, por não possuírem boa compactabilidade, devem ser encapsulados antes de serem densificados seja por compactação isostática a quente ou extrusão [15]. A compactação isostática a quente é a técnica mais comum, e se utiliza da pressão e temperatura simultaneamente para obter a densificação total do material. A pressão tem importante participação na densificação, principalmente no início do processo quando a densidade é baixa, causando deformação plástica e fluência. A temperatura age no sentido de aumentar a difusão, especialmente quando a densidade está próxima da teórica, bem como intensifica o papel da pressão por diminuir a resistência a deformação do material. O produto da compactação isostática a quente são tarugos (p.ex. 1,70 m de altura e ~ 40 cm de diâmetro) que seguem as operações de transformação mecânica análogas ao processo convencional [12].

As partículas irregulares podem ser prensadas a frio resultando compactados com resistência mecânica a verde suficiente para serem manuseados e processados diretamente. A sinterização com fase líquida é o processo mais utilizado, sendo a etapa crítica na produção de componentes de aço rápido na forma próxima a final, necessitando de fornos com distribuição uniforme de temperatura devido a estreita faixa de sinterização ($\pm 3^\circ\text{C}$ para o aço rápido M2), para a obtenção de peças com propriedades otimizadas [10,16,17].

A sinterização do compactado, é feita sob vácuo (10^{-4} a 10^{-6} mmHg) ou em atmosfera redutora (hidrogênio [4], hidrogênio-nitrogênio [10]). De acordo com a composição química a temperatura de sinterização varia de 1230°C a 1340°C [17], e o tempo, para dada temperatura, desde 10 minutos a algumas horas [18].

Na temperatura ótima de sinterização a densificação é obtida em tempos razoáveis, mantendo os constituintes microestruturais com uma distribuição uniforme e fina; a alguns graus abaixo desta temperatura não são conseguidos níveis de densidade superiores a 90% da densidade teórica, mesmo para longos períodos de sinterização; pouco acima da temperatura ótima ou para tempos relativamente longos nesta temperatura, ocorre um crescimento excessivo de grão bem como coalescimento de carbonetos, indo estes para os contornos de grão [16,19].

Na produção de componentes estruturais é essencial a obtenção do máximo de densificação, pois porosidades entre 1 e 3% em volume reduzem a tenacidade, em termos de resistência a ruptura transversal (RRT), em mais de 10% e 25%, respectivamente. O excesso de temperatura ou tempo de sinterização também causam uma queda entre 10 e 25% na tenacidade, dependendo do superaquecimento [18].

Em contraposição as melhores propriedades dos aços rápidos sinterizados há aspectos decorrentes da técnica de metalurgia do pó que limitam sua aplicação para a produção de peças semi-acabadas, tais como: **custo do ferramental** empregado para a execução da matriz de compactação, o que implica necessariamente em alta seriação e a **capacidade das prensas para compactação**, que impõe limites ao tamanho máximo do produto.

2.3 - Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos são essenciais para a maximização das propriedades dos aços rápidos, sendo que os produtos fabricados pela metalurgia do pó se utilizam dos mesmos tratamentos térmicos que aqueles produzidos pela metalurgia convencional, contudo, os primeiros respondem de forma mais rápida e homogênea, havendo pequenas variações de temperatura, devido a maior uniformidade microestrutural e carbonetos mais finos [1].

O esquema mostrado na figura 3 ilustra a sequência de tratamentos térmicos realizados nos aços rápidos comerciais [7]. As propriedades resultantes, após tratamentos térmicos, dependem das características da matriz e do tipo, quantidade e distribuição dos carbonetos.

A primeira etapa do tratamento térmico é o recozimento, que visa proporcionar o alívio de tensões e promover condições adequadas a operações de usinagem. Após o recozimento a estrutura é composta de uma matriz ferrítica com carbonetos distribuídos homogeneamente, devendo os carbonetos secundários estar tão finos quanto possível [4,7].

A austenitização visa uma homogeneização química a fim de minimizar os efeitos da segregação bem como colocar em solução sólida na austenita uma grande quantidade de elementos de liga que, no resfriamento, precipitarão como carbonetos secundários [5,7].

Após a austenitização, segue-se o processo de têmpera onde o aço é resfriado ao ar, em óleo ou em banho de sal. No último caso é comum interromper-se a têmpera num banho intermediário a 500-560°C, para equalizar a temperatura em toda a peça, diminuindo assim os problemas devido a baixa condutividade do material evitando trincas ou distorções. Após esta estabilização o resfriamento pode continuar ao ar ou em água [4,5,7].

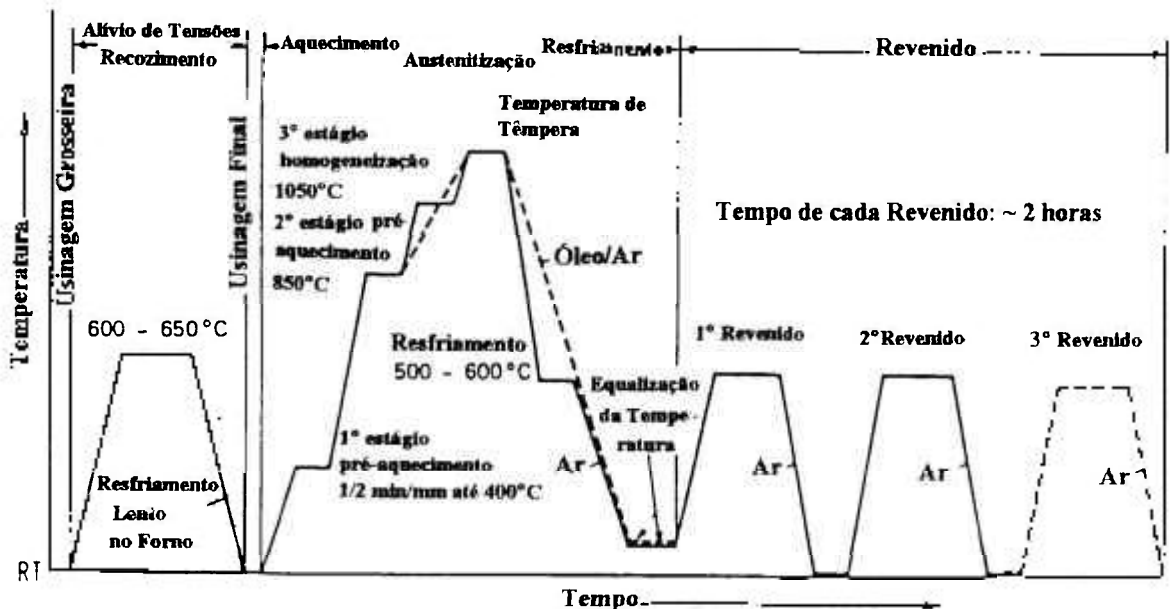


Figura 3 - Sequência de Tratamentos Térmicos para Aços Rápidos Comerciais [7].

Na condição temperado, cerca de metade dos elementos de liga permanecem em solução sólida na matriz dos aços rápidos, enquanto que após o recozimento apenas alguns por cento dos elementos de liga ficam na matriz (tabela 4) [20]. A estrutura do aço rápido consta de aproximadamente 15% de carbonetos em uma matriz de martensita primária com cerca de 20% de austenita retida, devendo ser submetida ao revenido, que tem o propósito de amolecer a martensita, promover o endurecimento secundário e desestabilizar a austenita retida, transformando-a em martensita no resfriamento.

Tratamento Térmico	Composição Química (%)					
	C	Cr	W	Mo	V	Fe
Temperado	0.5	3.5	3.5	3	1	88
Recozido	0	2.8	0.5	0.5	0.2	95

Tabela 4 - Composição química da matriz em função do tratamento térmico para o aço M2 [20].

No revenido, a sequência de reações se inicia com a precipitação dos carbonetos situada nos contornos de grão e nos contornos da martensita, que ocorre a cerca de 500°C. A 550°C ocorre uma precipitação de finos carbonetos contendo V, Mo e W fora da martensita, sendo esta precipitação a razão para o aumento da dureza durante o revenimento. A temperaturas de revenido acima de 600°C até cerca de 750°C ocorrem muitas reações com os carbonetos, havendo a precipitação e posterior crescimento dos carbonetos secundários MC, M₆C e M₂₃C₆ [4,5,7]. Após o primeiro revenimento, o material ainda possui acima de 20% de martensita não-revenida sendo necessário um segundo e, por vezes, um terceiro revenimento, para possibilitar o alívio de tensões e a obtenção de altas quantidades de martensita revenida na estrutura [7].

2.4 - Propriedades dos Aços Rápidos

As propriedades básicas a serem consideradas no estudo dos aços-ferramenta, especialmente no que se refere a aplicação como ferramentas de corte, podem ser divididas em dois grupos [13]:

- (1) as que influenciam no processo de fabricação de componentes como usinabilidade, soldabilidade, e durante os tratamentos térmicos, deve-se também atentar para a temperabilidade, grau de distorção, tendência a trincamento e descarbonetação.
- (2) as que influenciam no desempenho do produto em serviço, determinadas pela resistência ao desgaste, tenacidade e dureza a quente, bem como a correlação com a microestrutura desses aços. Estas serão discutidas com maiores detalhes a seguir:

(a) A resistência ao desgaste nos aços-ferramenta é geralmente função do tipo, quantidade e forma dos carbonetos primários [13], mas sempre deve ser considerados o(s) mecanismo(s) de desgaste atuante(s) no sistema, para tanto faz-se necessário conhecer a

tribologia associada ao componente [5,21]. Por exemplo, no caso de ferramentas de corte o principal mecanismo é o desgaste abrasivo, onde interage um complexo conjunto de fatores constituído por [21]:

Características de Projeto: transmissão de carga, tipo de movimento, forma das partes estruturais, grau de lubrificação, temperatura e meio ambiente.

Condições de Operação: área de contato, pressão de contato, condições superficiais das partes estruturais, grau de lubrificação, temperatura e meio ambiente.

Tipo de Abrasivo: dureza, forma, tamanho, ductilidade e resistência ao desgaste.

Características do Material: composição da liga, microestrutura da liga, e tratamentos superficiais.

Assim ferramentas de mesma forma e dureza podem ter padrões de resistência ao desgaste distintos devido diferentes composições, ao mecanismo de desgaste atuante e aos tratamentos térmicos utilizados [13,21].

(b) A dureza a quente, ou seja a capacidade dos aços ferramenta resistirem ao amolecimento a elevadas temperaturas, mantendo a capacidade de corte, está ligada ao fato destes tipos de aços apresentarem endurecimento secundário e a presença de grandes quantidades de carbonetos estáveis em sua microestrutura. As informações sobre esta característica são obtidas através das curvas de dureza em função da temperatura de revenido, ou por curvas de dureza versus temperatura [13].

(c) A tenacidade dos aços-ferramentas é determinada pelas características da matriz, tamanho e a distribuição dos carbonetos primários. A baixa tenacidade implica na formação de microcrateras na superfície de corte, o que prejudica a capacidade de corte e diminui a vida útil de ferramentas [13].

As ferramentas produzidas por metalurgia do pó possuem uma maior dureza a quente e resistência ao desgaste em comparação àquelas produzidas pela técnica convencional, devido às primeiras terem maiores teores de elementos ligas formadores de carbonetos [4,12,13]. A figura 4 apresenta a resistência ao desgaste, dureza a quente e tenacidade relativas de diversos tipos de aços rápidos convencionais e fabricados a partir de metalurgia do pó [4].

Nota-se que a resistência ao desgaste e a dureza a quente são idênticos para os aços com mesma composição, independente da técnica de produção, contudo estas propriedades geralmente aumentam com a elevação dos teores de elementos de liga. Já os aços produzidos por metalurgia do pó são notadamente mais tenazes que os convencionais correspondentes, devido a microestrutura ser mais fina e homogênea.

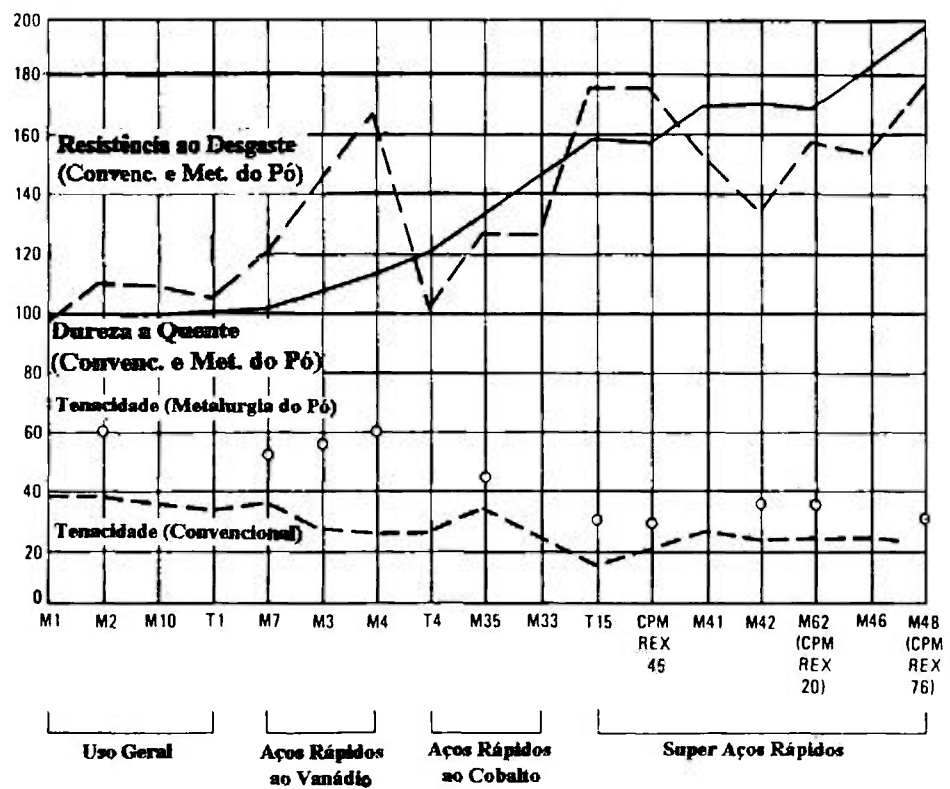


Figura 4 - Comparação da resistência ao desgaste, dureza a quente e tenacidade entre aços rápidos convencionais e aços rápidos produzidos por metalurgia do pó [4].

3.0 - ASPECTOS MICROESTRUTURAIS DOS AÇOS RÁPIDOS

A microestrutura dos aços rápidos após tratamentos térmicos caracteriza-se pela presença de 7 a 13% em volume de carbonetos complexos do tipo MC e M_6C [7], onde M representa os constituintes metálicos, que têm a função de promover a proteção da matriz contra o desgaste abrasivo e fixar o contorno de grão austenítico, impedindo o crescimento de grão durante os tratamentos térmicos.

A matriz de martensita revenida, reforçada por uma dispersão extremamente fina de carbonetos, resiste às deformações plásticas e retém as partículas resistentes ao desgaste, apesar das altas temperaturas e tensões de cisalhamento típicas das operações de usinagem.

3.1 - A matriz dos aços rápidos

Diversos autores verificaram que, para vários aços rápidos a composição química da matriz martensítica independe, dentro de uma certa faixa, do volume de carbonetos presentes. A tabela 5 fornece a composição das matrizes de alguns aços rápidos, sendo que os teores de elementos de liga variam entre 0.4 a 0.6% de carbono, 3.9 a 5.1% de cromo, 0.9 a 1.9% de vanádio, 7.3 a 8.6% de tungstênio (para aços a base de tungstênio) e 5.0 a 6.7% para a soma dos teores de tungstênio e molibdênio (nos aços ao molibdênio) [5,22,23].

A partir dessas constatações, Kaiser e Cohen formularam o conceito de aço-matriz ("matrix steel"), ou seja, aços com composições idênticas às matrizes de aços rápidos temperados. Obteve-se aços com a mesma resistência mecânica dos aços rápidos correspondentes associadas a ductilidade e tenacidade muito superior, que se aproximam a dos aços de ultra-alta resistência [5].

A consequência desta teoria foi o desenvolvimento de um método para projeto de ligas, onde os elementos formadores de carbonetos (principalmente o vanádio e o nióbio, que formam os carbonetos tipo MC) e carbono são adicionados em quantidades estequiométricas ao aço com a composição da matriz de um dado aço rápido.

A utilização da técnica de projeto de ligas via o conceito de aço-matriz é limitada devido ao grande tamanho dos carbonetos formados na solidificação (principalmente NbC e VC) que reduz as propriedades mecânicas do material, assim, os máximos teores de nióbio e vanádio ficam restritos a 3% e 5%, respectivamente. [5,8,23].

3.2 - Os Carbonetos nos Aços Rápidos

Nos aços rápidos os carbonetos podem ser divididos em primários, aqueles que se precipitam a partir do líquido durante a solidificação e carbonetos secundários, que se precipitam a partir da matriz austenítica ou martensítica por reações no estado sólido que ocorrem durante o recozimento [7] ou no aquecimento devido ao trabalho a quente [8].

O tipo e quantidades relativas de carbonetos que se formam nos aços rápidos, são dependentes da composição do aço e tratamentos térmicos. Vanádio, titânio e nióbio, quando em suficientes concentrações, geralmente formam carbonetos do tipo MC, com estrutura cúbica de face centrada. O carboneto M_6C é constituído principalmente por Mo, W e Fe e possui uma estrutura cúbica de face centrada complexa e sua composição varia no

intervalo $Fe_4(W,Mo)_2C - Fe_3(W,Mo)_3C$, onde o cromo e vanádio entram como substitutos do ferro.

Aço	Composição Química						
	C	Fe	W	Mo	Cr	V	Co
T1	0.5	85.3	8.6	0.2	4.4	1.0	---
T2	0.5	85.3	8.0	0.2	4.4	1.7	---
T4	0.4	79.5	8.3	0.5	4.7	1.1	5.6
T15	0.4	81.2	7.3	0.2	5.1	1.4	4.3
M1	0.6	89.1	0.9	4.7	3.9	0.9	---
M2	0.5	89.0	2.0	3.0	4.6	1.0	---
M4	0.5	86.1	3.5	3.2	4.7	1.9	---

Tabela 5 - Composição química de matrizes de aços rápidos [22].

Outro carboneto que pode estar presente nos aços rápidos é o tipo M_2C , sendo um carboneto hexagonal, metaestável, tendendo a se decompor em uma mistura de carbonetos MC e M_6C nos tratamentos térmicos [5,7]. Finalmente, o carboneto $M_{23}C_6$ é estável somente no estado recozido, estando totalmente em solução a temperaturas da ordem de $1100^\circ C$ [8].

Os carbonetos MC , M_2C e M_6C que ocorrem nos aços rápidos não correspondem aos carbonetos puros VC , Mo_2C e Fe_4W_2C ; contendo vários elementos de liga em solução sólida [20]. Uma comparação dos carbonetos puros com aqueles existentes nos aços rápidos (tabela 6) fornece a indicação da solubilidade dos elementos de liga nos carbonetos.

Tipo de Carboneto	Composição Química (%)						
	C	Cr	W	Mo	V	Fe	$\Sigma(Mo+W+V)$
VC	19	---	---	---	81	---	81
MC	14	4	21	12	45	4	78
Mo_2C	6	---	---	94	---	---	94
M_2C	6	8	40	28	12	6	80
Fe_4W_2C	2	---	61	---	---	37	61
M_6C	2	4	35	20	3	36	58

Tabela 6 - Composição química dos carbonetos presentes no aço rápido M2 comparados aos carbonetos puros [20].

A figura 5 mostra as quantidades relativas de carbonetos nos principais tipos de aços rápidos nos estados recozido e temperado. De modo geral o aço rápido recozido possui cerca de 25 a 30% de carbonetos em volume, dos quais dois terços se dissolvem durante o processo de austenitização, restando de 7 a 13% de carbonetos em volume após tratamentos térmicos, quando o material está pronto para uso [7].

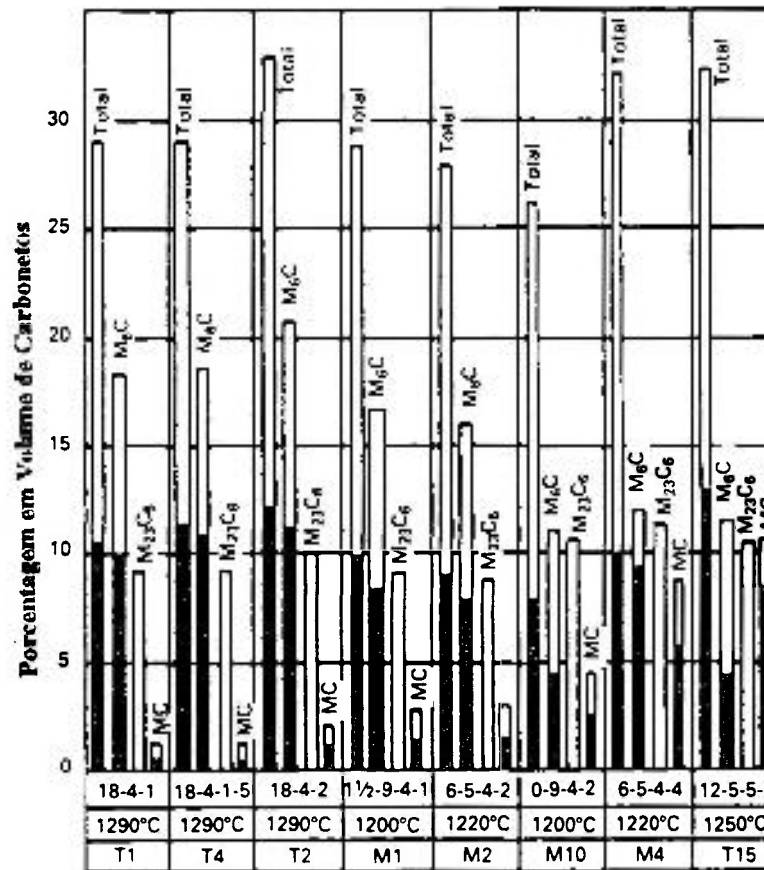


Figura 5 - Quantidades relativas de carbonetos no estado recozido (barras brancas) e no estado temperado (barras escuras), para as temperaturas de têmpera indicadas [7].

3.3. - O Carboneto de Nióbio nos Aços Rápidos

A possibilidade de uso de nióbio nos aços rápidos é justificada pelas propriedades conhecidas do carboneto de nióbio, ilustradas na tabela 7 [8]. Comparativamente aos carbonetos usualmente presentes nos aços rápidos convencionais, o carboneto de nióbio é o que possui a maior dureza, mantendo-a elevada a altas temperatura, como mostrado na figura 6 [24].

Os carbonetos tipo MC são a fase mais dura, como mostrado na figura 7, portanto com maior resistência ao desgaste abrasivo [20]; sendo que nos aços convencionais os carbonetos M₆C, de menor dureza, são formados em maior quantidade na solidificação, conforme figura 5.

Propriedade	MC ^[1] rico em Nb	MC ^[2] rico em V	M ₂ C ^[3]	M ₆ C ^[4]
Ponto de Fusão (°C) ^[5]	3600	2800
Microdureza (DPH)	2200 a 2400	1800 a 2200	1700 a 1900	1400 a 1600
Energia livre de formação ^[6] (kJ/mol de carbono a 1500 K)	-118	-65	-41	-18
Solubilidade na austenita ^[7] (% peso a 1500 K)	0.4	2.4	5.2	8.5
Formação do eutético (°C)	1450 ^[5]	1350 ^[5]	1225 [M7] ^[8] 1242 [M2] ^[8]	1295 [T1] ^[8]
<p>[1-4] carbonetos em: [1] aço rápido ligado ao Nb; [2] aço rápido ligado ao V; [3] aço rápido ao Mo [4] aço rápido ao W</p> <p>[5] dados para NbC e VC puros</p> <p>[6] calculado para carbonetos em um aço ao Mo ligado ao Nb e aço M2</p> <p>[7] dados para NbC, VC, Mo₂C e WC</p> <p>[8] dados de DTA para os aços representados</p>				

Tabela 7 - Algumas propriedades de carbonetos em aços rápidos [8].

Assim, visando aumentar a fração de carbonetos tipo MC e substituir alguns elementos de liga dos aços rápidos como o vanádio, tungstênio e molibdênio por nióbio, foram realizados diversos estudos [5,8,9,22] cujos resultados tornaram claro que:

(1) a solubilidade do nióbio na austenita dos aços rápidos convencionais é praticamente nula, o que explica o baixo potencial de endurecimento secundário dos aços rápidos ao nióbio [5]. Nos carbonetos do tipo M₆C a solubilidade de nióbio também é muito reduzida, apenas de 1 a 3% e, portanto, não é um substituto equivalente ao tungstênio ou molibdênio [5,20].

(2) no que se refere a possibilidade de substituição total ou parcial do vanádio por nióbio especificamente no aço M2 (a tabela 8 ilustra a composição química dos carbonetos resultantes), conclui-se, a partir das tabelas 6 e 8, que o VC é capaz de solubilizar de 30 a 35% de W e Mo; já o carboneto de nióbio pode solubilizar de 3 a 9% de W e Mo.

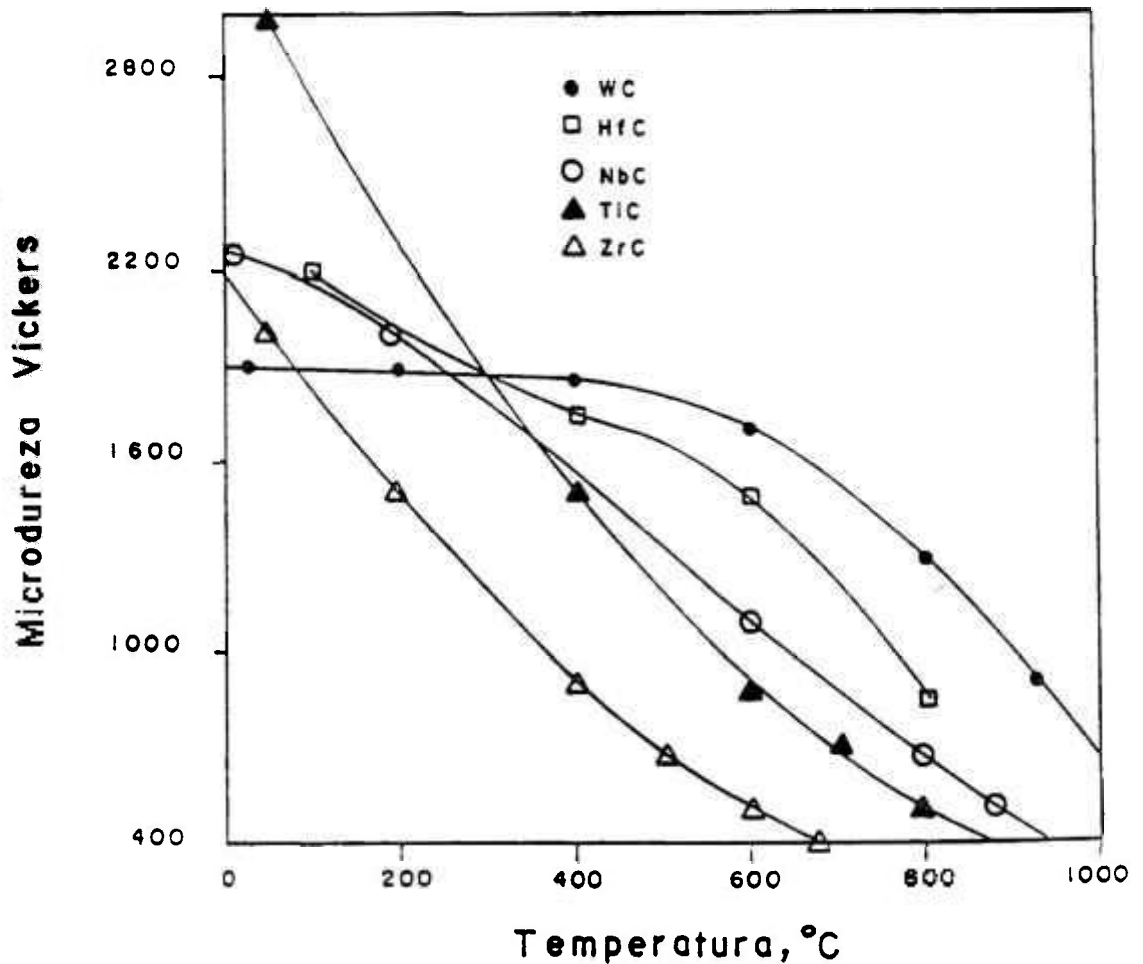


Figura 6 - Variação da microdureza de alguns carbonetos puros com a temperatura [24].

O NbC que se forma nos aços rápidos é um carboneto de alta pureza, podendo ser considerado quase que inerte, ou seja não se dissolve a níveis significativos na matriz nem nos carbonetos M_6C , e apenas não pode ser adicionado em altas porcentagens, aumentando assim a resistência ao desgaste, devido a problemas quanto a sua morfologia após solidificação (formação de estrutura eutética que diminui as propriedades mecânicas, especialmente a tenacidade). Esta limitação não se aplica quando se utiliza técnica de metalurgia do pó, podendo ser alcançado o potencial máximo de utilização do nióbio nos aços rápidos [8].

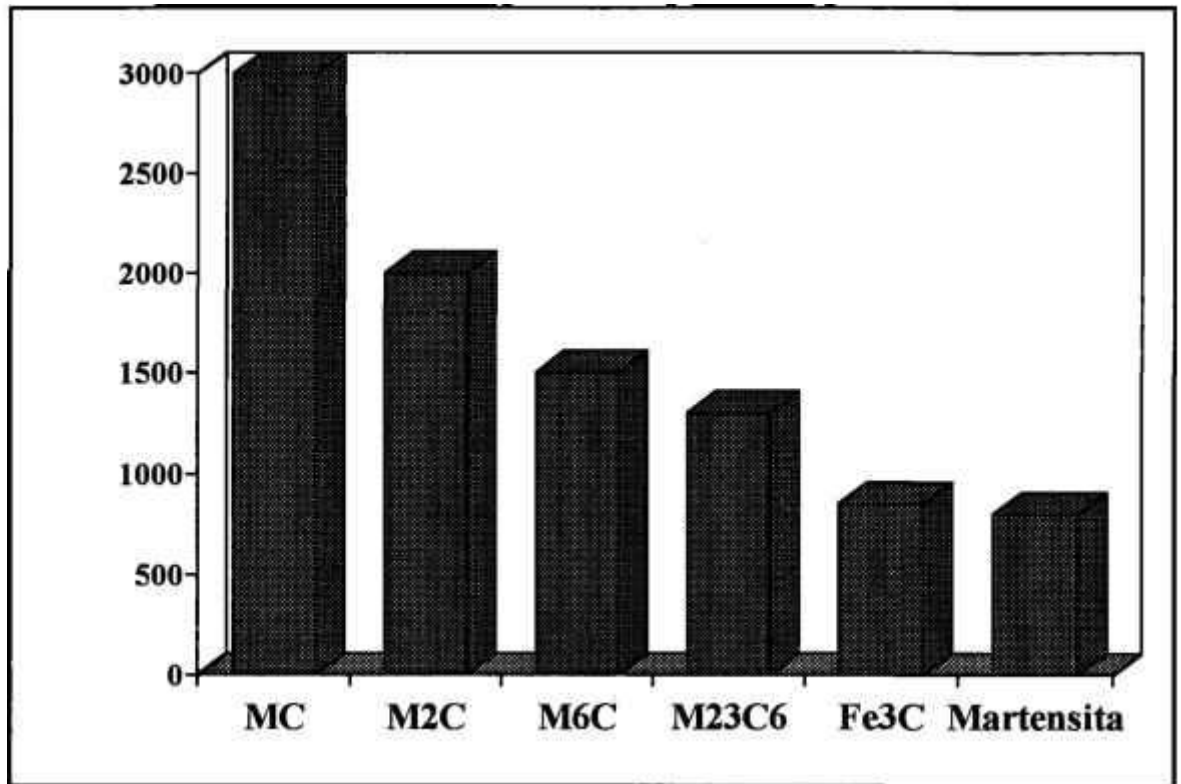


Figura 7 - Dureza relativa das fases encontradas nos aços rápidos [20].

Composição do Aço (%)	Tipo de Carboneto	Composição Química (%)					
		C	Nb	W	Mo	Cr	Fe
---	NbC	12.0	88	---	---	---	---
M2-0V-2Nb	MC	11.5	77	5	4	0.5	2
M2-0V-2Nb	M ₆ C	2.0	3	31	26	4	34
M2-0V-6Nb	MC	11.5	83	2	1	0.5	2
M2-0V-6Nb	M ₆ C	2.0	1	35	25	4	33

Tabela 8 - Composição química dos carbonetos presentes nos aços rápidos M2 ao nióbio [20].

□

4. ASPECTOS DA SINTERIZAÇÃO

O fenômeno denominado sinterização ocorre quando um agregado de pós é aquecido a uma temperatura absoluta superior a metade do seu ponto de fusão, havendo formação de ligações entre as partículas por mecanismos de difusão. Os potenciais termodinâmicos envolvidos na sinterização, na ausência de pressão (ou tensão) externa, são o gradiente de concentração entre as fases presentes no sistema e a diminuição de energia livre por redução de superfície [25]:

Quantitativamente o potencial termodinâmico devido a redução de superfície específica pode ser descrito como:

$$\Delta G_s = \gamma \cdot (dA/dV)$$

onde γ é energia de superfície específica e dA é a diminuição de área superficial associada a variação de volume dV [25,26].

Este potencial pode permitir a redução da porosidade apenas se os processos de transporte de massa estiverem disponíveis, de acordo com a seguinte equação:

$$I = F(T) \cdot \gamma \cdot (dA/dV)$$

onde I designa o fluxo de massa, $F(T)$ é um coeficiente de transporte dependente da temperatura [25,26].

Pode-se concluir que o potencial termodinâmico para redução de superfície é inversamente proporcional ao tamanho de partícula do pó, assim, uma das maneiras para se aumentar o grau de densificação por sinterização é por diminuição do tamanho de partículas do pó. Uma outra forma para se intensificar a densificação é pelo aumento de $F(T)$, por simples aumento da temperatura de sinterização ou através do aumento da difusividade pelo contorno de grão por ação de ativadores ou a introdução de fase líquida entre as partículas de pó.

4.1 - Sinterização com Fase Líquida

Na sinterização com fase líquida há, em alguma etapa do ciclo térmico, a coexistência do material particulado sólido e uma fase líquida obtida, no caso de mistura de pós elementares, por fusão de um dos componentes do sistema ou formação de um eutético, e em pós pré-ligados a fase líquida ocorre quando o aquecimento se dá a temperaturas entre as linhas liquidus e solidus.

A utilização da fase líquida como mecanismo de densificação e homogeneização, além de promover microestruturas que oferecem boas propriedades físicas e mecânicas, são realizadas em menores temperaturas e tempos em relação a sinterização no estado sólido, devido a maior velocidade de difusão atômica no líquido que no sólido. A densificação do compactado é aumentada pela ação das forças de atração devido ao fenômeno de capilaridade, além disso o líquido também reduz o atrito entre as partículas sólidas, ajudando no seu rearranjo e permitindo um empacotamento mais eficiente [26].

A figura 8A representa esquematicamente um sistema típico onde ocorre a sinterização com fase líquida. A mistura de componentes A e B é aquecida e ocorre a interdifusão dos elementos. Em condições ideais A se dissolve em B formando a fase α , mas pouco ou nenhum A é dissolvido em B. Quando a composição na área de interdifusão alcança a linha solidus ocorre a fusão local e a fase líquida formada dissolve rapidamente mais B até alcançar a composição de equilíbrio c_l e a fase sólida de composição c_β começa a se precipitar. Eventualmente a condição de equilíbrio de líquido com composição c_l e a solução sólida β de concentração c_β é obtida e mantida durante a sinterização [25].

Basicamente, o tempo de permanência da fase líquida está associado à composição média da liga (c_0). Na figura 8A verifica-se que para a temperatura de sinterização T_s a fase líquida estará sempre presente (fase líquida permanente), se c_0 estiver no campo L + β e, a fase líquida extingue-se no meio do processo de sinterização devido a homogeneização por difusão, se c_0 estiver no campo onde apenas a fase β é estável [25,26,28].

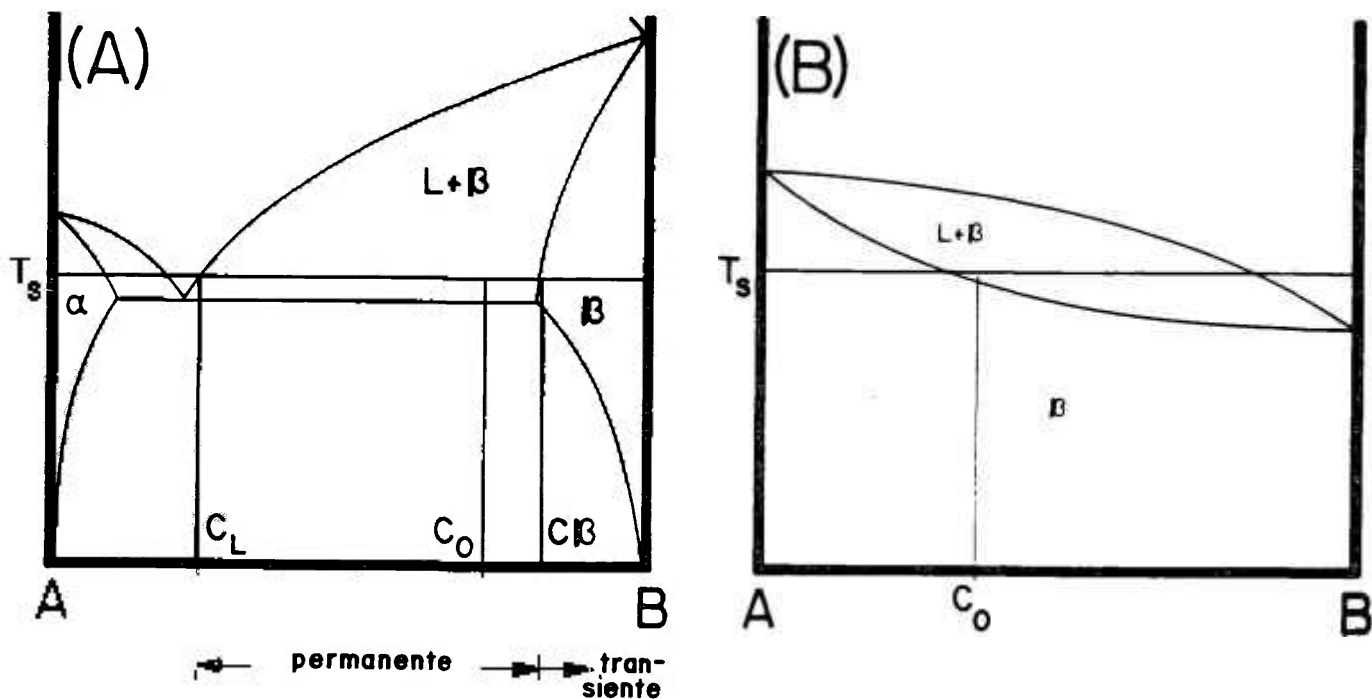


Figura 8 - (A) Diagrama de fases para uma mistura de pós elementares A e B, mostrando a faixa de composições para que ocorra a sinterização com fase líquida permanente e transiente. (B) Diagrama de fases para pós pré-ligados. [25]

Um caso especial de sinterização com presença de fase líquida é a sinterização supersólida ilustrada na figura 8B. Um pó pré-ligado homogêneo com composição c_0 é aquecido até a temperatura de sinterização T_s , levemente superior a temperatura sólidos para esta composição. Portanto, uma pequena quantidade de fase líquida é formada, facilitando o processos de rearranjo das partículas sólidas e de difusão [25,26,28].

A figura 8B evidencia que pequenas variações na temperatura de sinterização irá produzir um dramático efeito na quantidade de líquido formado e, conseqüentemente, na microestrutura resultante. Em alguns sistemas práticos a máxima variação na temperatura de

sinterização permitida é de apenas $\pm 1^\circ\text{C}$; já na maioria dos sistemas representados na figura 8A, sinterização com fase líquida permanente de pós elementares, variações da ordem de $\pm 10^\circ\text{C}$ não produzem alterações microestruturais significativas, devido a um dos componentes ter um ponto de fusão muito maior que o outro [25].

4.2 - Variáveis da Sinterização com Fase Líquida

A sinterização com presença de fase líquida é um fenômeno complexo, onde o número de variáveis torna praticamente impossível generalizações, sendo que na maioria das vezes cada sistema é tratado de uma forma particular.

Os fatores que agem no sentido de promover a densificação do material podem ser separados, para efeito de estudo, em **características dependentes dos materiais** como a composição química, grau de pureza das superfícies dos pós, intersolubilidade e a interdifusividades dos elementos presentes, a molhabilidade do sólido pelas fases líquidas formadas no decorrer da sinterização, o volume e viscosidade desta fase líquida. Por sua vez, estas variáveis são dependentes de **condições de processamento** tais como tamanho das partículas, velocidade de aquecimento, densidade a verde, temperatura e tempo de sinterização [26].

É importante conceituar **molhabilidade e solubilidade**, que são alguns dos principais parâmetros para o entendimento das possíveis relações entre as fases sólida e líquida durante a sinterização com fase líquida.

O termo **molhabilidade** está ligado às energias de interface presentes no sistema, mais precisamente engloba os conceitos de ângulo de contato e ângulo diédrico [26].

O **ângulo de contato** θ (figura 9A) é uma relação entre as energias de superfície sólido-líquido (γ_{sl}), sólido-gás (γ_{sv}) e líquido-gás (γ_{lv}), dada pela equação [26]:

$$(\gamma_{lv})\cos\theta = (\gamma_{sv}) - (\gamma_{sl})$$

sendo que o líquido molha a superfície do sólido quando $\cos\theta > 0$, isto é:

$(\gamma_{sv}) > (\gamma_{sl})$, portanto, há o total preenchimento dos poros quando o ângulo de contato é próximo a zero e a permanência dos mesmos quando a molhabilidade é diminuída. Nota-se que θ baixo leva a um estado de tensões de tração, fazendo com que os centros das partículas se aproximem (figura 9B) [26,28].

O **ângulo diédrico** ϕ (figura 10A) é uma relação entre a energia de superfície sólido-líquido γ_{sl} e os contornos de grão γ_{ss} , dada por:

$$\phi = 2 \arccos [\gamma_{ss} / (2\gamma_{sl})]$$

se a razão entre as energias (γ_{ss}/γ_{sl}) é maior que 2, então o ângulo diédrico é zero e o líquido irá penetrar nos contornos de grão da fase sólida, no entanto se esta relação for baixa, o ângulo diédrico é grande e não há a possibilidade de penetração dos contornos de grão pela fase líquida (figura 10B) [26].

Conclui-se que tanto um baixo ângulo de contato quanto um baixo ângulo diédrico favorecem a molhabilidade entre o líquido e o sólido levando a densificação do compactado,

mas sistemas de má molhabilidade (elevados θ e ϕ) podem levar a um inchamento e até mesmo exsudação por ser termodinamicamente desfavorável a formação de interfaces entre o líquido e o sólido.

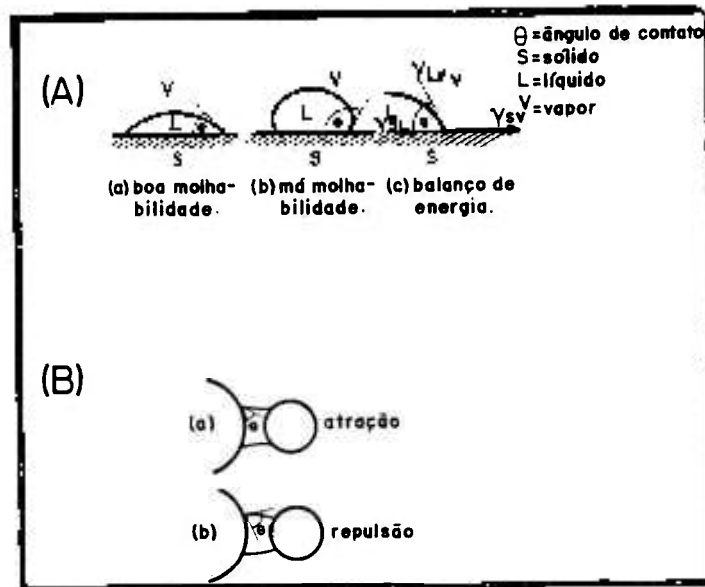


Figura 9 - (A) Representação esquemática do ângulo de contato, mostrando (a) boa molhabilidade, (b) má molhabilidade e (c) relação entre o ângulo de contato e as energias interfaciais [26]

(B) Efeito de valores extremos do ângulo de contato (a) boa molhabilidade ocasiona forças de atração e (b) má molhabilidade ocasiona forças de repulsão [26].

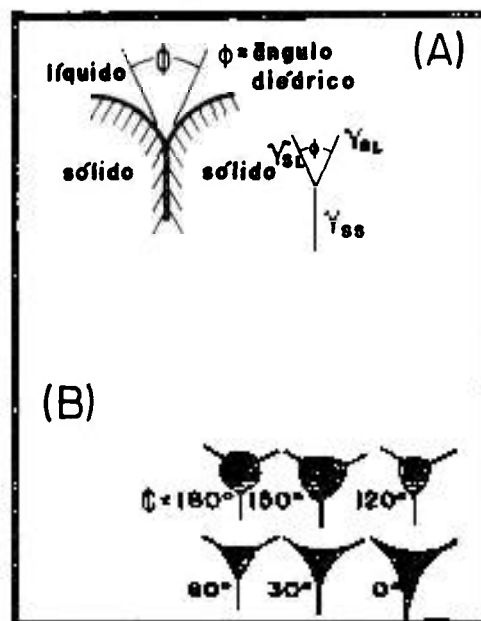


Figura 10 - Representação esquemática do ângulo diédrico (a) relação entre as energias interfaciais de dois grãos com uma fase líquida parcialmente penetrante e (b) efeito do ângulo diédrico sobre a forma do líquido na interseção de três grãos [26].

A **solubilidade** entre a partícula sólida e o líquido presente é outro fator importante no que se refere a densificação do sistema. A dissolução de parte da matriz no líquido, ou seja, se a razão de solubilidade entre o material base e o aditivo for superior a 1 ($S_B/S_A > 1$ - figura 11B) o rearranjo é intensificado pelo aplainamento das superfícies e deslizamento das partículas, resultando em maior densificação^(*). Entretanto, se houver uma alta solubilidade do líquido na matriz ($S_B/S_A < 1$ - figura 11A) a densificação fica prejudicada devido ao consumo da fase líquida, podendo ocorrer a formação de poros secundários (poros de dimensões similares ao tamanho da partícula de aditivo), conforme esquematizado na figura 11C, cuja eliminação nem sempre ocorre nos estágios subsequentes e que diminuem sensivelmente as propriedades mecânicas do sinterizado [26,27].

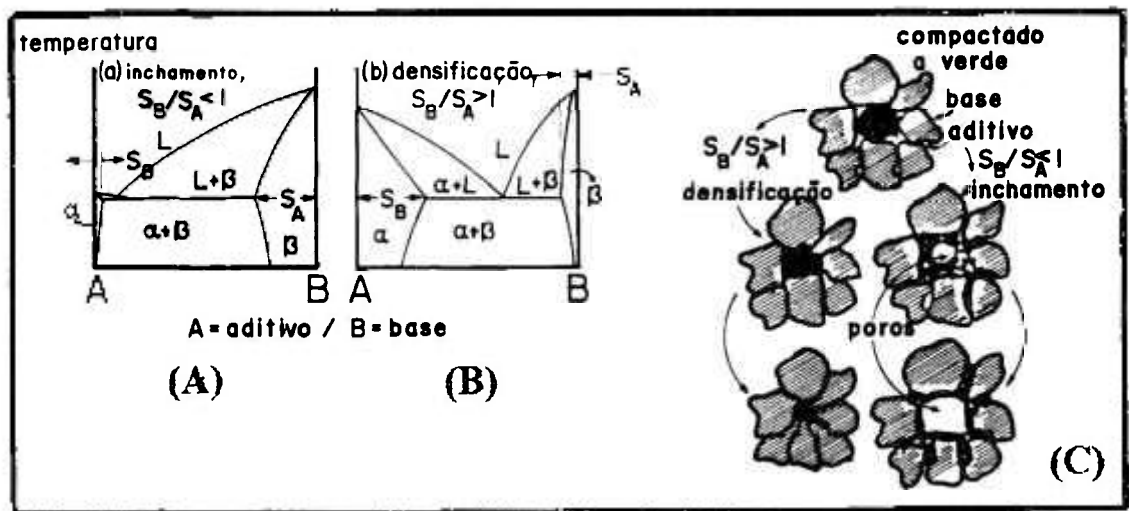


Figura 11 - Aspectos dos diagramas de equilíbrio que afetam a densificação devido à relação de solubilidades. (A) inchamento, (B) densificação, (C) possíveis evoluções da microestrutura devido às distintas relações de solubilidade [26, 27]

4.3 - Estágios da Sinterização

No sentido de examinar a sinterização com presença de fase líquida se optou por dividir os fenômenos em três estágios fundamentais que podem ser acompanhados por um gráfico de densificação versus tempo como mostrado na figura 12 [26,28], essas etapas são:

- (i) Escoamento líquido e Rearranjo,
- (ii) Solução-Reprecipitação e
- (iii) Sinterização no Estado Sólido

A representação esquemática, apresentada na figura 13, mostra as características de cada etapa para o caso de uma mistura de pós onde é inserido um aditivo de baixo ponto de fusão (a) e para a sinterização super-sólida (b) [26].

^(*) S_A solubilidade do aditivo (fase em menor quantidade) na base (fase em maior quantidade), S_B solubilidade da base no aditivo.

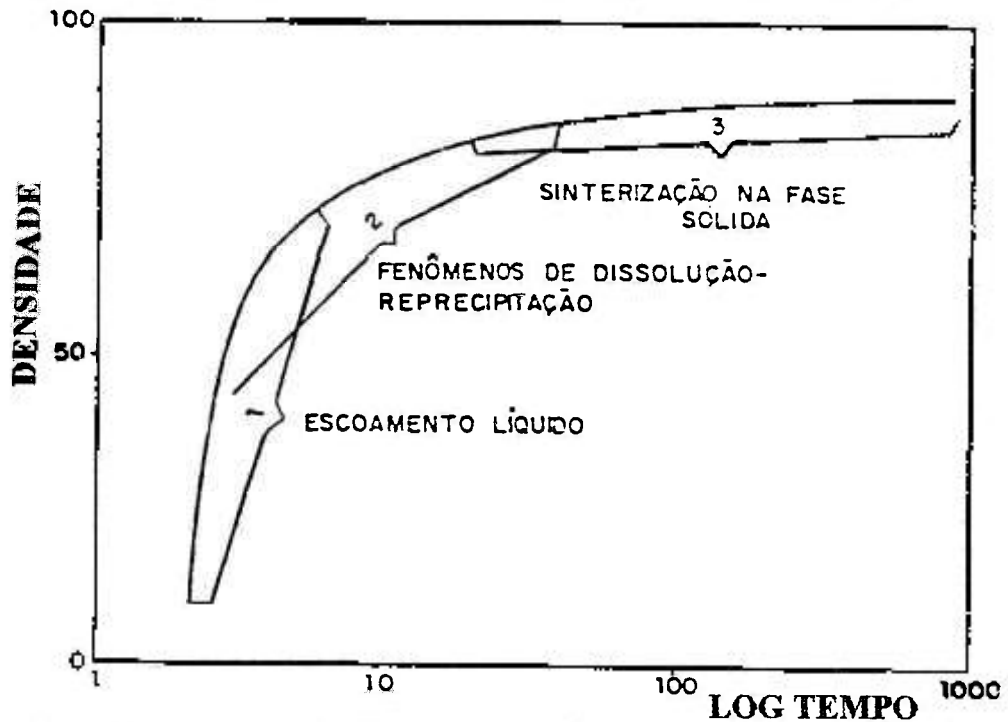


Figura 12 - Estágios envolvidos na sinterização com fase líquida, mostrando a superposição dessas etapas [28].

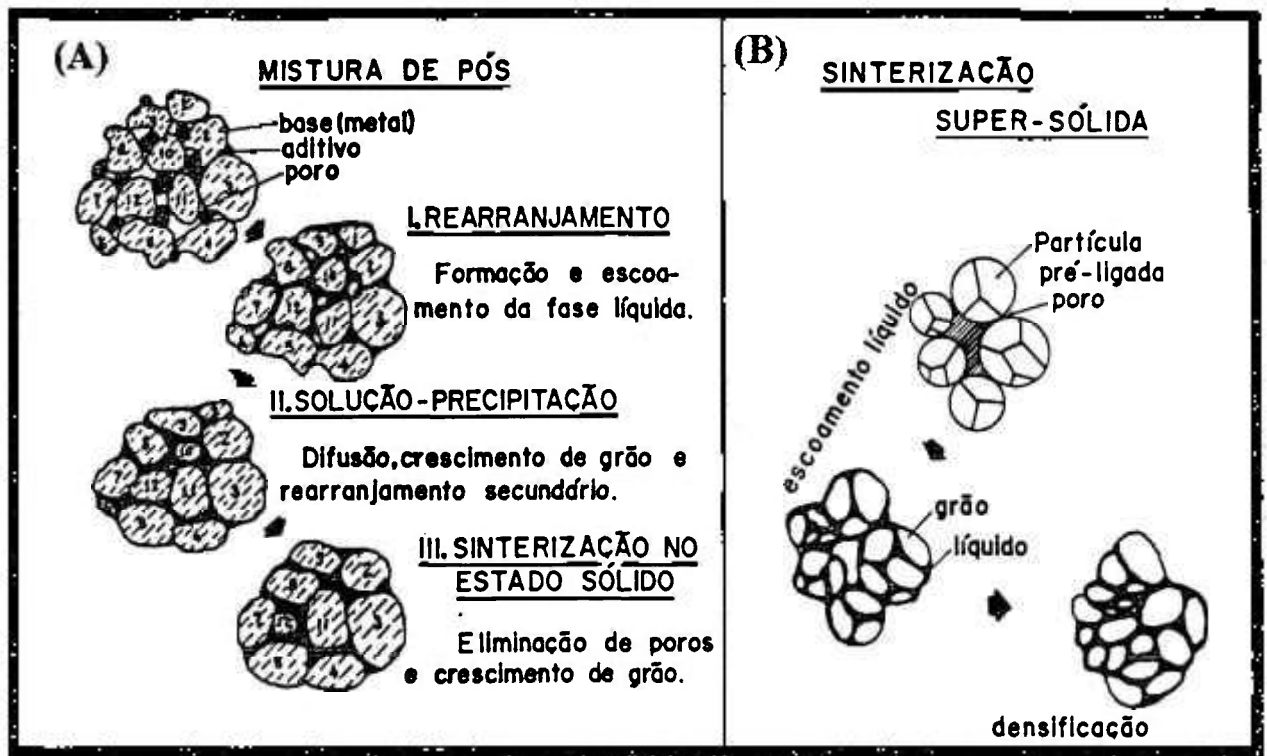


Figura 13 - Etapas da sinterização com fase líquida para: (A) aditivo com baixo ponto de fusão [26] e (B) sinterização super-sólida [26].

O **estágio inicial** (escoamento líquido e rearranjo) há a formação de dada quantidade de fase líquida, seja por fusão do aditivo ou por formação de fases eutéticas que, dependendo da molhabilidade e solubilidade entre a fase sólida e líquida, podem molhar os contornos de partícula e penetrar nos contornos de grão, promovendo o rearranjo do sistema devido a forças de capilaridade e formando contatos entre as partículas. Por outro lado, se a molhabilidade e a solubilidade forem inadequadas, o líquido formado pode induzir o sistema ao inchamento, pois nem sempre a existência de fase líquida é garantia de alta densificação do material [25], portanto a permanência de porosidade no material irá depender do balanço de energias de superfície das fases envolvidas.

O **segundo estágio** se caracteriza pelo crescimento de grão, dissolução de grãos pequenos, arredondamento de grão, formação de um esqueleto rígido da fase sólida e densificação.

O processo predominante é o de solução-reprecipitação, que tem como potenciais termodinâmicos o gradiente químico e a diminuição da área de superfície específica por dissolução das partículas menores, e através da difusão no líquido, seus elementos químicos são reprecipitados nas partículas maiores. Este mecanismo possibilita uma maior densificação pois a velocidade de transporte de material pela fase líquida é maior que no estado sólido sendo, portanto, necessário que haja solubilidade da matriz no líquido [26,27].

O **terceiro estágio** tem como características principais o crescimento de grão, coalescimento de precipitados e o fechamento de poros dispersos na matriz, sendo quase que uma extensão do processo de solução-reprecipitação, mas agora o transporte de material ocorre no estado sólido por difusão volumétrica e através dos contornos de grão e, portanto, a taxa de densificação é bem menor que nas outras etapas [26,27].

5. - SINTERIZAÇÃO DE AÇOS RÁPIDOS

5.1. - Mecanismo de Sinterização com Fase Líquida do Aço Rápido M2

A sinterização de aços rápidos recai no tipo de sinterização super-sólida, como descrito na seção 4.1, sendo que os mecanismos de sinterização são intensificados pela grande quantidade de fase líquida formada.

Takajo [29] relata que a quantidade de líquido necessária para se atingir a densidade teórica no aço rápido M2 é de aproximadamente 5%, e que evidências metalográficas sugerem que esta fase líquida é obtida a partir da reação eutética: austenita + carbonetos \rightarrow líquido, onde o M_6C é a fase com participação mais provável, mas não é excluído o envolvimento do carboneto MC.

A figura 14 apresenta o mecanismo proposto para a sinterização super-sólida dos aços rápidos. Durante o aquecimento ocorre difusão no estado sólido, formando-se um esqueleto rígido. Com o aumento da temperatura até o intervalo entre a linha solidus e liquidus, há a formação de um filme líquido que penetra pelos contornos de partículas e de grão fazendo com que o esqueleto seja desintegrado em grãos individuais, estes grãos se rearranjam devido a fenômenos de capilaridade, seguindo-se uma rápida densificação.

Na última etapa de sinterização há o crescimento de grão, pelo processo de solução-reprecipitação, onde o transporte de material ocorre por difusão através do líquido. Durante o resfriamento, a fase líquida se decompõe em austenita e carbonetos, estando estes carbonetos localizados principalmente nos contornos de grão; posteriormente, há uma precipitação adicional de carbonetos a partir da austenita, caracterizada por carbonetos finos no interior dos grãos.

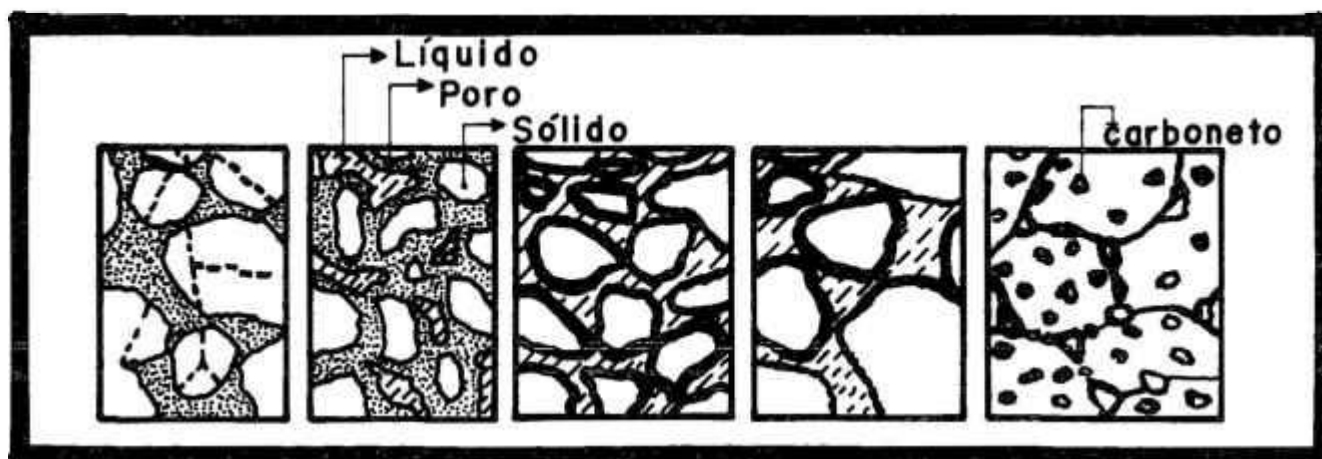


Figura 14 - Esquema do mecanismo de sinterização do aço rápido M2 [29]

5.2 - Tecnologia de Aços Rápidos Sinterizados

A fabricação de componentes de aços rápidos por sinterização com fase líquida possui uma série de variáveis de produção que afetam as propriedades finais do material sinterizado. As mais importantes são: a granulometria e pressão de compactação; tempo, temperatura de sinterização; tipo de atmosfera (vácuo, gasosa) e adições (Cu, C).

A elevação da pressão de compactação age no sentido de diminuir as variações dimensionais e aumentar a dureza e a resistência mecânica do sinterizado. Nos aços rápidos a faixa de pressões utilizadas normalmente varia entre 400 e 800 MPa [18], mas há casos onde a pressão chega até 1000 MPa [15].

Kar [18] mostra através da figura 15 a influência da granulometria, pressão de compactação e temperatura de sinterização para o aço rápido M2. Nota-se uma maior densidade a verde e uma maior densidade após a sinterização para as frações granulométricas mais finas, ocorre também o aumento da densidade final do aço com o aumento da pressão de compactação e temperatura de sinterização. O autor alerta que para se obter densidades próximas à teórica e uma microestrutura satisfatória deve-se ter uma razoável quantidade de partículas de tamanho inferior a 45 μm , pois há o aparecimento de porosidades de grandes dimensões nos compactados onde são utilizadas frações granulométricas mais grosseiras.

Em relação ao tempo de sinterização Takajo [29] e Martins [1] mostraram que para o aço M2 cerca de 10 minutos são suficientes para se alcançar altas taxas de densificação (superiores a 98%) desde que a temperatura de sinterização e o teor de carbono final da liga estejam otimizados. O tempo de sinterização excedente age no sentido de aumentar o tamanho de grão e carbonetos do aço rápido.

Atualmente há um grande esforço para a sinterização ser realizada em fornos contínuos sob atmosfera industrial ($\text{N}_2\text{-H}_2$, $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-CH}_4$) no sentido de se diminuir os custos e aumentar a produtividade, sem contudo alterar significativamente as propriedades dos componentes de aços rápidos. Nesta linha, a tendência é se eliminar qualquer ciclo pós-sinterização que envolva austenitização, limitando-se apenas a tratamentos de revenido a baixa temperatura.

No que se refere a utilização de atmosfera industrial a base de $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-CH}_4$, devem ser ressaltados os trabalhos Juaregi [3] e Palma [35] que estudaram as modificações microestruturais produzidas por esta técnica durante a sinterização de aços rápidos tipo M2, T15 e T42, concluindo basicamente que:

- (1) a sinterização em atmosfera gasosa produz materiais altamente densificados e, em relação a sinterização à vácuo, diminuem a temperatura ótima de sinterização para o aço T15 e T42, não afetando sensivelmente a temperatura ótima de sinterização do aço rápido M2. A diminuição da temperatura de sinterização se deve ao efeito do nitrogênio abaixar a temperatura solidus, analogamente ao carbono.
- (2) Há um aumento na faixa de temperatura onde a sinterização é realizada com sucesso para os três tipos de aços estudados.
- (3) O aumento do teor de nitrogênio nos aços rápidos durante a sinterização sob atmosfera gasosa não afeta o tamanho, morfologia ou composição química dos carbonetos tipo M_6C para nenhum dos tipos de aços, quando comparados àqueles processados à vácuo, mas transforma os carbonetos tipo MC em carbonitretos.

(4) O tamanho de grão e dos carbonitretos que compõem a microestrutura dos aços sinterizados sob atmosfera industrial são mais finos, o que certamente aumentará as propriedades mecânicas do sinterizado.

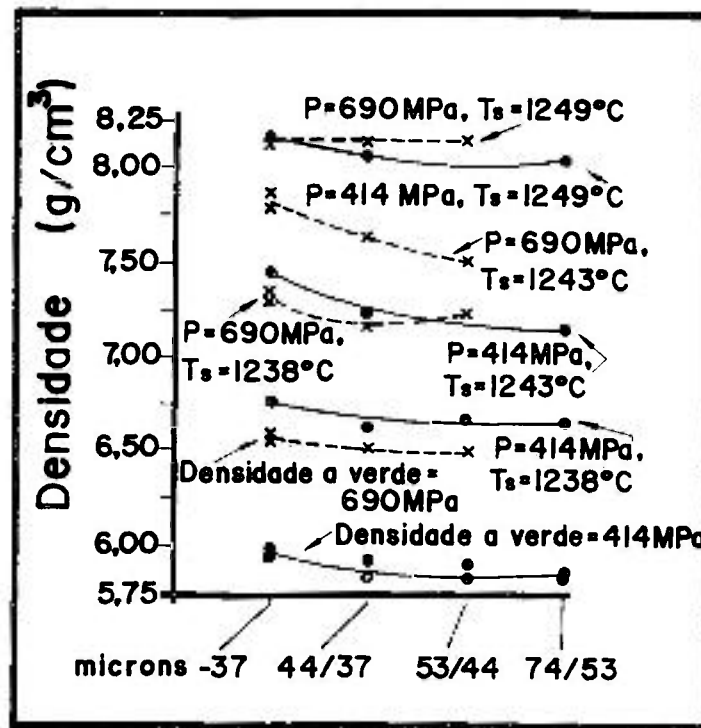


Figura 15 - Densidade para diferentes frações granulométricas, pressão de compactação e temperaturas de sinterização (aço rápido M2) [18].

Há, portanto, um futuro muito promissor para a utilização de atmosfera industrial para a sinterização de aços rápidos, já que esta atmosfera não influi no M_6C que é considerado o principal carboneto formador de fase líquida, além de produzir uma estrutura mais refinada e com carbonitretos que são mais duros que os carbonetos tipo MC.

No que se refere a adições, pode-se dizer que o carbono visa compensar a perda deste elemento devido a reação com o oxigênio contido no pó de aço e o oxigênio residual proveniente da atmosfera de sinterização [1].

Outro efeito do carbono é o de formar eutéticos de baixo ponto de fusão nas interfaces das partículas de pós que aceleram a cinética de sinterização, sendo normal a adição de teores da ordem de 0,3% em peso de carbono nestes materiais [18]. Deve-se tomar cuidados quanto a granulometria e grau de mistura do carbono com o pó de aço, pois há a possibilidade de formação de grandes poros nos locais onde se situavam as partículas de grafite.

Já o cobre é adicionado ao aço rápido para aumentar a resistência mecânica do sinterizado, isto pode ser feito por simples mistura de um pó elementar de cobre, que possui um custo relativamente baixo, mas é comum ter um efeito negativo no que se refere a estabilidade dimensional do componente. Por outro lado, grandes quantidade de cobre (por

volta de 20%) podem ser adicionadas por infiltração sem afetar significativamente a estabilidade dimensional, contudo o processo de infiltração é caro [10].

5.3 - A adição de partículas cerâmicas aos aços rápidos

A adição de partículas cerâmicas aos aços rápidos é relativamente recente. Em 1985, Beltz, Dankoff e Queeny publicaram os primeiros resultados de um estudo efetuado com pó de aço M2, sinterizado a vácuo, com adições de partículas de alumina de dimensões inferiores a $10\mu\text{m}$. Os ensaios efetuados mostraram que a resistência ao desgaste duplicava quando se adicionava apenas 5% em volume de partículas de alumina, enquanto que a resistência mecânica diminuía, mas mantendo ainda valores elevados (próximos a 2000 MPa). O aumento dos teores de partículas cerâmicas conduzia a aumentos progressivos da resistência ao desgaste, embora com degradação simultânea da resistência mecânica (1000 MPa para 20% em volume de alumina) [2].

Atualmente, uma diversidade de materiais estão sendo desenvolvidos utilizando o conceito de enriquecimento de aços rápidos, principalmente os tipos M2, M3/II e T42, misturados com altas porcentagens de partículas cerâmicas ($> 10\%$), sejam elas carbonetos (TiC, VC, ZrC, HfC, TaC, SiC, WC, Mo_2C , Cr_3C_2), nitretos (TiN, Si_3N_4) ou óxidos (Al_2O_3 e ZrO_2). As experiências mostraram que essas partículas, quando processadas por mistura simples dos pós (misturador Y) podem ser agrupadas em três classes, de acordo com sua reação com a matriz de aço rápido [30]:

Classe 1 - Al_2O_3 , ZrO_2 , ZrC - Esses materiais não apresentam uma solubilidade significativa na matriz de aço rápido e a molhabilidade entre as interfaces cerâmica/aço é baixa, o que resulta em alto nível de porosidade residual (máxima densidade alcançada é de 94% do valor teórico). Nota-se também que há a difusão de alguns elementos (Fe, Cr) na direção da partícula cerâmica (Al_2O_3).

Classe 2 - SiC, Mo_2C , WC, Cr_3C_2 - Esses carbonetos apresentam alta solubilidade na matriz. O SiC e Cr_3C_2 se dissolvem completamente e seus elementos constituintes contribuem para a formação de cementita, enquanto que o Mo_2C e WC se dissolvem e, posteriormente, reprecipitam produzindo carbonetos do tipo M_6C in situ.

Classe 3 - TiC, VC, ZrC, NbC, HfC, TaC, Si_3N_4 e TiN - A interface aço/cerâmico tem boa molhabilidade, sendo possível a infiltração da fase líquida formada durante a sinterização e a difusão dos elementos do aditivo para a matriz e vice-versa. A adição dessas partículas aos aços rápidos produz estruturas com densidades próximas à teórica, mas a microestrutura resultante, relativamente grosseira, é constituída de regiões ricas em carbonetos ou nitretos entre os contornos das partículas originais do aço.

Atualmente estão sendo feitos vários estudos com a utilização da técnica de "mechanical alloying" como forma de dispersar as partículas cerâmicas em aços rápidos, produzindo compósitos com melhores propriedades [39, 40] ou mesmo na preparação de pós de aços rápidos destinados a posterior processamento por injection molding [41].

O "mechanical alloying", consiste numa íntima mistura dos componentes a partir do processamento dos pós num moinho de alta energia (tipo attritor, moinho de bolas ou moinho de bolas tipo planetário), conforme esquema da figura 16 [26], sendo que a moagem pode ser feita a seco ou em álcool e os sistema deve ser mantido sob atmosfera inerte para evitar excessiva oxidação. As partículas cerâmicas são cravadas nas partículas metal base, e

as partículas de metal base - carbonetos são prensadas entre si por ação de esferas de aço inóx ou alumina presentes no sistema de moagem, promovendo a moagem e uma distribuição uniforme dos carbonetos [15, 40, 41].



Figura 16 - Esquema do moinho tipo attritor e a microestrutura resultante com o aumento do tempo de mechanical alloying [26].

Thumler e Gutfeld estudaram a possibilidade de produção de compósitos por adição de partículas cerâmicas, TiC, TiN, NbC e Al₂O₃, à liga Fe-0.6%P-0.9%C via mechanical alloying. Estes materiais foram sinterizados em atmosfera de hidrogênio a 1280°C, obtendo-se os seguintes resultados [31,32]:

- (1) Nos sistemas Fe-0.6%P-0.9%C - 10% de Fase Dura (NbC, TiC, Al₂O₃ e TiN) há um melhor desempenho quanto a resistência ao desgaste abrasivo a seco, medido a partir de ensaios de pino sobre disco, para o NbC e o TiC como mostrado na figura 17.
- (2) O processamento via mechanical alloying aumenta em cerca de seis vezes a resistência ao desgaste abrasivo num sistema lubrificado para o Fe-0.6%P-0.9%C-10%NbC em relação ao mesmo material processado em misturador tipo Y, conforme figura 18.
- (3) O módulo de elasticidade, a resistência à tração, alongamento e dureza para os compósitos com a matriz de Fe-0.6%P-0.9%C e tendo como fase dura o TiC ou o NbC são apresentados na figura 19. Pode-se notar que em alguns casos houve um aumento significativo dessas propriedades dependendo da porcentagem de carbonetos do sistema. Especificamente para adições de TiC maiores ou iguais a 7.5% há, segundo os autores, problemas relativos a molhabilidade entre a interface matriz-TiC, fazendo com que haja uma diminuição das propriedades de resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade.

A partir dos resultados acima mencionados pode-se inferir que há possibilidades teóricas do sistema aço rápido - NbC fornecer resultados semelhantes tanto em relação as propriedades mecânicas quanto no que se refere a resistência ao desgaste.

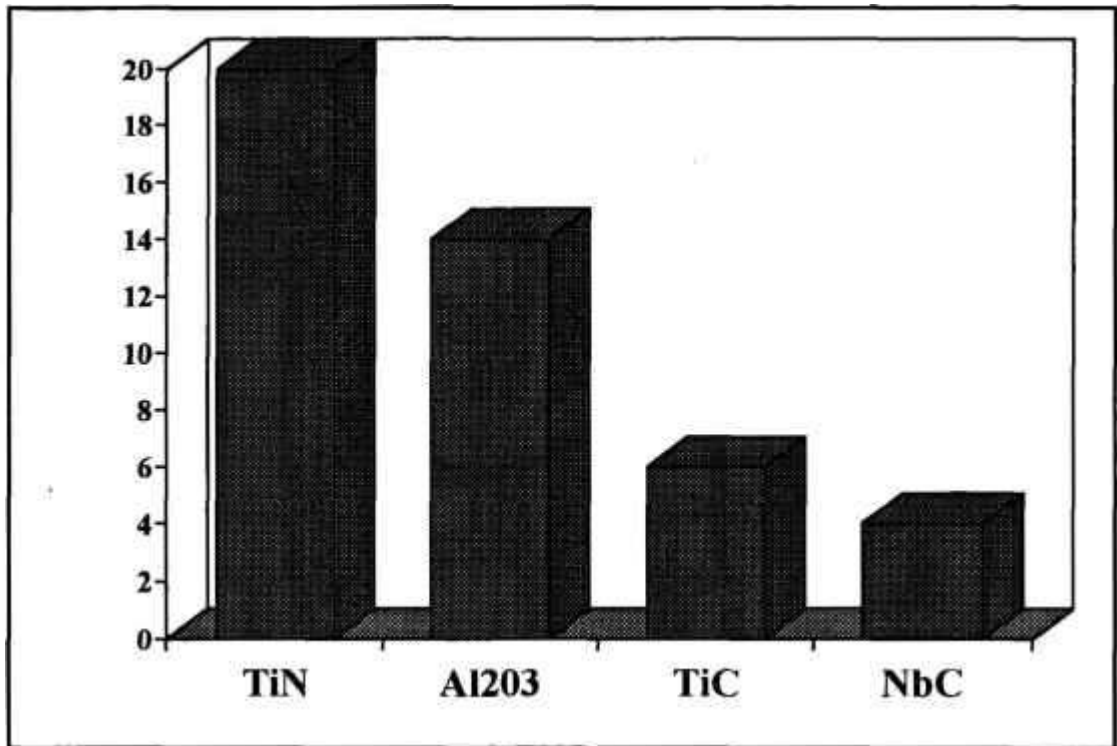


Figura 17 - Perda de massa por desgaste abrasivo a seco do material composto Fe-10%vol fase dura - 0,6%P-0,9%C (Mech. Alloyed) em função do tipo da fase dura [31].

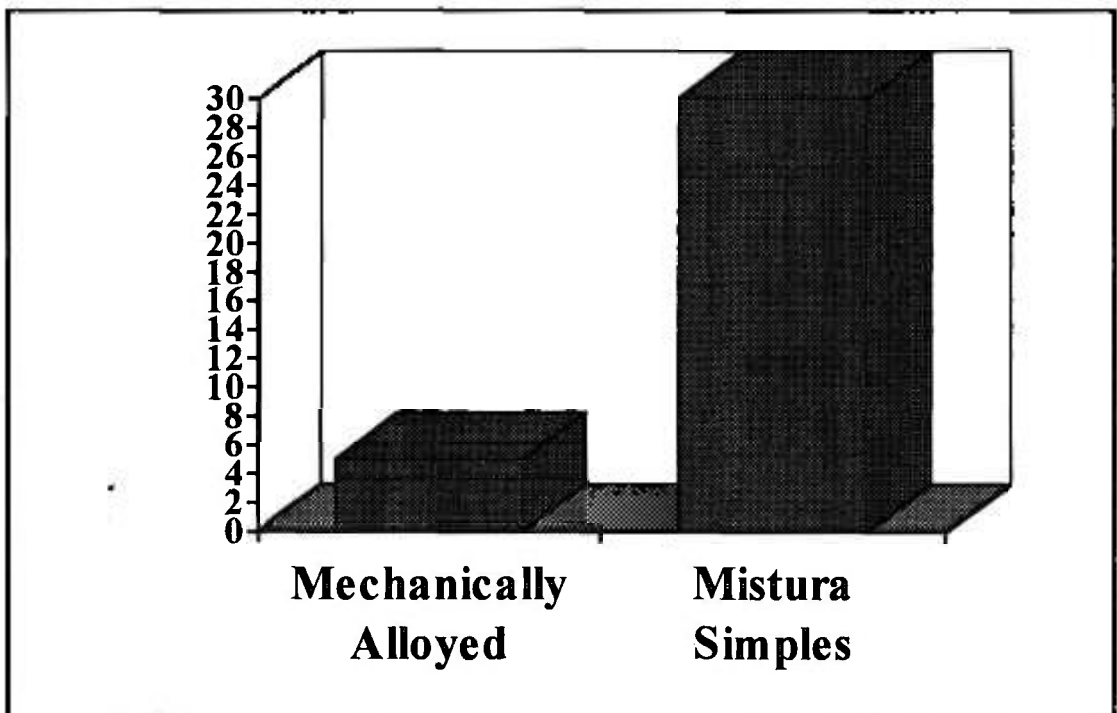


Figura 18 - Efeito do Mechanical Alloying sobre a resistência ao desgaste abrasivo com uso de lubrificante na liga Fe-0.6%P-0.9%C-10%NbC [31]

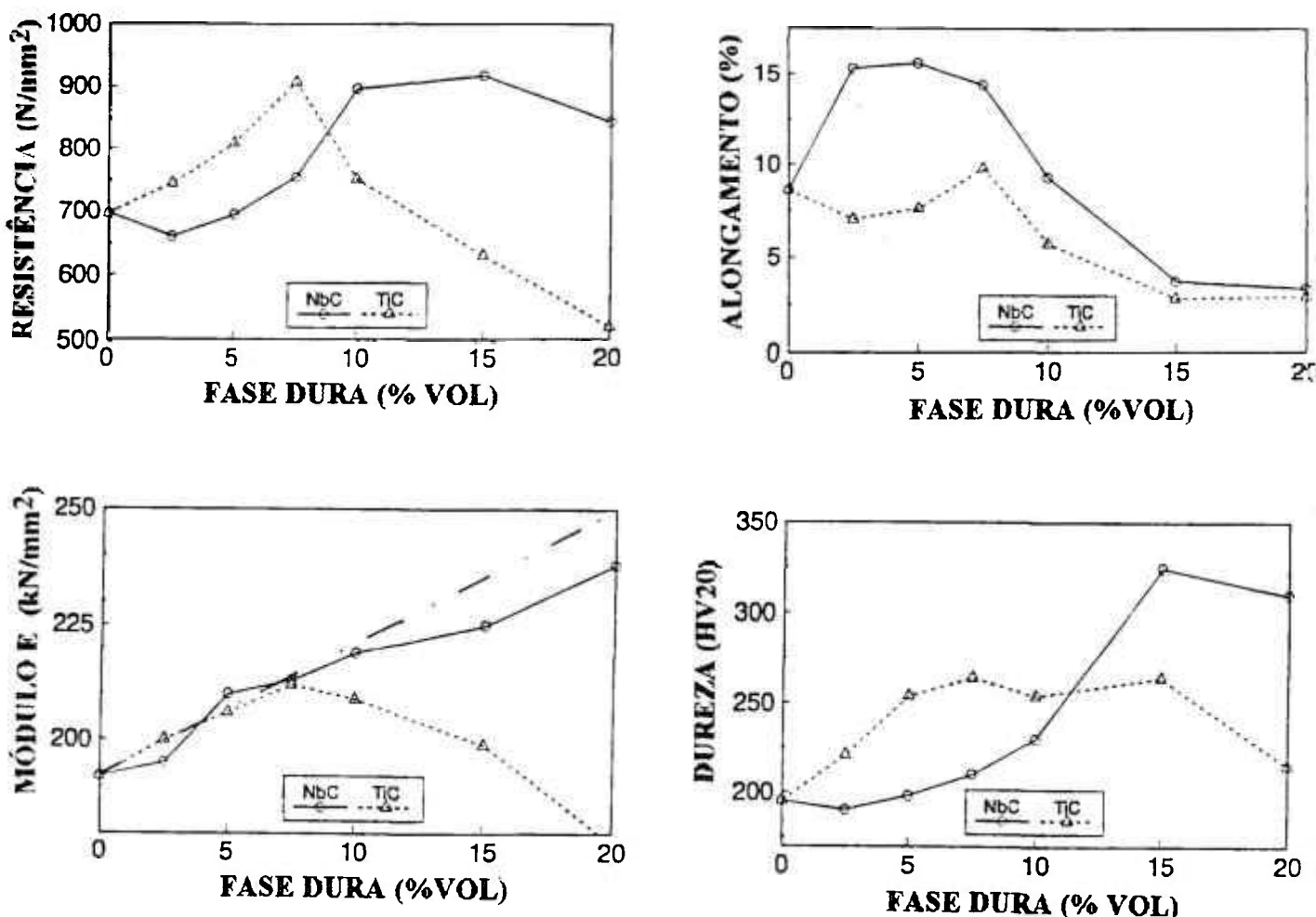


Figura 19 - Resistência a tração, alongamento, módulo de elasticidade e dureza em função da quantidade de fase dura (NbC e TiC) na matriz de Fe-0,6%P-0,9%C, após o processo de mechanical alloying (a linha traço-ponto no módulo de elasticidade se refere ao valor calculado para este composto) [31].

Kim et alli [40] estudaram o sistema M2 com adição de até 10%vol de Al₂O₃ via mechanical alloying, utilizando um moinho tipo attritor com uma rotação de 300 rpm, sob atmosfera de argônio, e concluíram que as partículas de alumina ficam homogêneas dispersas na matriz do aço para teores inferiores a 5%vol, acima deste valor as partículas de óxido se segregam nos contornos de grão, o que diminui as propriedades de resistência ao desgaste. A adição de alumina acima de 2%vol promove uma acentuada diminuição da sinterabilidade do composto, impossibilitando sua total densificação por sinterização com fase líquida, este fato é devido a redução do teor de carbono da liga de 0.95% para até 0.68% em peso durante o processamento.

Beltz et alli [39], também utilizando-se do processamento de M2/Al₂O₃ por mechanical alloying e sinterização à vácuo conseguiu boas propriedades de resistência ao desgaste (~30% superiores ao M2 puro) com a adição de 5% em massa de alumina. Assim, conclui-se que as propriedades resultantes dos compostos são dependentes de muitas

variáveis como tempo de mechanical alloying, teor de carbono final, tipo de adição, além daquelas já discutidas neste capítulo.

5.4 - Sinterização a Baixa Temperatura de Aços Rápidos

A sinterização em fornos a vácuo, seguida de tratamento térmico, dá origem a aços rápidos com boas propriedades. No entanto é de grande interesse reduzir a temperatura de sinterização para valores iguais ou inferiores a 1150°C ⁽²⁾, visando diminuir o consumo de energia, e realizar a sinterização em atmosferas gasosas a base de hidrogênio/nitrogênio/metano, tornando possível a utilização de fornos industriais contínuos. O abaixamento da temperatura de sinterização para os níveis pretendidos é possível recorrendo-se à sinterização com fase líquida, mediante a adição de ligas de cobre-fósforo [11,17].

As ligas Cu-P foram inicialmente empregadas como adição aos pós de ferro, visando a fabricação de peças estruturais com maior ductilidade e resistência, sinterizadas sob atmosfera de hidrogênio a cerca de 1000°C [37], devido ao fato do Cu_3P ter ponto de fusão por volta de 715°C . O Fe-P como adição ao pó de ferro não consegue melhorar as propriedades mecânica, para os mesmos níveis de temperatura do Cu-P, pois a fase líquida formada pela reação eutética Fe- Fe_3P se inicia a 1050°C [34].

Greetham [17] estudando a influência de adições de cobre-fósforo ao aço rápido M3 classe 2, sinterizado a vácuo, a 1150°C por meia hora, propõe que durante a sinterização, entendida como o período de aquecimento e patamar, a liga Cu-P forma uma fase líquida transiente a 715°C , e a reação entre esta fase líquida formada e o aço rápido deve promover uma alta concentração local de cobre e fósforo propiciando, com o aumento da temperatura, a formação de outra fase líquida como resultado de reações no sistema Fe-P-C-X (onde X=W, Mo, V). Logo após aparece uma nova fase líquida rica em cobre, vindo da liga Cu-P. Ambas as fases líquidas possibilitariam caminhos para a rápida difusão atômica, levando à densificação.

Bolton [33], também estudando o aço rápido M3/II com adição de cobre-fósforo, sinterizado a vácuo, embasou-se em resultados de análise térmica diferencial e microscopia para apresentar a seguinte sequência de reações, mostradas na figura 20, que levariam a progressiva densificação deste material:

- (a) transformação de Cu_3P em Fe_3P a temperaturas em torno de 710°C ;
- (b) reações entre o Fe_3P , Fe e carbonetos, a 1050°C ;
- (c) liquefação do cobre residual da reação $\text{Cu}_3\text{P} \rightarrow \text{Fe}_3\text{P}$ a 1085°C e
- (d) líquido eutético formado pela reação da austenita com o carboneto M_6C a temperaturas da ordem de 1150°C .

Bolton fornece um dado novo ao estudo de Greetham, por explicitar a influência do carboneto M_6C nas reações para formação de fases líquidas, sugerindo ainda que o fósforo teria o efeito de diminuir a temperatura eutética devido ao fato deste elemento se dissolver no carboneto M_6C (reação d), pois no aço sem adições esta reação ocorre próximo a 1250°C

(2) 1150°C é uma temperatura limite quanto a concepção construtiva dos fornos de sinterização, acima deste valor o tipo de isolamento, material da câmara e tipo dos elementos de aquecimento se tornam bem mais onerosos.

Em artigo posterior Bolton e Baah [11] confirmam a possibilidade de diminuição da temperatura de sinterização para diversos tipos de aços rápidos, contudo o mecanismo de sinterização é função da composição química do aço. A cinética de sinterização para dois

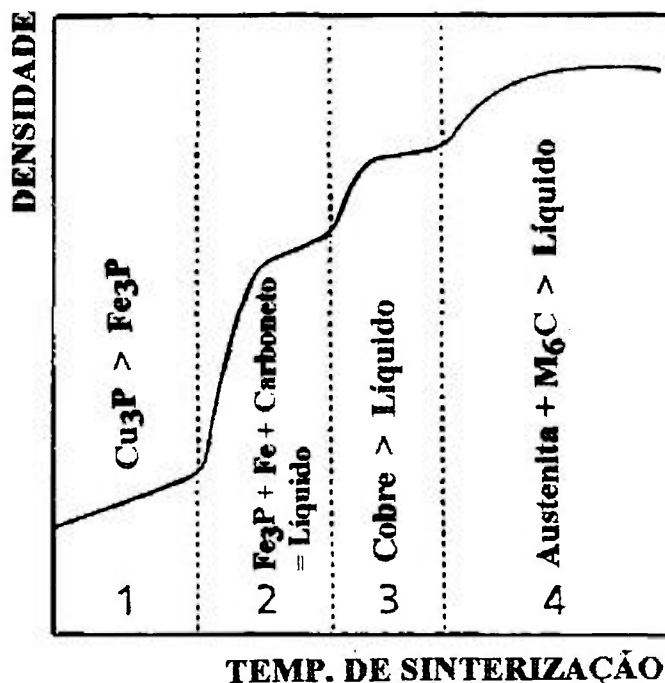


Figura 20 - Esquema dos vários estágios de densificação para o aço rápido M3/II com adição de Cu-P [33].

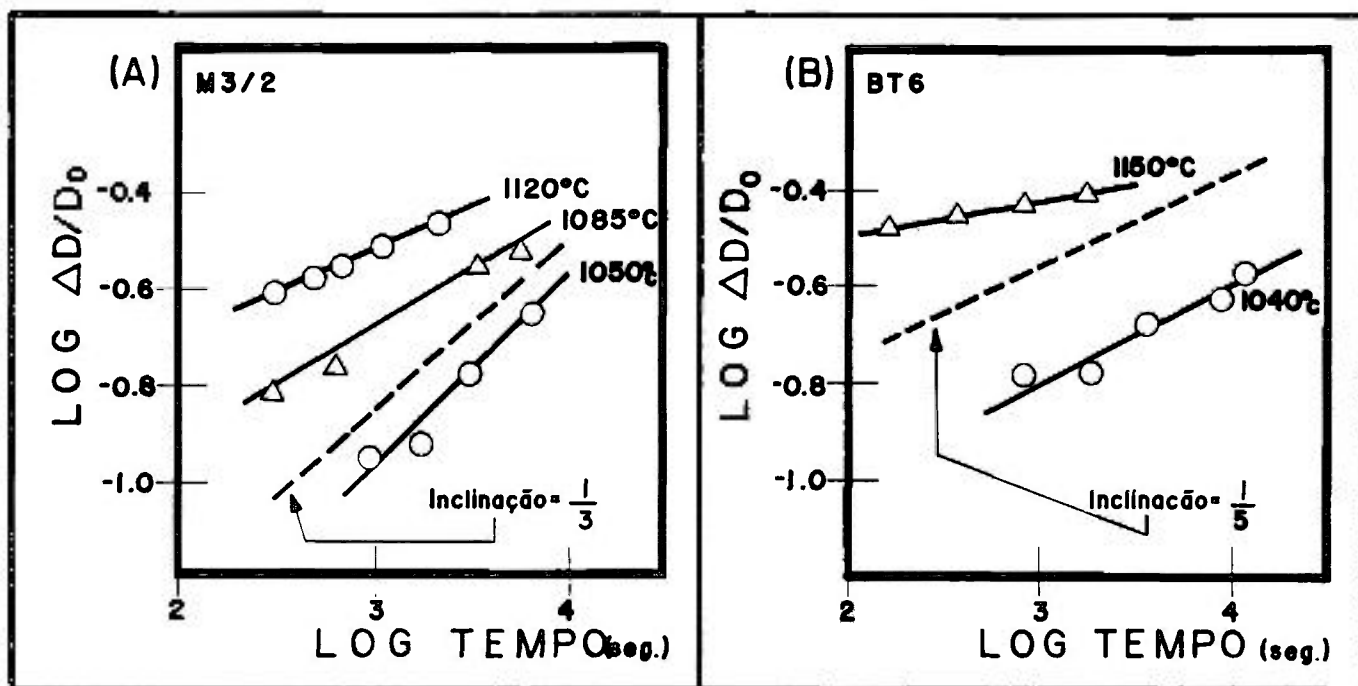


Figura 21 - (A) Logaritmo da contração ($\Delta D/D_0$) versus o logaritmo do tempo para a liga M3/2-CuP. (B) Logaritmo da contração ($\Delta D/D_0$) versus o logaritmo do tempo para a liga BT6-CuP. [11]

tipos representativos de aços rápidos: o M3/II (C: 1.10%, Cr: 4.02%, W: 6.05%, Mo: 5,8%, V: 2,91% e O: 0.09%) e o BT6 (C: 0.83%, W: 20.50%, Cr: 4.40%, V: 0.60% e Co: 11,50%) é mostrada na figura 21.

Os **Aços contendo alto molibdênio** parecem favorecer a formação de fases líquidas em contorno de grão, provavelmente formadas por uma reação eutética envolvendo carbonetos e fosfeto de ferro do tipo M_3P . No caso do aço M3/II (figura 21A), sinterizado a 1050°C (temperatura necessária para a formação de uma fase líquida rica em fosfetos) a inclinação de 1/3 no gráfico do logaritmo da contração em função do logaritmo do tempo e a presença de filmes ricos em fósforo ou eutéticos em contornos de grão indicam, pelo modelo proposto inicialmente por Kingery, que a fase líquida formada pela reação eutética penetra nos contornos de grão, promovendo a fragmentação e o rearranjo das partículas devido a ação de forças capilares.

Se a sinterização se processar a 1120°C, há uma redução na inclinação da reta (inclinação = 1/5) significando uma provável mudança do mecanismo de sinterização de rearranjo para solução-reprecipitação. Pelo mecanismo de solução-reprecipitação os eventos que ocorrem durante a sinterização seriam a dissolução da matriz pela fase líquida rica em fósforo, sendo que alguns carbonetos permanecem em suspensão neste líquido. O movimento do líquido através da estrutura porosa resulta numa aglomeração de grupos destes carbonetos não dissolvidos junto as porosidades internas. Posteriormente há a reprecipitação dos elementos de liga no sentido de promover o crescimento dos carbonetos de acordo com a seguinte reação:



Nos **aços rápidos ao tungstênio** (figura 21B) há poucas evidências de filmes ricos em fósforos ou eutéticos em contornos de grão e, quando a sinterização é realizada dentro da faixa de temperaturas onde a fase líquida está presente, a inclinação, pelo modelo de Kingery, é mais compatível com o mecanismo de solução-reprecipitação que com o rearranjo.

A incapacidade da fase líquida dos aços ao tungstênio penetrar nos contornos de grão das partículas pode ser explicada pelo fato do molibdênio ter uma forte influência sobre a energia de contorno de grão e a molhabilidade do sistema, diminuindo o ângulo de contato e o ângulo diédrico (11,26).

Algumas linhas de pesquisa atualmente em desenvolvimento na área de sinterização de aços rápidos estão voltadas para a diminuição da temperatura de sinterização ao mesmo tempo que se adiciona partículas cerâmicas.

Os resultados conseguidos pelos pesquisadores do Departamento de Tecnologia de Materiais do LNETI em Lisboa - Portugal, sugerem que a adição simultânea de alumina (10%), pura ou com revestimento de TiN, e ligas Cu-P em aços rápidos M3/II processados por mistura simples e sinterizados a 1150°C, promovem uma elevação de cerca de 40% na resistência ao desgaste deste material. Há também uma queda na resistência a flexão de 22.5% para o M3/II + 10%Al₂O₃, devido a alumina se encontrar nos contornos de partículas, e uma diminuição menor, de 6.25% para o M3/II + 10%Al₂O₃/TiN, que é resultado da interface aço rápido/TiN ter uma melhor molhabilidade que a interface **aço rápido/Al₂O₃** [1].

6. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

O trabalho, ora apresentado, tem como objetivo básico o estudo do processamento e a influência de adições de carbono, carboneto de nióbio (NbC), Cu-P e Fe-P sobre a microestrutura do aço rápido M2.

A escolha do **aço rápido M2** se deve a este material ser largamente produzido por metalurgia do pó devido a sua boa relação entre propriedades e custo, servindo também como base a diversas pesquisas na área de compósitos.

O **carbono** é um elemento tecnologicamente muito utilizado no sentido de diminuir as temperaturas de reações dos aços rápidos, contudo promove também um drástico aumento do tamanho de grão e carbonetos destes materiais. Procurou-se analisar quantitativamente a relação entre o tamanho de grão e o teor de carbono adicionado ao M2, enfatizando que esta variável proporciona o aumento da quantidade de fase líquida, agindo diretamente nos estágios de rearranjo e solução-reprecitação.

Propõe-se como um objetivo específico deste trabalho pesquisar a influência de altos teores de NbC no aço M2 e comparar a microestrutura resultante do processamento deste compósito por mistura simples e mechanical alloying.

A **fase cerâmica** adicionada ao aço deve fornecer o nível de resistência desejado para o compósito, para tanto deve possuir alta dureza, baixa solubilidade na matriz e com a interface aço/cerâmica de boa molhabilidade. O carboneto de nióbio foi escolhido como adição pelos seguintes motivos:

- (a) O NbC é um carboneto tipo MC com alta dureza tanto a temperatura ambiente quanto a quente, e portanto um com grande potencial para aumentar a resistência ao desgaste abrasivo dos aços rápidos;
- (b) O Nióbio tem baixa solubilidade tanto na matriz quanto nos carbonetos M_6C , e portanto não influi na composição química dos componentes que agem na formação de fase líquida;
- (c) Na metalurgia convencional o teor de nióbio está limitado a aproximadamente 3%, podendo ser atingido valores mais elevados por técnicas de metalurgia do pó;
- (d) O Brasil ser o maior produtor mundial de nióbio e
- (e) Haver trabalhos recentes e detalhados em relação a adição de nióbio a aços rápido por metalurgia convencional [5] e estudos sobre a adição de nióbio a matrizes a base de ferro, via metalurgia do pó, com excelentes resultados [31], e cuja técnica pode ser prontamente assimilada para o caso dos aços rápidos.

Finalmente a última parte do presente estudo foi comparar a densificação dos sistemas M2/Fe-P em relação ao M2/Cu-P. Estas experiências visam a **diminuição da temperatura de sinterização** do aço rápido M2 para valores da ordem de 1150°C, e para tanto o sistema, nesta temperatura, deve ser provido de uma dada quantidade de fase líquida através de reações entre a matriz, carbonetos e aditivos.

O Fe-P não é estudado como adição aos aços rápidos, mas é teoricamente um provável substituto do Cu-P. Esta mudança seria benéfica pois o cobre causa alguns problemas em materiais a base de ferro como inchamento e exsudação [34], além das ilhas de cobre residuais na microestrutura serem de fácil riscamento, o que é prejudicial às propriedades de resistência ao desgaste.

7. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

7.1 - Materiais

Neste capítulo serão especificadas e caracterizadas as matérias-primas utilizadas, explicada a forma de planejamento e os equipamentos usados nos ensaios, bem como os métodos para a análise dos resultados.

A tabela 9 apresenta as características físico-químicas dos materiais utilizados.

ELEMENTO (%PESO)							
Material	C	Cr	Mo	V	W	O	N
M2	0.91	4.06	4.60	1.76	5.80	0.058	0.027
	C_t*	C_l*	Nb				
NbC	11.3	0.30	85.7				
Grafite	C_t*						
	98.5						
	P	Cu	Fe	Mn	Ca		
Fe-P	20.2	0.14	72.8	3.84	3.03		*C_t: Carbono Total
Cu-P	15.3	83.3	1.11	0.04	0.19		*C_l: Carbono Livre

M2:	Densidade Teórica	(g/cm ³):	8.00
	Densidade Aparente	(g/cm ³):	2.65
	Microdureza Vickers	(carga 90g):	220
	Tamanho de Grão Fischer	(µm):	175
	Tamanho Médio de Grão	(µm):	80.5
	Escoabilidade	(seg/50g):	32
NbC:	Densidade Aparente	(g/cm ³):	3.4
	Tamanho de Grão Fischer	(µm):	2.6
	Densidade Determinada	(g/cm ³):	7.0
Grafite:	Granulometria	(µm):	< 38
Cu-P	Granulometria	(µm):	< 38
Fe-P	Granulometria	(µm):	< 38

Tabela 9 - Características físico-químicas das matérias-primas

O pó de aço rápido AISI M2, importado, foi produzido por atomização à água e recozido. O carbono, na forma de pó de grafite, foi classificado e utilizada a fração com tamanho de partícula menor que 38µm. As ligas de cobre-fósforo e ferro-fósforo são normalmente utilizadas em fundições, sendo comercializadas na forma de pequenos

lingotes. Estes materiais por serem frágeis podem ser britados e moídos em moinho de discos, obtendo-se pós com granulometria menor que $38\mu\text{m}$, adequados para serem adicionados ao pó de aço rápido.

Os pó de carboneto de nióbio é fabricado comercialmente pela CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração a partir da carbonetação do óxido de nióbio.

A densidade verdadeira do pó de NbC foi determinada por picnometria utilizando-se água.

As composições químicas das ligas Cu-P e Fe-P, devido ao alto teor de fósforo contido, são muito difíceis de se analisar através das técnicas convencionais, pela não existência de padrões. A forma encontrada para se obter os teores destas matérias-primas foi através da análise por energia dispersiva (EDS) disponível no microscópio eletrônico de varredura, para tanto foram compactados briquetes com 700 MPa e 10mm de diâmetro de cada um dos materiais, sem a utilização de lubrificação na matriz. O resultado apresentado na tabela 9 corresponde a uma média de 10 regiões aleatórias da amostra.

7.2 - Planejamento das Experiências

O fluxograma da figura 22 mostra os experimentos realizados e o procedimento utilizado para sua execução.

7.2.1 - Mistura do Pós

Mistura Simples: Os pós de aço rápido e aditivos após serem pesados ($\sim 30\text{g}$) eram misturados em um misturador Túrbula T2C (1400 rpm) por 2h.

Mechanical Alloying: A mistura de M2 e NbC foi colocada no moinho attritor, tipo Molinex PE075, com capacidade de 0.25 l, da Netzsch do Brasil, juntamente com uma carga de 50 g de material e 100 ml de bolas de aço inoxidável de 3 mm de diâmetro, sendo processada por 1 hora a uma rotação de 1500 rpm, sob heptano e posteriormente seca ao ar.

7.2.2 - Compactação

Uma amostra cilíndrica de diâmetro igual a 10 mm e altura de aproximadamente 3 mm foi padronizada, sendo sua compactação feita com carga de 550 ou 700 MPa com lubrificação de estearato de zinco na matriz, feita em prensa semi-automática marca Fred Frey Mod. BA30, de capacidade igual a 30 toneladas e célula de carga Mod. CLCE 35k com capacidade para 35 toneladas.

7.2.3 - Sinterizações

As etapas de sinterização foram realizadas em forno tubular marca Etil de 3 Kw, onde foi acoplado um sistema de vácuo (bomba mecânica + bomba difusora) da Edwards Mod. EDM-6, conseguindo-se um nível de vácuo da ordem de 10^{-4} mmHg numa retorta de alumina de diâmetro interno igual a 15 mm, sendo a velocidade de aquecimento lenta, cerca de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e a velocidade de resfriamento de aproximadamente $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

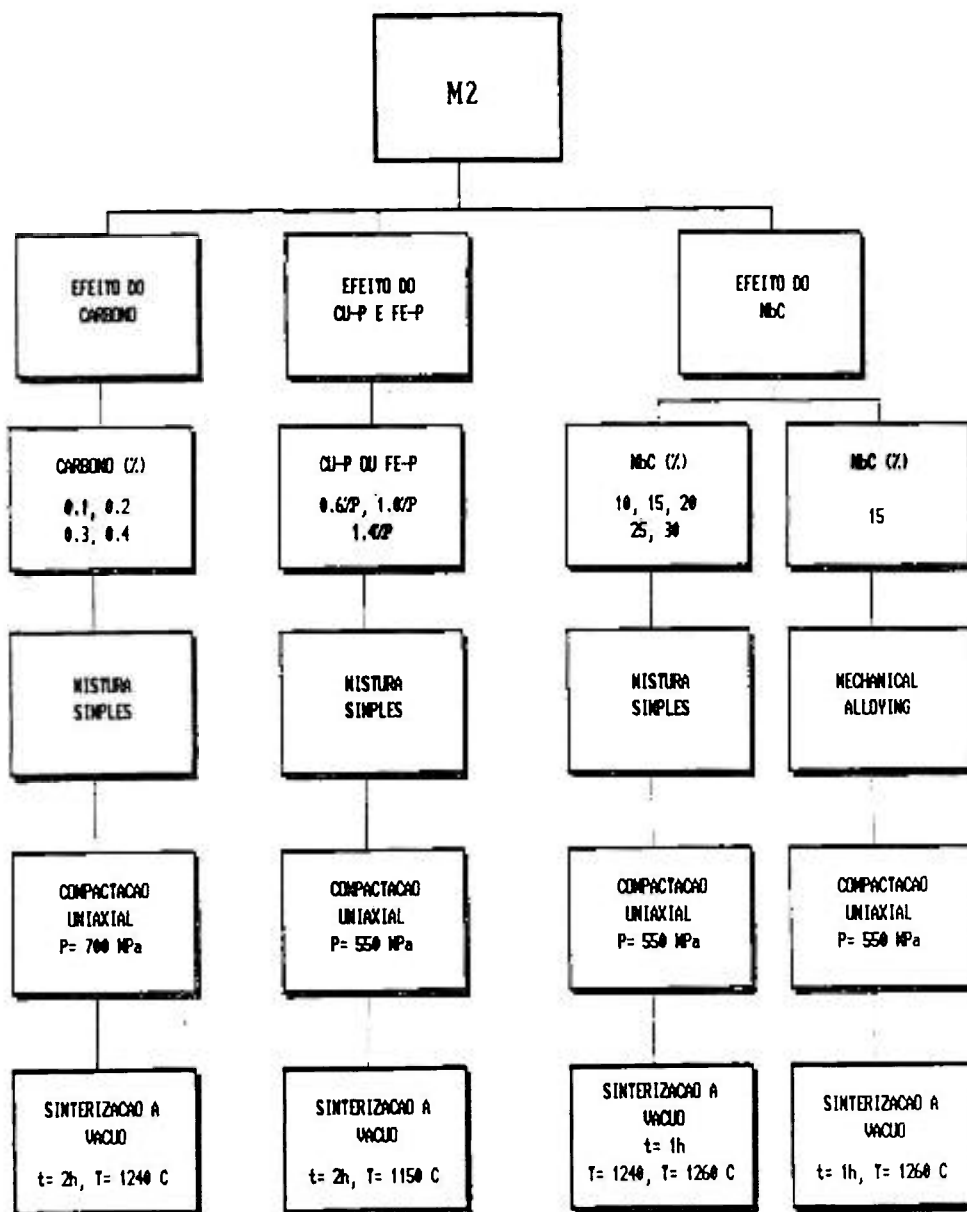


Figura 22 - Fluxograma das experiências

7.2.4 - Análise

As amostras para exames metalográficos foram embutidas em baquelite, lixadas e polidas com pasta de diamante de granulometrias de 6, 3 e 1µm. A análise por microscopia ótica foi realizada com o emprego do banco metalográfico ZEISS NEOPHOT 30, adaptado a um sistema de análise de imagens CAMBRIDGE modelo Quantimet 520.

O reativo de uso geral empregado foi o Nital 2%, adequado para revelar a microestrutura das ligas estudadas, sendo utilizado, por vezes, o ataque seletivo composto de

45 ml de Nital 5% + 45 ml de Picral 4% + 5 ml de HCl concentrado que permite uma melhor diferenciação entre os carbonetos tipo M_6C e MC [38].

A densidade hidrostática das amostras sinterizadas foi determinada utilizando-se o princípio de Arquimedes, de acordo com a norma ASTM B311-86.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada como ferramenta para a identificação e caracterização das fases presentes e mapeamento da distribuição de elementos químicos nas amostras, dispondo-se de um MEV CAMBRIDGE STEREOSCAN 240, com detector de elétrons retro-espalhados acoplado a um sistema de análises de micro-regiões por energia dispersiva (EDS) LINK AN 10000 e software Sheffield-Frame 3 para correção ZAF (número atômico, absorção e fluorescência), sendo feitas um mínimo de 5 análises para a obtenção de uma composição média de cada fase.

A dilatometria foi empregada para o acompanhamento das reações, principalmente a formação de fases líquidas durante a sinterização, para tanto utilizou-se um dilatômetro eletrônico para altas temperaturas marca NETZSCH 402 E.

8- RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1 - A Influência do Carbono nos Aços Rápidos

Este item procura abordar o efeito do carbono num contexto onde esta variável, em conjunto com a temperatura de sinterização, definem a quantidade de fase líquida presente durante a sinterização do aço rápido. A quantidade de fase líquida e o tempo que esta permanece no sistema são fatores fundamentais para o crescimento de grão e carbonetos pois definem a efetividade do mecanismo de solução-reprecipitação, principal responsável pelo transporte de matéria do sistema.

8.1.1 - Apresentação dos Resultados

Objetivando quantificar a ação do teor de carbono adicionado sobre o tamanho de grão do aço rápido M2 procedeu-se a uma série de experiências descritas no fluxograma da figura 22- item efeito do teor de carbono. Obteve-se o gráfico da figura 23, que em conjunto com as micrografias da figura 24, mostram claramente que a quantidade de fase líquida formada não é suficiente para eliminar a porosidade residual do material para teores de carbono adicionado abaixo de 0.1%, já a adição entre 0.15 e 0.20%C produz um sinterizado altamente densificado. A elevação do teor de carbono além destes níveis proporciona um crescimento de grão linear, a dissolução de carbonetos intragranulares do tipo M_6C , bem como o coalescimento dos carbonetos, M_6C e MC , que podem ser encontrados preferencialmente nos contornos de grão.

8.1.2 - Discussão dos Resultados

Os resultados experimentais obtidos na sinterização confirmam os dados da literatura [1, 18, 29], mostrando que a elevação do teor de carbono diminui a temperatura de início de formação da fase líquida e, conseqüentemente, aumenta a quantidade de líquido presente no sistema durante a sinterização.

Esta fase líquida se forma pela reação da matriz com os carbonetos, principalmente o M_6C [29], e tem duas funções básicas: a primeira é promover o rearranjo das partículas proporcionando altas taxas de densificação; a segunda é servir como uma via de alta velocidade de difusão para os elementos químicos. Assim os elementos químicos que compõe os carbonetos e grãos de menores dimensões se dissolvem no líquido e, posteriormente se precipitam nos carbonetos e grãos maiores levando a um aumento do tamanho médio dos componentes da microestrutura.

No caso específico do aço rápido M2 há a formação abrupta de uma grande quantidade de fase líquida, aproximadamente 15% em volume, num pequeno intervalo de temperatura, como mostrado na figura 25, que acelera os mecanismos de rearranjo e solução-reprecipitação. Este fato causa um problema muito sério no processamento dos aços rápidos que é a pequena faixa ($\pm 3^\circ C$) onde a sinterização proporciona um produto com uma densidade superior a 99%.

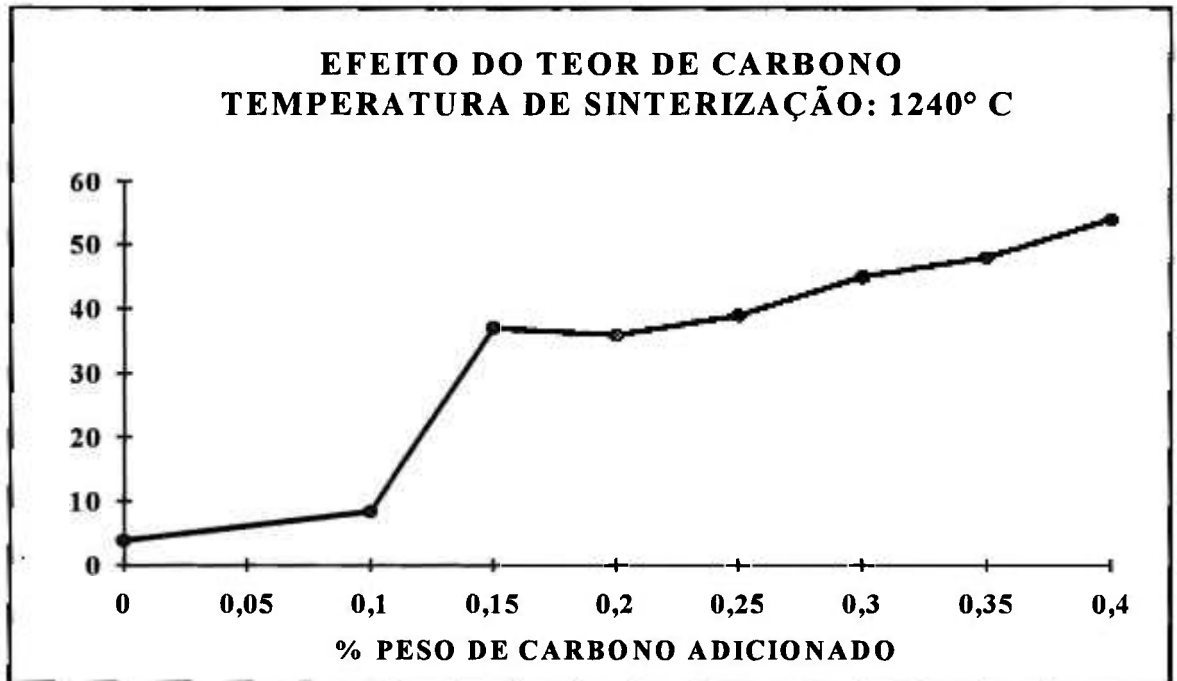


Figura 23 - Efeito do teor de carbono adicionado sobre o tamanho de grão para o aço rápido M2 (1240°C/2h - vácuo).

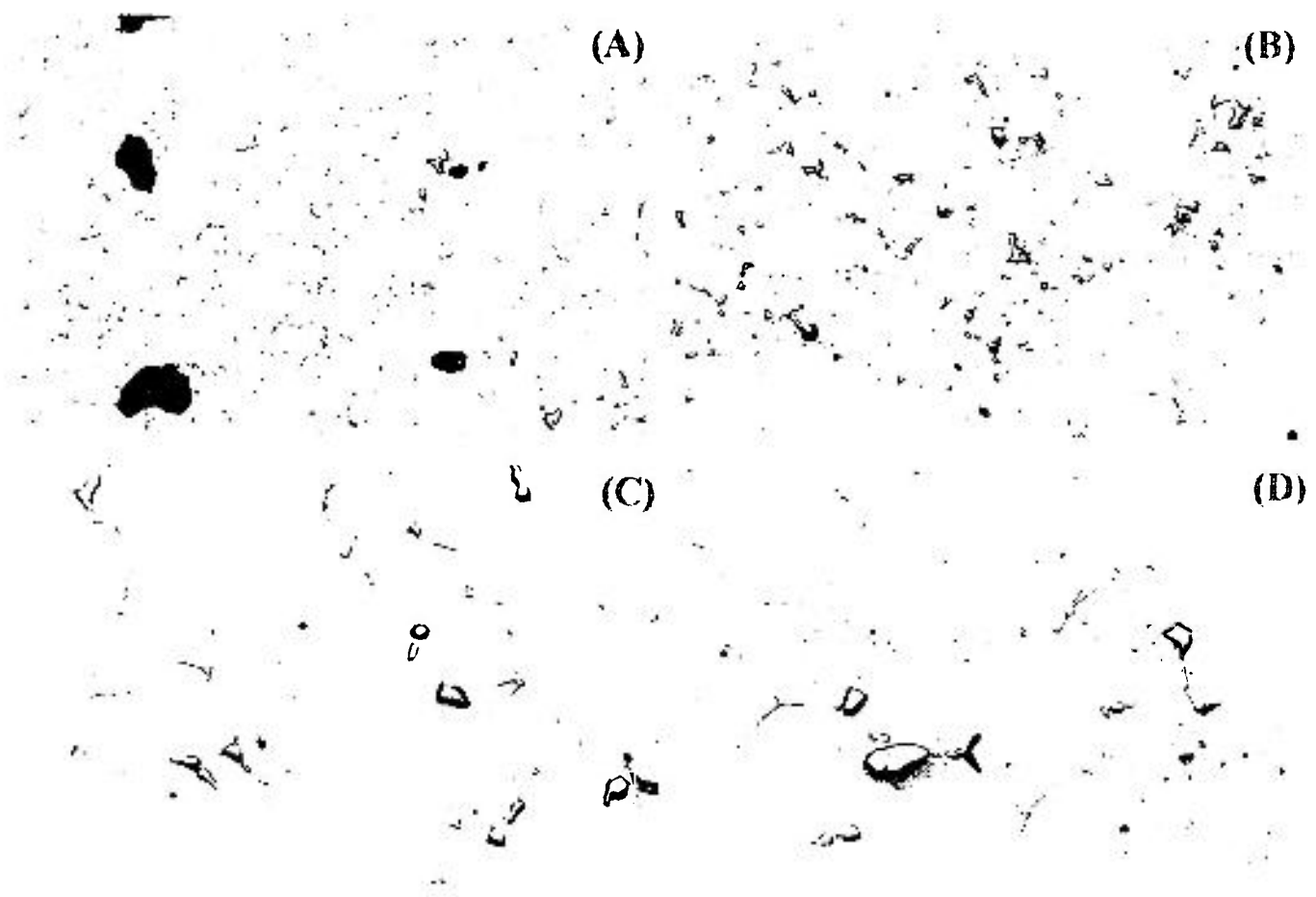


Figura 24 - Efeito do teor de carbono sobre a microestrutura. (A) 0.1%C, (B) 0.2%C, (C) 0.3%C, (D) 0.4%C (1240°C / 2h - vácuo) - 250x. Ataque: Nital + Picral +HCl

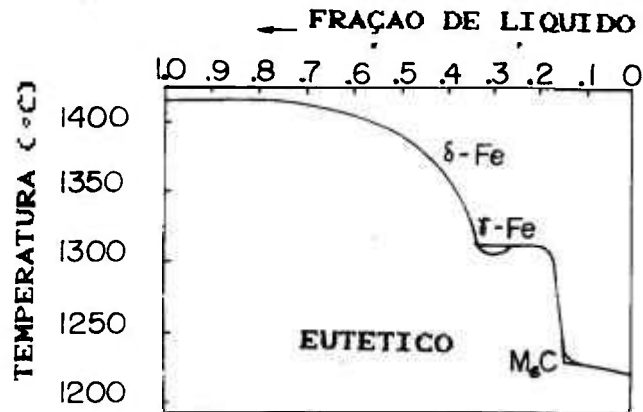


Figura 25 - Fração volumétrica de líquido em função da temperatura para o aço M2 (0.8%C, 6.1%W, 4.9%Mo, 4.2%Cr, 1.82%V e 0.3%Si) [7].

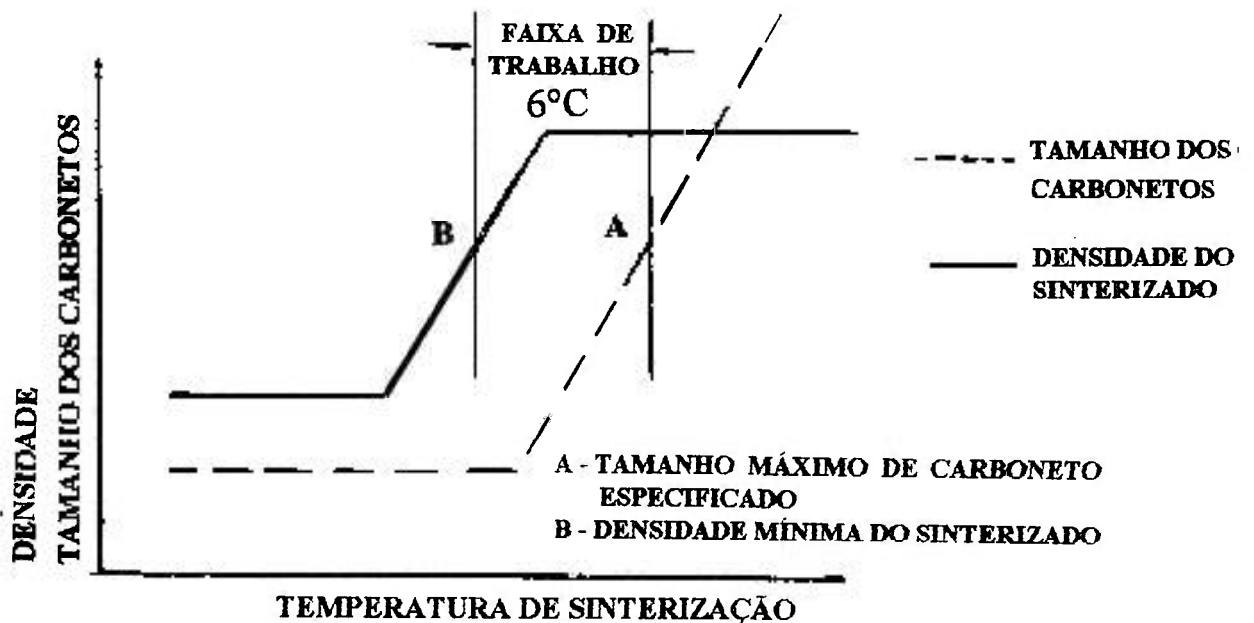


Figura 26 - Esquema mostrando a faixa de temperaturas de sinterização adequada para o aço rápido M2 [18].

da densidade teórica, como esquematizado na figura 26 [18].(*) Abaixo desta faixa ótima de temperaturas a formação de líquido não é suficiente para a densificação resultando em um alto nível de porosidades, acima deste limite a estrutura torna-se grosseira, devido ao

(*) Isto implica em cuidados especiais, como por exemplo a manutenção de um perfil de temperatura dos fornos de sinterização bem estável, o que gera gastos adicionais em controles de temperatura e atuadores mais preciso, além de um maior risco de obtenção de produtos que não atendam as características especificadas.

aumento do tamanho de grão e dos carbonetos, sendo que ambas as situações reduzem as propriedades mecânicas do aço rápido, especialmente sua tenacidade.

Posto isto, deve-se analisar os principais fatores que influem na quantidade e duração da fase líquida nos aços rápidos e como eles afetam as características microestruturais deste material.

A formação de uma dada quantidade de fase líquida depende do ajuste do binômio **temperatura de sinterização e teor de carbono na liga (*)** para que o sistema se encontre dentro do campo Líquido + Austenita + Carbonetos ($L+\gamma+C$), como mostrado na figura 27.

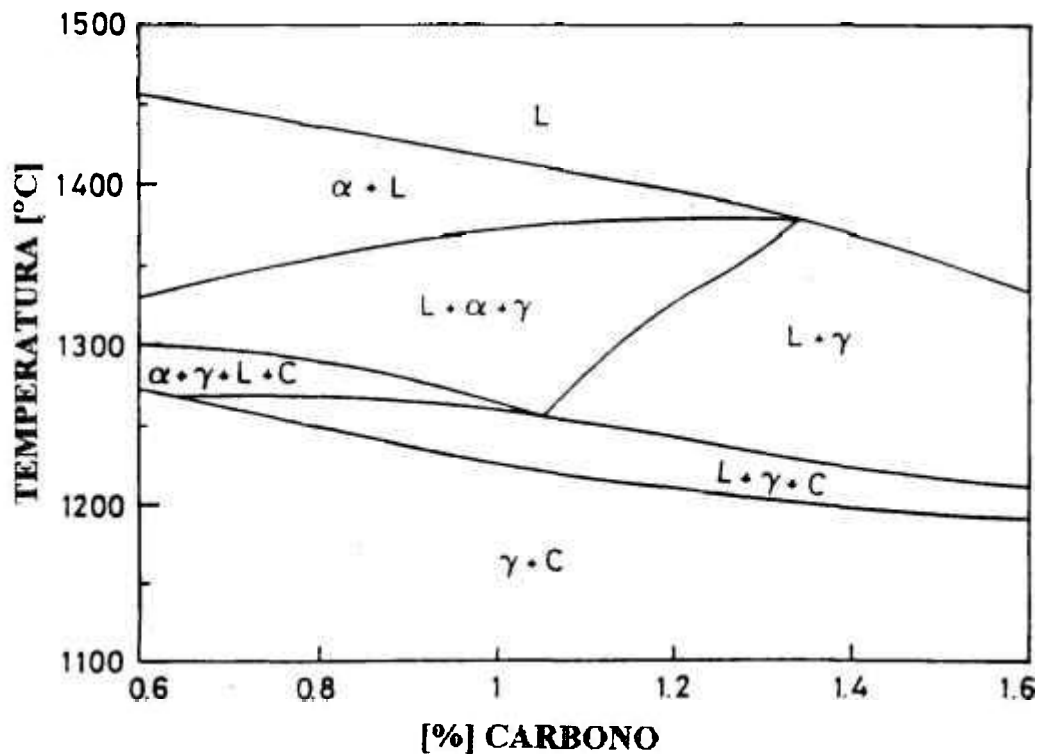


Figura 27 - Pseudobinário para o aço M2, mostrando as fases estáveis em função do teor de carbono e da temperatura [3].

A partir do diagrama da figura 25 pode-se dizer que a elevação da temperatura de sinterização desloca o sistema no sentido de aumentar a quantidade de líquido. O carbono age especificamente na diminuição das temperaturas de reações dos aços rápidos, especialmente a temperatura solidus (cada 1%C adicionado causa a redução de 111°C na temperatura solidus do aço M2 [7]).

A figura 28 [3] ilustra a variação do tamanho de grão em função do desvio em relação a temperatura ótima de sinterização, para um tempo de 1 hora, utilizando-se o aço rápido M2 (0,91%C) sinterizado à vácuo. Nota-se que pequenas variações de temperatura produzem um rápido crescimento de grão.

(*) Um ponto a ser ressaltado é que o dado mais importante para o estudo do efeito do carbono é o **teor final** deste elemento na liga pois, como já foi dito anteriormente, o carbono reage com o oxigênio presente no sistema, que pode ter origem no pó de aço rápido, nas adições [30] e na atmosfera de sinterização [1,18].

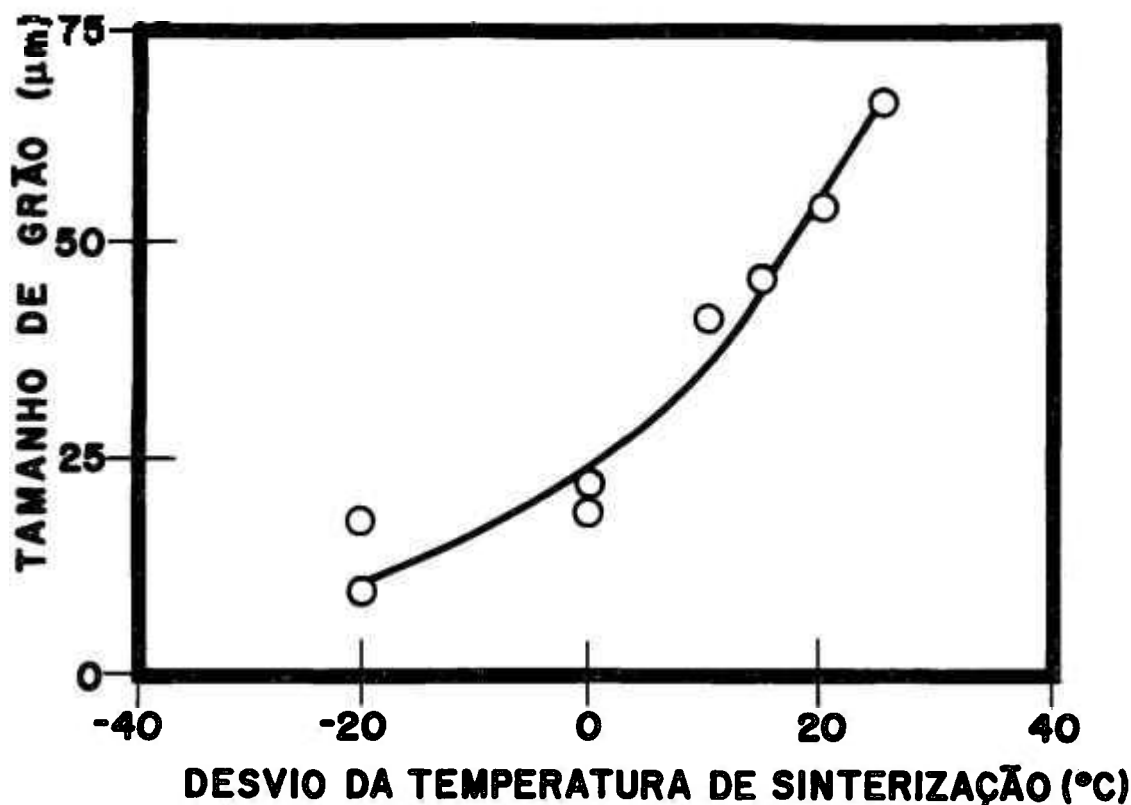


Figura 28 - Tamanho de grão em função da variação em relação a temperatura ótima de sinterização [3].

A comparação entre os gráficos da figura 23 e 28 mostra que variações de 10°C, comuns a nível industrial, ou um excesso de 0,1%C, respectivamente, podem ser motivos para que um lote de peças resultantes da sinterização deste aço seja considerado insatisfatório, já que muitas propriedades dependem do tamanho de grão e carbonetos e, segundo Martins [1], o tamanho médio de grão dos aços rápidos não devem ser superior a 15-16μm (*).

Finalmente, deve-se destacar a influência do tempo de sinterização, pois este parâmetro age no sentido de aumentar o tamanho final de grão. Takajo [29] e Martins [1] constataram que a densificação do aço rápido M2 ocorre nos primeiros 10 minutos de sinterização, desde que a temperatura de sinterização para dado teor de carbono seja adequada para formar uma quantidade suficiente de fase líquida (cerca de 5% para o aço M2 [29]), como mostrado na figura 29. Assim um maior tempo de sinterização na temperatura ótima propicia a ação dos mecanismos de difusão, prolongando o estágio de solução-reprecipitação.

Constata-se que longos períodos de tempo (superiores a 1 hora) na sinterização do aço rápido M2 não fornecem benefícios microestruturais quando a relação entre o teor de carbono e a temperatura de sinterização está otimizada. Pode-se notar que, em amostras altamente densificadas, o tamanho de grão mínimo obtido quando se varia a temperatura é

* Geralmente é considerado grão médio aquele cujo tamanho oscila entre 11 e 16μm, grão fino o que é inferior a 10 μm e grão grosseiro o que tem dimensões acima de 17μm [1].

da ordem de $20\mu\text{m}$ para uma hora de sinterização (figura 28) [3], enquanto que os resultados obtidos com a variação do teor de carbono fornece um tamanho de grão de $35\mu\text{m}$ para um tempo de sinterização de 2 horas (figura 23). Portanto, é difícil conseguir, nas condições utilizadas neste trabalho, uma peça apenas sinterizada que obedeça os requisitos referentes ao tamanho de grão.

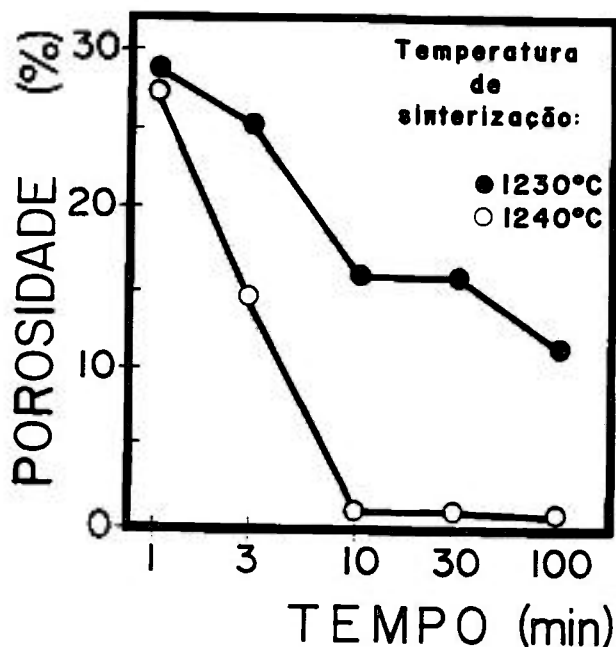


Figura 29 - Porosidade em relação ao tempo de sinterização para o aço M2 [29].

8.2 Influência da Adição de Carboneto de Nióbio

O carboneto de nióbio foi adicionado ao aço rápido no sentido de aumentar a resistência ao desgaste deste material, formando um compósito onde a quantidade de fase dura (NbC) pode ser variável, e o líquido, fase ligante do sistema, é obtido através das reações entre os carbonetos (principalmente o M_6C) e a matriz do aço M2 (veja seção 5.1).

O estudo se concentrou, num primeiro momento, em verificar a influência de altas frações de NbC (10 a 30%) sobre a densidade e a microestrutura do aço M2 processado por mistura simples, em seguida visou-se a homogeneização e refino da estrutura por utilização do processamento via "mechanical alloying", conforme mostrado na fluxograma da figura 22 - item efeito do NbC.

8.2.1 - Apresentação dos Resultados

O processamento por simples mistura dos pós de M2 e NbC produz uma diminuição do grau de densificação com a adição do carboneto de nióbio ao aço rápido para ambas as temperaturas de sinterização 1240°C e 1260°C , conforme mostrado na figura 30. O sistema evolui de uma situação onde a fase contínua é o aço rápido (figura 31A), até 10% em massa NbC, para um estado onde o carboneto de nióbio forma uma rede contínua com a presença de alta fração de poros, acima de 15% de em massa de NbC (figura 31B). A

análise mais apurada da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura, revela devido ao contraste por número atômico, a presença de carbonetos M_6C para $M_2+10\%NbC$ (figura 31C) e, quando se aumenta o teor de NbC, nota-se a diminuição do carboneto M_6C (figura 31D), chegando a não se verificar o M_6C para a adição de 30% de NbC. Realizou-se a análise de toda a superfície das três amostras de $M_2+30\%NbC$ disponíveis e não se percebeu em nenhuma delas a tonalidade mais clara característica do carboneto M_6C .

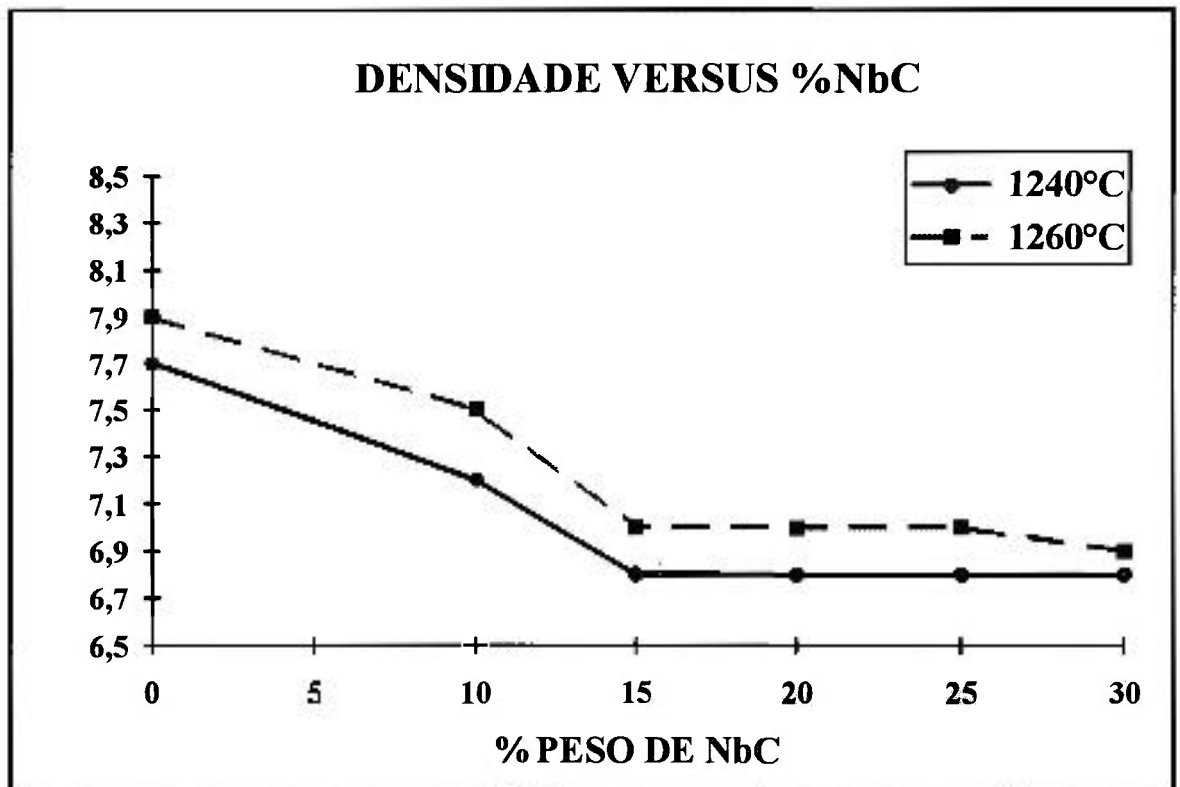


Figura 30 - Densidade versus %NbC para $M_2+X\%NbC$ (Mistura simples - 1240 ou 1260°C / 1h - vácuo)

A análise química dos constituintes do sistema, apresentada na tabela 10, mostra que a composição da matriz do compósito permanece relativamente constante com a adição de 10% ou 30% de NbC, não dissolvendo teores mensuráveis, pela técnica de análise por EDS, de nióbio. O NbC aumenta seu teor de nióbio com o aumento da fração de carboneto adicionada, sendo que para 30% de NbC há uma menor solubilidade de outros elementos (V, W, Mo, Fe e Cr). O carboneto M_6C encontrado no $M_2+10\%NbC$ também não possui teores mensuráveis de nióbio.

O processamento via **mechanical alloying** da liga $M_2+15\%$ em massa de NbC produziu uma densidade de 7.2 g/cm^3 e uma estrutura com distribuição uniforme de carbonetos e sem a formação de agregados. O tamanho de grão se torna muito menor (da ordem de $10\mu\text{m}$) em relação aos materiais produzidos por mistura simples (aproximadamente $50\mu\text{m}$), conforme pode ser visto por comparação das micrografias das figuras 32 e 33 com as da figura 31.

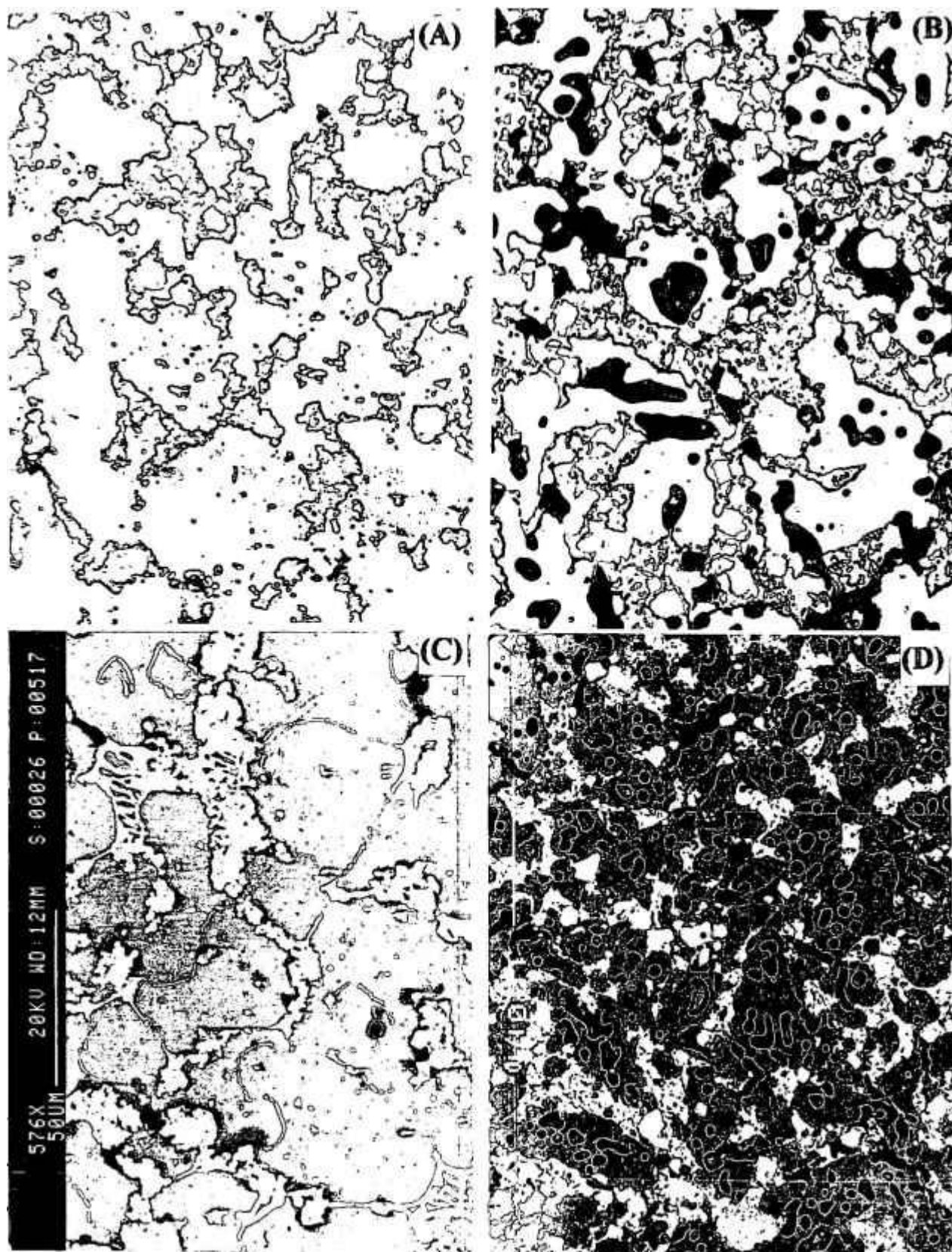


Figura 31 - Influência da fração em peso de NbC na microestrutura. (A) M2+10NbC - 250x. (B) M2+30%NbC - 250x. (C) M2+10%NbC - MEV (Eletrons Retroespalhados). (D) M2+30%NbC - MEV. (Mistura Simples - 1260°C / 1h - vácuo).

O compósito M2+15%NbC (mechanically alloyed) tem em sua microestrutura uma matriz com composição química semelhante à matriz do M2+10% ou M2+30% NbC (mistura simples) além de dois tipos de carbonetos o M_6C e o NbC (*), cujas análises químicas são apresentadas na tabela 10.

O carboneto M_6C que ocorre no compósito processado por mechanical alloying possui uma composição química próxima ao M_6C encontrado no M2+10%NbC (mistura simples) tendo, contudo, uma menor solubilidade de tungstênio (~30%) e maior de ferro (46%), e se localiza preferencialmente nos contornos de grão.

O NbC tem uma grande variação no teor de elementos de liga, sendo possível se distinguir tanto carbonetos de nióbio com composição química próxima daqueles encontrados no M2+10%NbC (mistura simples) onde a porcentagem de nióbio é de aproximadamente 75% e o teor de vanádio de cerca de 11%, quanto carbonetos de nióbio de alto teor de nióbio, cerca de 91%, com baixa solubilidade dos outros elementos de liga. O NbC pode ser encontrado principalmente nos contornos e em menor quantidade no interior dos grãos, quase sempre associados com microporosidades.

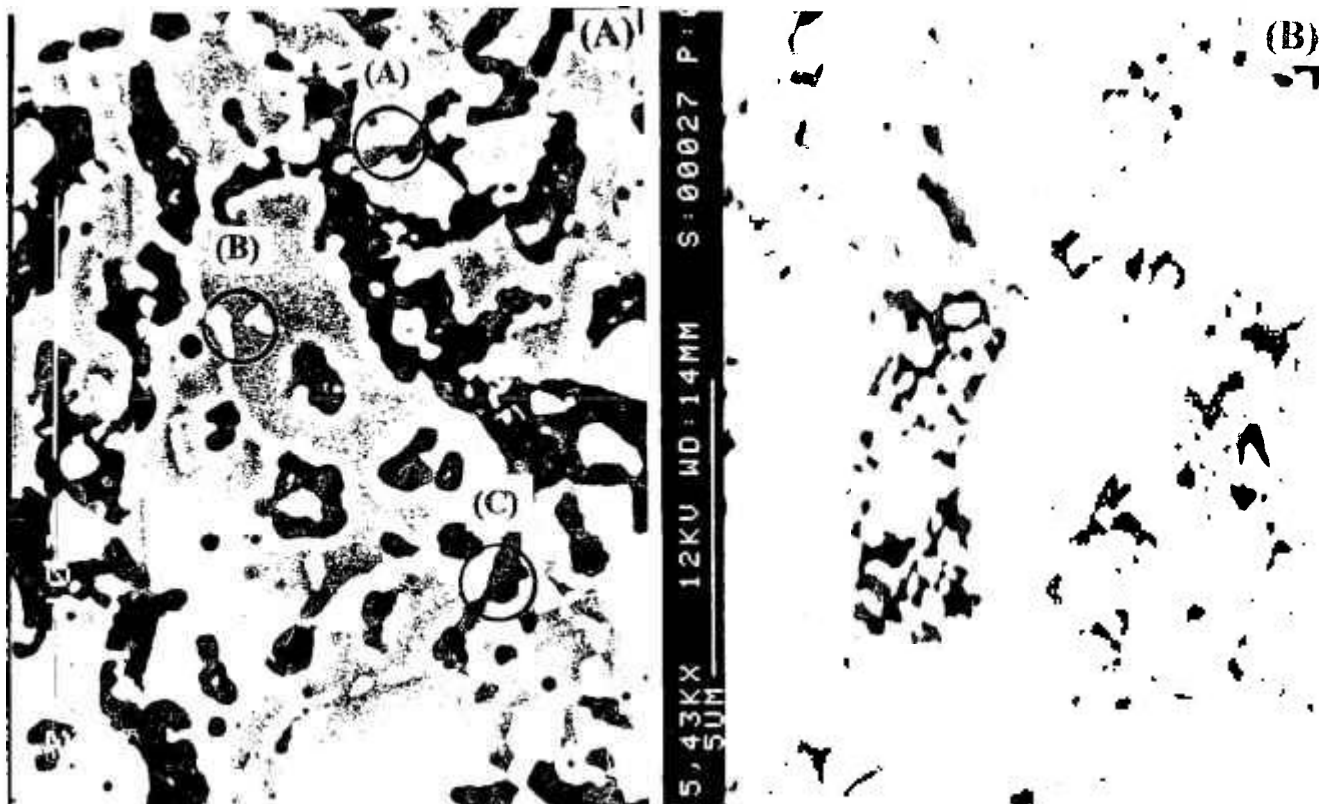


Figura 32 - (A) M2+15%NbC MEV. Fase (A) NbC, Fase (B) M_6C e Fase (C) - fase rica em nióbio (possivelmente Nb_2C). (B) Detalhe mostrando as microporosidades associadas ao carboneto de nióbio (Mechanical alloyed - 1260°C / 1h, vácuo).

(*) A microestrutura muito fina do compósito M2+15%NbC (mechanical alloyed) dificulta a análise precisa de sua composição química, pois a região onde é produzido raios-X é, por vezes, maior que a partícula que está sendo analisada e, portanto, com uma maior dispersão de valores. Para se obter análises reprodutíveis houve a necessidade de se diminuir a tensão de 20 para 12 KV e se utilizar aumentos da ordem de 16.000 vezes.

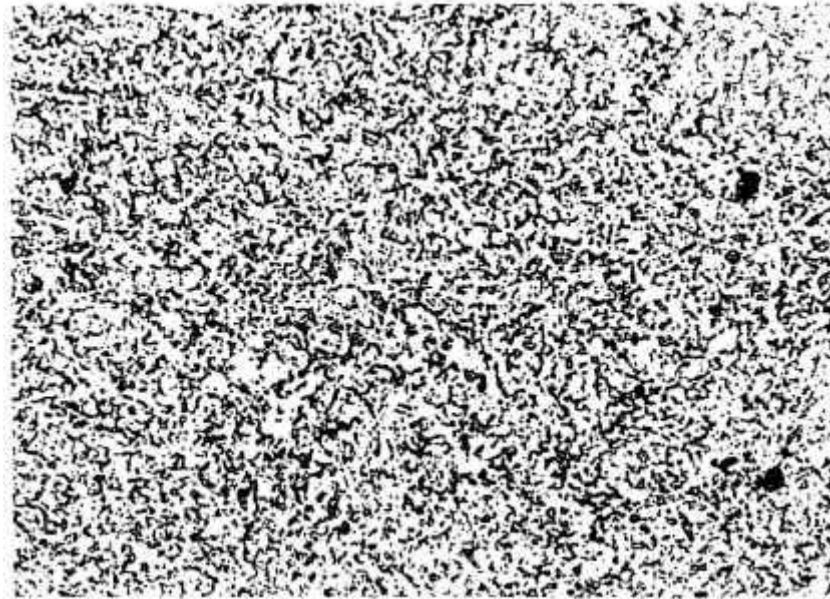


Figura 33 -Microscopia ótica da liga M2+15%NbC, (Mechanical alloyed - 1260°C / 1h, vácuo). Aumento 300x, Sem ataque.

		Elementos Químicos (% PESO)					
Material	Local	W (±Δ)	Mo (±Δ)	Fe (±Δ)	Cr (±Δ)	Nb (±Δ)	V (±Δ)
M2-NbC 10%(MS)	Matriz	5.5±0.4	3.0±0.5	85.7±0.7	4.5±0.1	0.0	1.1±0.2
M2-NbC 10%(MS)	NbC	7.1±0.3	8.6±0.5	2.1±0.8	0.5±0.1	75±2	6.9±0.5
M2-NbC 10%(MS)	M ₆ C	39±4	17±2	37±6	3.6±0.2	0.0	2.8±0.1
M2-NbC 30%(MS)	Matriz	5.6±0.1	2.7±0.1	86.3±0.1	4.6±0.1	0.0	0.7±0.1
M2-NbC 30%(MS)	NbC	5.0±0.2	6.5±0.3	0.9±0.3	0.3±0.1	84.0±0.8	2.8±0.3
M2-NbC 30%(MS)	M ₆ C	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
M2-NbC 15%(MA)	Matriz	4.2±0.6	3.1±0.3	87.8±0.9	4.0±0.1	0.0	0.7±0.1
M2-NbC 15%(MA)	M ₆ C(**)	30±1	15.4±0.6	46±2	2.6±0.2	5±2	0.4±0.2
M2-NbC 15%(MA)	NbC(**)	2±1	3.3±0.4	3.7±0.5	3.3±0.2	76±2	10.8±0.4
M2-NbC 15%(MA)	NbC(**) (***)	0.3±0.5	4.0±0.6	3.2±0.8	0.2±0.1	91±2	0.1±0.2

(*) não foi encontrado carbonetos do tipo M₆C na liga M2-NbC-30%

(**) a tensão utilizada para a análise por EDS foi modificada de 20KV para 12KV

(***) representa a análise química do NbC que possui alto teor de nióbio.

Observação: Por vezes, a somatória dos teores de um dado elemento químico, em cada um dos carbonetos onde ele aparece e na matriz do aço, é superior a quantidade nominal deste elemento na liga. Este fato indica que a área analisada ultrapassou o tamanho dos microconstituintes, havendo a contribuição de outros carbonetos ou da matriz adjacente.

Tabela 10 - Composição química dos constituintes dos compósitos M2+NbC processados por mistura simples (MS) e mechanical alloying (MA).

8.2.2 - Discussão dos Resultados

A explicação para a drástica diminuição da densidade do compósito com a adição de NbC por mistura simples se deve basicamente a uma menor capacidade deste sistema formar líquido em relação ao M2 puro, para uma dada temperatura, já que parte do M2 é substituído por NbC. Deve-se ressaltar a influência da menor densidade do NbC (7 g/cm^3) e do grau de oxidação do carboneto no sentido de diminuir a densidade final do sinterizado.

A mudança na estrutura observada nos casos limites: M2+10%NbC em relação ao M2+30%NbC, figura 31, pode ser entendida levando-se em conta a grande capacidade dos carbonetos de nióbio formarem ligações entre si, dando origem a agregados [36]. Assim, a sequência de eventos que ocorre na sinterização dos compósitos M2+NbC processados por mistura simples dos pós, dependendo o teor de NbC adicionado, pode ser discutido como se segue:

M2 com teores menores ou iguais a 10% de NbC - A fase líquida se forma e leva o NbC para os contornos de grão, formando agregados destes carbonetos, mas a fase contínua ainda é a matriz de aço rápido. Há também a precipitação de carbonetos tipo M_6C nos contornos, muitos dos quais na forma de eutéticos, entremeados aos agregados de NbC (figura 31C).

M2 com teores maiores ou iguais a 15% de NbC - A quantidade de carbonetos de nióbio adicionada é tal que há um grande número de contatos NbC/NbC, estes se aglomeram durante o aquecimento e início de formação da fase líquida, originando um esqueleto rígido que não permite que a etapa de rearranjo seja efetiva, ocasionando uma grande quantidade de poros na estrutura e a estabilização do nível de densificação, em aproximadamente 7 g/cm^3 , para as duas temperaturas de sinterização utilizadas. O desaparecimento do carboneto M_6C da microestrutura do M2+30%NbC, deve ter ocorrido pela dissolução deste carboneto na fase líquida e, posteriormente, uma grande parte de seus elementos de liga foram retirados do líquido para se dissolver no carboneto de nióbio, como pode ser percebido pela tabela 10, não restando um teor suficiente para que pudesse precipitar quantidades apreciáveis de M_6C .

Para explicar o acentuado refino de grão do M2+15%NbC (mechanical alloyed), figuras 32 e 33, em relação aos materiais processados por mistura simples deve-se saber que o potencial para o crescimento de grão é a progressiva homogeneização de composição química entre as fases líquida e sólida, o que é obtido durante o estágio de solução reprecipitação. De modo geral, a solubilidade de uma partícula na fase líquida é descrita pela equação [31]:

$$C_{ai} = C_0 * [1 + (2 \cdot \gamma_{sl} \cdot \Omega / kT) * 1/a_j], \text{ onde:}$$

C_{ai} = solubilidade das partículas;

C_0 = solubilidade da fase sólida para $a_j = \infty$;

γ_{sl} = tensão superficial entre sólido e líquido;

Ω = volume de um átomo;

k = constante de Boltzmann;

T = temperatura;

a_j = raio de curvatura das partículas.

Como a solubilidade da fase sólida no líquido é inversamente proporcional ao seu raio de curvatura, o material sólido de uma partícula pequena (Y) será dissolvido e precipitado numa partícula maior (X), ocorrendo o crescimento de grão (figura 34). Se, no entanto, partículas inertes (Z) forem colocadas na microestrutura, não é mais possível haver precipitação de elementos nas posições onde estas partículas estão localizadas, havendo ainda uma mudança no raio de curvatura do grão entre duas partículas inertes vizinhas (de R_A para R_A'). Quando o valor de raio de curvatura (R_A') alcançar o tamanho das partículas pequenas ($R_A' = R_B$) cessa o potencial para o crescimento de grão. Assim, quanto menor a distância entre as partículas inertes fixas na microestrutura mais rapidamente cessará o crescimento de grão.

Conclui-se que a principal diferença entre os processamentos é que no mechanical alloying as partículas de NbC estão cravadas nas partículas de aço e não apenas justapostas como ocorre na mistura simples, portanto não são levadas pela fase líquida que se forma no sistema, promovendo um ancoramento efetivo dos contornos de grão. (*)

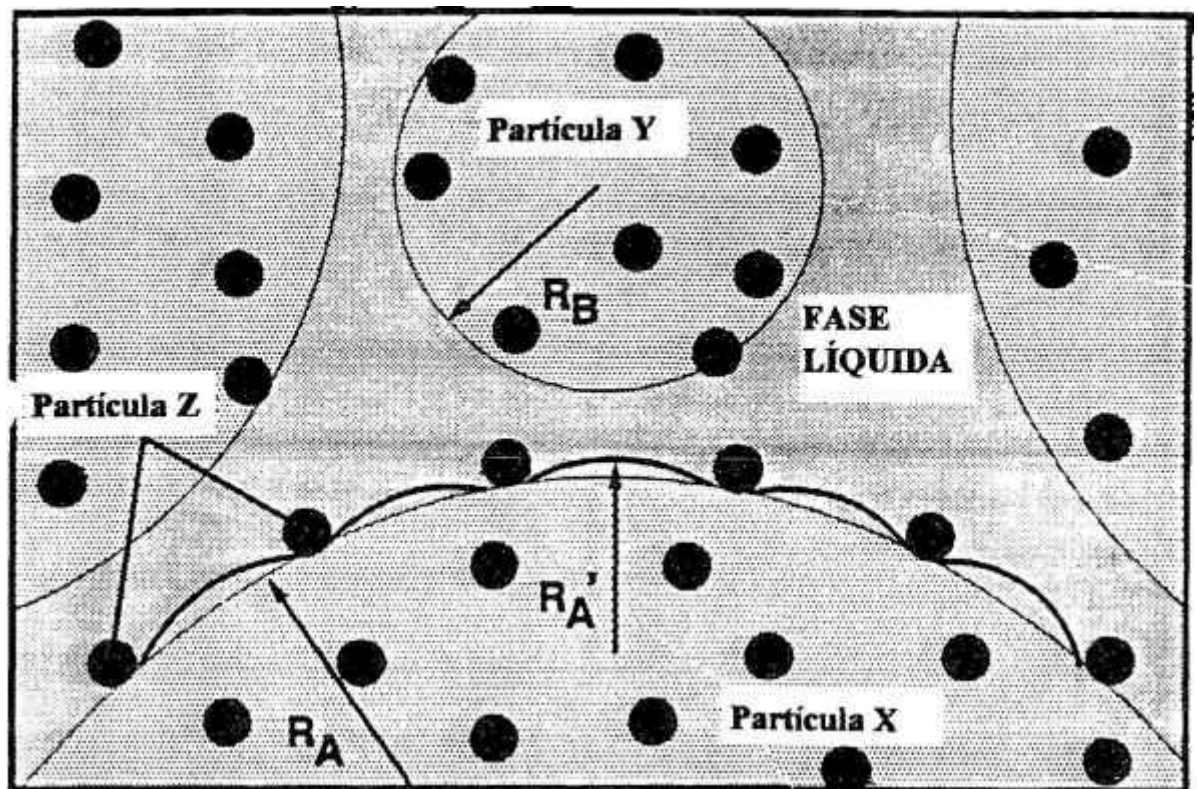


Figura 34 - Esquema do crescimento de grão em sinterização com fase líquida na presença de partícula de 3º fase inerte [31].

(*)A título de observação sobre o processo de moagem em moinhos de alta energia deve-se notificar que este o processo está sujeito a variáveis como: massa de pó a ser processado, tempo de moagem, nível de líquido no recipiente de moagem, quantidade de esferas para moagem e velocidade do eixo. Se o ciclo de moagem para dado material não tiver sido otimizado, pode ocorrer o simples amassamento das partículas, tornando sua forma alongada, o que, por vezes, impossibilita a compactação.

Analisando-se a microestrutura típica do material processado por mechanical alloying, repara-se nas microporosidades dispersas pela matriz associadas aos carbonetos de nióbio, mostrada em detalhe na figura 32B. Essas microporosidades podem estar relacionadas a inúmeros fatores, desde a baixa quantidade de fase líquida do sistema devido a temperatura e/ou teor de carbono não ser suficiente para o preenchimento desses poros, até uma diminuição da molhabilidade entre a interface do NbC e da matriz, devido a oxidação das partículas durante o processo de mechanical alloying, já que não foi constatado este tipo de porosidade quando o compósito M2+10% NbC é obtido por mistura simples. Outra possibilidade seria a aglomeração das pequenas partículas de NbC entre si deixando porosidades residuais, que por terem reduzidas dimensões, não conseguem ser preenchidas.

A fase (C) possui um alto teor de nióbio (~91%) com baixa solubilidade dos outros elementos, se tratando de um carboneto de nióbio mais puro, conforme referenciado por Cescon [5]. O aumento da adição de NbC ao aço rápido, age no sentido de dissolver os elementos de liga que constituem os carbonetos M_6C , que tomam parte da composição química do carboneto de nióbio, havendo, portanto, uma diminuição gradativa da quantidade de M_6C , até o ponto de não se encontrar este carboneto na microestrutura.

A existência de uma mistura de carbonetos de nióbio puros com carbonetos de nióbio com outros elementos dissolvidos nos grandes aglomerados presentes pode explicar o aumento do teor de nióbio no NbC da liga M2+30%NbC, sendo que no processamento por mechanical alloying este carboneto de nióbio mais puro pode ser individualizado, devido aos microconstituintes estarem melhor dispersos na matriz.

De uma maneira geral, a presença de grandes aglomerados de carbonetos nos contornos de grão no M2+NbC (mistura simples), que dependendo do teor de carboneto adicionado pode estar associada a um alto nível de porosidade, certamente provocará uma acentuada diminuição da tenacidade do material, sendo um provável fator limitante ao teor máximo de NbC possível de se adicionar ao M2 pelo método de mistura simples, já a alta fração em área de fase dura aumentará a resistência ao desgaste analogamente ao sistema aço/ Al_2O_3 [17]. O material processado por mechanical alloying deverá, dependendo da aplicação, ter um desempenho superior ao compósito fabricado por mistura simples tanto a nível de propriedades mecânicas quanto em termos de resistência ao desgaste em analogia ao trabalho de Gutfeld [31], cujos resultados são mostrados nas figuras 17 e 18.

8.3 - Influência da Adição de Cu-P e Fe-P

A adição de ligas a base de fósforo ao aço rápido, no caso Cu-P e Fe-P, tem como motivação a diminuição da temperatura de sinterização para um patamar ao redor de 1150° C, pois há nestes aditivos a formação de fases líquidas a partir de 715°C (Cu-P) e 1050°C (Fe-P) que aceleram a cinética de sinterização.

Na primeira etapa de experimentos procurou-se reproduzir algumas sinterizações realizadas por Bolton [11, 33] para se familiarizar com o processamento do M2/Cu-P; fez-se também análises dilatométricas deste material no sentido de entender as diferenças dos mecanismos de sinterização deste material em relação ao M2 puro. A segunda parte do trabalho visou testar a eficiência da adição de fósforo via liga Fe-P. O planejamento de experiências está mostra na figura 22 - item efeito do Cu-P e Fe-P.

8.3.1 - Apresentação dos Resultados

A figura 35 apresenta o resultados de densidade hidrostática em função do teor de fósforo. O gráfico indica que o valor máximo de densificação (8 g/cm^3) para o nível de pressão utilizado (550 MPa) é atingido para o teor de fósforo de 1,4% e 1,0% quando a adição é feita via Cu-P e Fe-P, respectivamente.

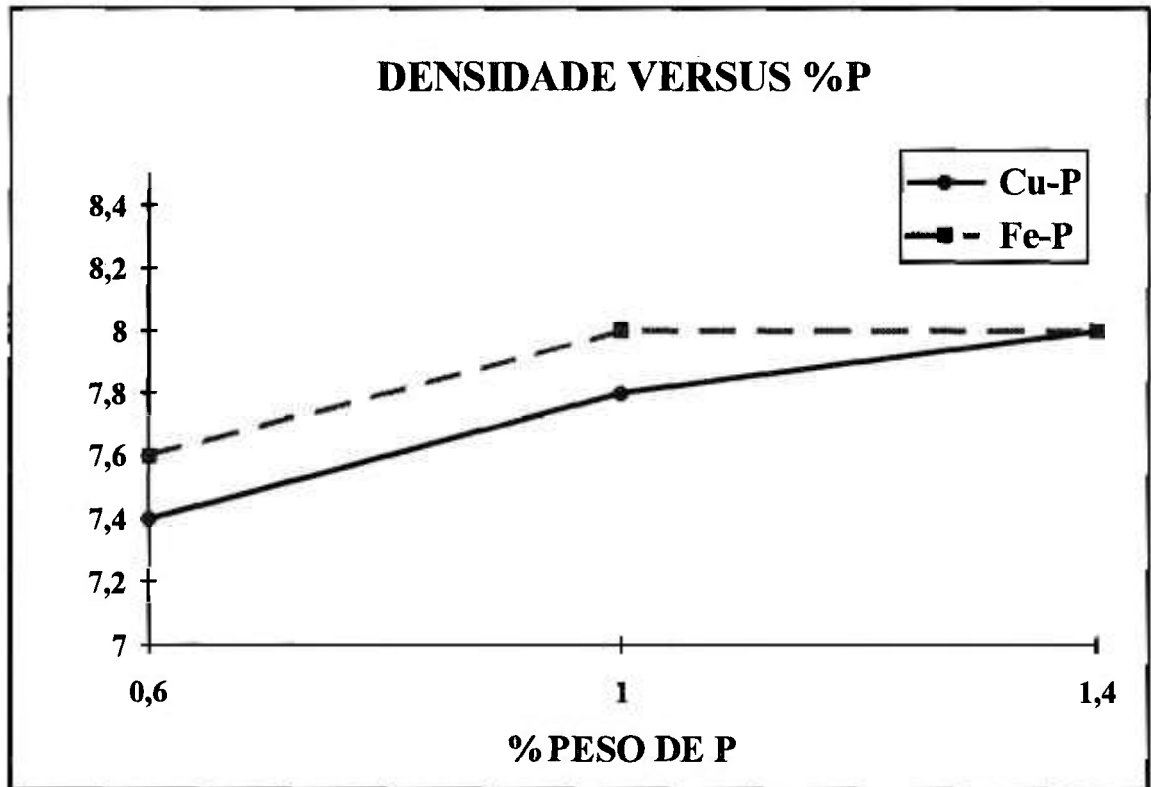


Figura 35 - Densidade hidrostática em função do teor de fósforo adicionado via Cu-P ou Fe-P (Mistura Simples - 1150°C / 2h - vácuo).

As microestruturas resultantes após sinterização dos aços rápidos a base de fósforo são mostradas na figura 36 e 37.

Nota-se que a adição de 0,6% de fósforo via Cu-P não proporciona um alto grau de densificação, permanecendo uma grande quantidade de poros na estrutura (figura 36A). Este nível de porosidade diminui com o aumento do teor de fósforo. Uma outra característica destes materiais é a presença de ilhas de cobre dispersas na matriz, mostradas na figura 37A.

No caso da adição de fósforo ser feita através da liga Fe-P, as micrografias revelam a nucleação de perlita, inicialmente nos contornos de grão (figura 36D e 36E), e que ela aumenta de quantidade, crescendo para o interior do grão, com o aumento do teor de fósforo no aço. A microscopia eletrônica da figura 37D revela que esta perlita está, por vezes, associada a fosfetos de ferro.

Em ambos os casos, tanto para a adição de Cu-P como de Fe-P, a elevação do teor de fósforo promove um aumento do tamanho médio de grão e do tamanho de carbonetos, principalmente o M_6C . Percebe-se ainda que existe uma menor quantidade de carbonetos M_6C secundários (intragranulares) e um maior tamanho de grão e maior tamanho de

carbonetos M_6C intergranulares na liga M2/Fe-P (figura 36 D, E e F) que no M2/Cu-P (figura 36 A, B e C).

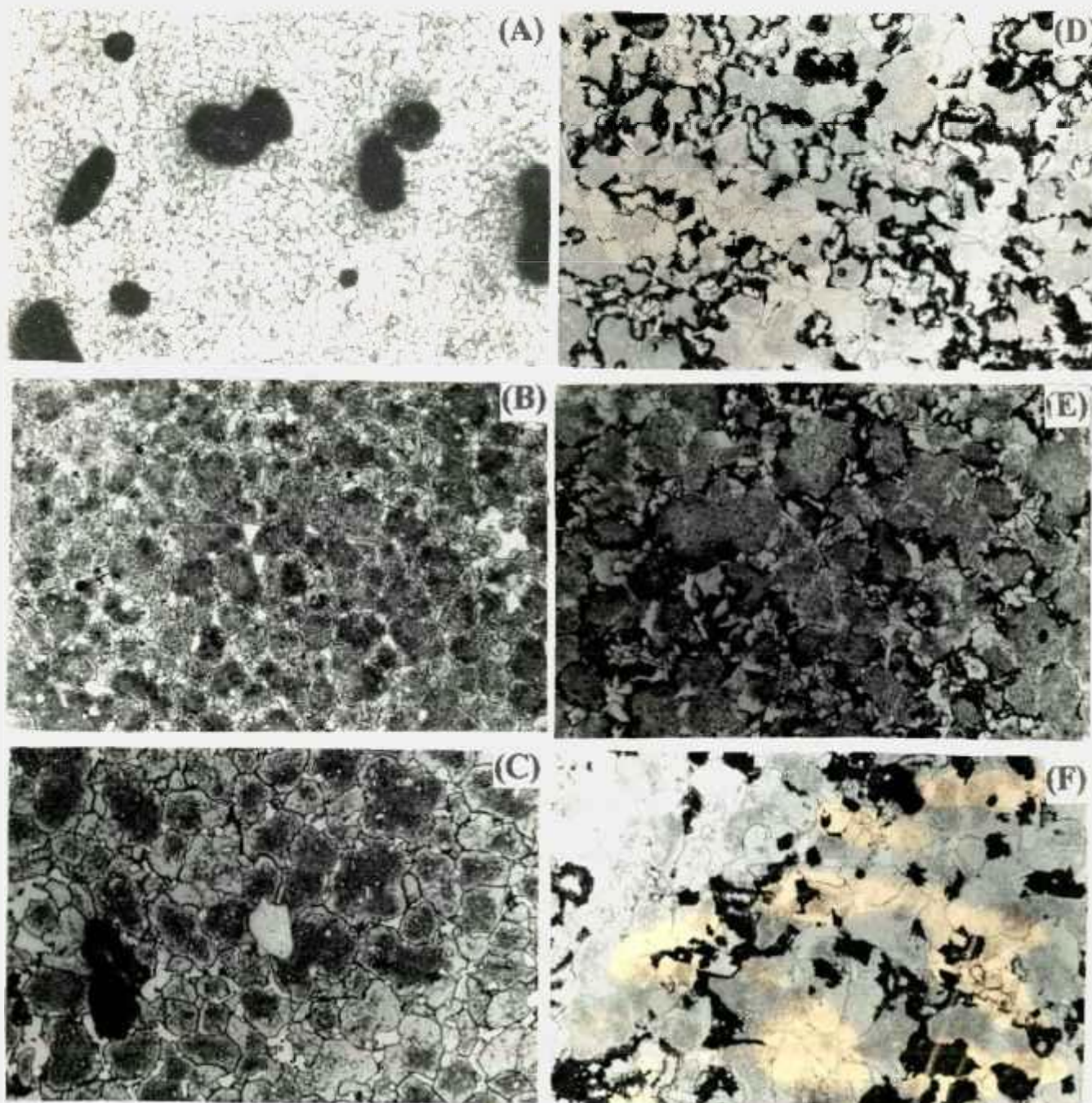


Figura 36 - Efeito do teor de fósforo sobre a microestrutura do aço rápido M2. (A) 0.6%P (Cu-P), (B) 1.0%P (Cu-P), (C) 1.4%P (Cu-P), (D) 0.6%P (Fe-P) (E) 1.0%P (Fe-P) e (F) 1.4%P (Fe-P). (Mistura Simples - 1150°C / 2h, vácuo). Aumento 300x. Ataque: Nital 2%.

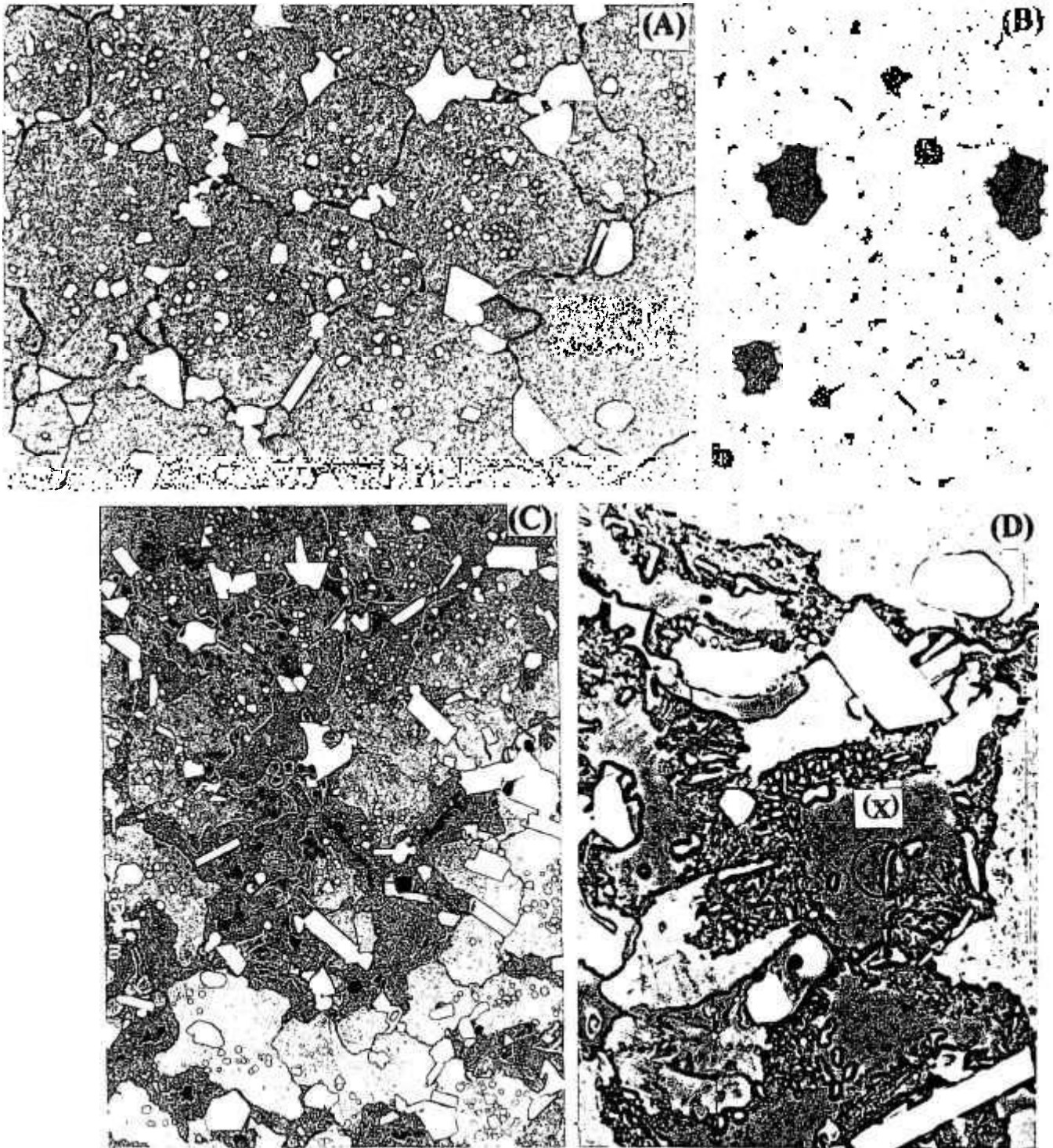


Figura 37 - Microestruturas das ligas a base de fósforo:
(A) M2/Cu-P (1.0%P) MEV, (B) Liga M2/Cu-P (1.0%P) mostrando ilhas de cobre. Aumento 300x, Nital 2%. (C) M2/Fe-P (1.0%P) MEV. (D) Detalhe da liga M2/Fe-P (1.0%P) MEV mostrando a estrutura perlítica e regiões ricas em fósforo (X). (Mistura Simples 1150°C/2h - vácuo).

As dilatométricas apresentadas na figura 38 mostram que a adição de Cu-P produz uma diminuição da temperatura de início de formação de fase líquida. Verifica-se que para temperaturas inferiores a 1060°C há inchamento do aço rápido M2 com adição de Cu-P em relação ao M2 puro, sendo este fenômeno provocado pela expansão do reticulado devido a solubilização do cobre.

Nota-se também a existência de dois pontos de inflexão: o primeiro, por volta de 730-740°C, se refere a formação de uma fase líquida devido a fusão do Cu-P [37]. O segundo ponto ocorre por volta de 1040°C e representa o início da reação eutética entre o ferro e o fosfeto de ferro [33]. O aumento de temperatura acima de 1060°C promove a formação de duas outras fases líquidas superpostas, uma devido a fusão do cobre a 1085°C e outra resultante da reação eutética entre a matriz e os carbonetos M_6C , que tem sua temperatura diminuída de 1200°C para 1060°C pela ação do fósforo.

A tabela 11 compara a composição química da matriz e dos carbonetos M_6C para as ligas M2-CuP (1%P) e M2-FeP (1%P), mostrando que não há diferenças significativas entre os dois materiais a não ser pelo teor de cobre muito alto na matriz (4.3%) e no M_6C (1.1%) para o M2/Cu-P. Verifica-se também que o carboneto tipo M_6C não dissolve quantidades mensuráveis de fósforo.

		Elementos Químicos (% PESO)						
Material	Local	W ($\pm\Delta$)	Mo ($\pm\Delta$)	Fe ($\pm\Delta$)	Cr ($\pm\Delta$)	P ($\pm\Delta$)	Cu ($\pm\Delta$)	V ($\pm\Delta$)
M2-1%P (Cu-P)	Matriz	3.0 \pm 0.4	1.9 \pm 0.2	85.1 \pm 0.9	4.2 \pm 0.1	0.6 \pm 0.1	4.3 \pm 0.5	0.9 \pm 0.1
M2-1%P (Cu-P)	M_6C	39 \pm 2	22 \pm 1	30.1 \pm 0.3	3.8 \pm 0.2	0.0	1.1 \pm 0.2	4.7 \pm 0.2
M2-1%P (Fe-P)	Matriz	3.2 \pm 0.7	1.7 \pm 0.5	89 \pm 2	4.1 \pm 0.6	0.7 \pm 0.2	NA	0.7 \pm 0.3
M2-1%P (Fe-P)	M_6C	41 \pm 3	18 \pm 2	31.8 \pm 0.8	3.3 \pm 0.3	0.0	NA	4.8 \pm 0.3

Tabela 11 - Composição química da matriz e do carboneto M_6C para as ligas M2-1%P (Cu-P) e M2-1%P (Fe-P). NA= não analisado

8.3.2 - Discussão dos Resultados

Para se entender as diferenças microestruturais entre os sistemas M2/Cu-P e M2/Fe-P deve-se ter em mente que o cobre é um elemento estabilizador da austenita, enquanto que o fósforo, vanádio, molibdênio, cromo e tungstênio são poderosos estabilizadores da ferrita, portanto a dissolução dos carbonetos e a difusão do fósforo permitem a desestabilização da austenita.

Assim, no caso do M2/Fe-P, onde não há cobre na estrutura e a velocidade de resfriamento imposta é relativamente baixa ($\sim 30^\circ\text{C}/\text{min}$), devido a sinterização ter sido realizada em tubos de alumina(*) tem-se a perlita como um produto da transformação da austenita [37], sendo que esta perlita começa a se formar nos contornos de grão da austenita

(*) Quando se usa tubos de alumina como retorta deve-se estabelecer uma taxa de resfriamento baixa para que não ocorra trincamento deste material.

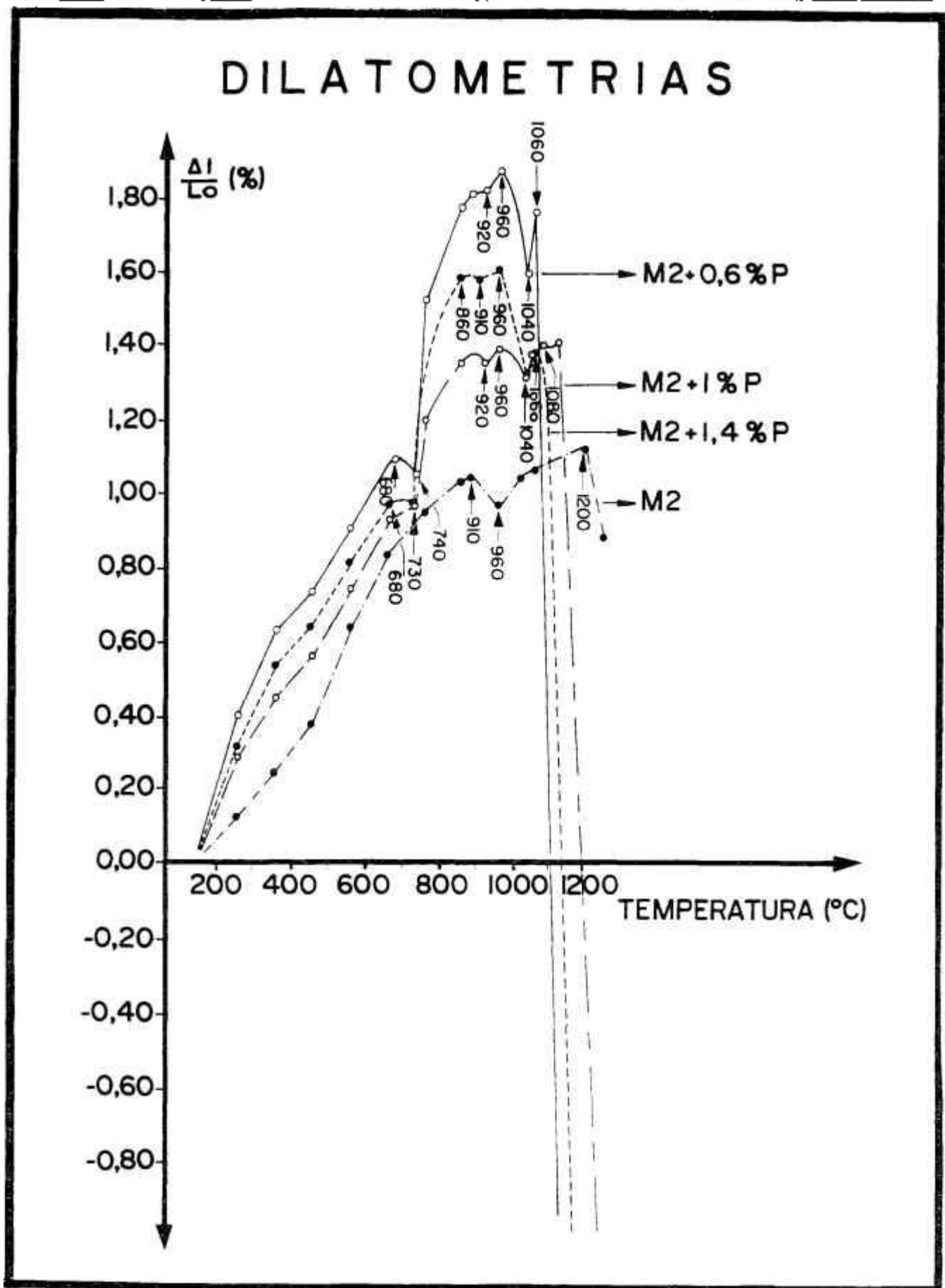


Figura 38 - Ensaio dilatométrico da liga M2 pura e com adição de Cu-P.

crescendo em direção do centro do grão [6], como pode ser visto pela evolução da microestruturas nas figuras 36D-36F e em detalhe na micrografia via MEV da figura 37D.

A formação de perlita não é benéfica à estrutura do aço rápido devido a sua baixa dureza, e para se contornar este problema deve-se aumentar a taxa de resfriamento do material. As alternativas para aumentar a taxa de resfriamento são ou por tratamentos térmicos de austenitização e têmpera ou, o que é mais vantajoso economicamente, pela produção deste material em fornos contínuos sob atmosfera que possibilitam têmperas mais severas logo após o ciclo de sinterização [35].

As dilatometrias da figura 38 mostram uma efetiva densificação do M2/Cu-P. Percebe-se ainda a atuação de duas forças contrárias durante a sinterização, de um lado o inchamento provocado pelo cobre contido no M2/Cu-P em relação ao M2 puro, e de outro a contração provocada pela ação das fases líquidas formadas acima de 1060°C.

Surge então uma dúvida sobre a real influência do cobre líquido (T_f : 1085°C) sobre a densificação do aço rápido, pois há autores que colocam a possibilidade do cobre líquido promover inchamento em compactados de ferro devido a sua penetração nos contornos de partícula e de grão [10].

No sentido de solucionar esta dúvida decidiu-se estudar a densificação dos sistemas M2/Cu-P e M2/Fe-P, este último para isolar o efeito do fósforo sobre a sinterização do M2. Obteve-se o gráfico da figura 35, onde se obtém altas densidades a 1150°C pelo uso dos dois aditivos a base de fósforo, sendo que a densificação é mais eficiente para a liga M2/Fe-P que para a liga M2/Cu-P para teores de fósforo inferiores a 1,4%.

As constatações das dilatometrias e dos ensaios de densificação permitem sugerir um modelo para o mecanismo de sinterização de ambos os sistemas (M2/Fe-P e M2/Cu-P) que se baseia na maior efetividade da reação: **Matriz (rica em fósforo) + M_6C -> Líquido.**

O modelo idealizado parte do princípio que durante o aquecimento seria formado um esqueleto principalmente pela difusão no estado sólido, apesar de pequenas quantidades de fase líquida serem formadas a temperaturas inferiores a 1060°C [33], aumentando assim a continuidade do sistema. Simultaneamente uma parte do fósforo, devido a sua alta difusividade em materiais a base de ferro(**), migraria do portador ficando quase que homogêneamente disperso na matriz, o que causaria a diminuição da temperatura de início de formação do eutético entre a matriz e o carboneto M_6C de 1200 para 1060°C.

Esta fase líquida se formaria em grande quantidade nos contornos de grão (sinterização super-sólida), da mesma forma que ocorre no aço rápido M2 sem adições, e proporcionaria alta densificação devido ao rearranjo do sistema. Após este rearranjo viria a etapa de solução dos elementos químicos dos grãos e carbonetos menores e sua reprecipitação nos grãos e carbonetos maiores, onde a fase líquida serviria de via rápida para o transporte de matéria, ocasionando o aumento do tamanho dos microconstituinte do aço rápido.

Finalmente se formariam, durante o resfriamento, regiões ricas em fósforo e os carbonetos M_6C intragranulares se precipitariam a partir da austenita.

Um primeiro ponto a se colocar quando se compara este modelo com aquele proposto por Bolton (seção 5.4) é o fato apresentado pela tabela 11, que mostra o fósforo dissolvido

(**) Jandeska, estudando a liga Fe- 2.19%Cu-P(0.3%P), observou que a concentração de fósforo se apresentava uniformemente distribuída nos grãos após a sinterização a 1000°C por 1/2 hora.

na matriz (em teores da ordem de 0.6%-0.7%) e não nos carbonetos M_6C (cujo teor de fósforo encontrado pela técnica utilizada é nulo) como alega Bolton.

Deve-se ressaltar também que não há indícios, para as condições estudadas, de uma influência benéfica do cobre no sentido de aumentar os níveis de densificação do aço rápido M2, mas sim no sentido de impedir a transformação da austenita em perlita (devendo-se ressaltar que esses resultados são válidos para as condições estudadas, pois se for modificada as velocidades de resfriamento pode-se uma estrutura martensítica tanto para o sistema a base de Cu-P como com Fe-P).

9 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A conclusão geral deste trabalho sobre a sinterização com presença de fase líquida do aço M2 é a possibilidade de se manipular as variáveis de processamento do aço rápido no sentido de fornecer a este material características importantes como:

- alta sinterabilidade a baixas temperaturas;
- aumento do teor de fase dura (no caso o NbC) bem acima dos limites impostos pela metalurgia convencional e
- aumento do intervalo de sinterização devido ao ancoramento dos contornos de grão pelo NbC no compósito M2/NbC produzido por mechanical alloying.

CONCLUSÕES ESPECÍFICAS

(1) Há uma quantidade ótima de fase líquida que promove a densificação do M2, abaixo deste valor ótimo ocorre um alto nível de porosidades, acima deste limite a estrutura (grãos e carbonetos) torna-se grosseira.

(2) A temperatura de sinterização e o teor de carbono adicionado ao aço rápido M2 são determinantes na quantidade de fase líquida do sistema..

(3) A adição de NbC ao aço rápido M2 produz sinterizados com uma menor densidade, fato este atribuído a menor quantidade de fase líquida presente durante a sinterização.

Na mistura simples, para teores de NbC menores ou iguais a 10% em massa, o carboneto de nióbio é levado para os contornos de grão pela fase líquida formada no aço rápido, ficando sob a forma de aglomerados de grandes dimensões. Se o teor de NbC for maior ou igual a 15% em massa, há a formação de um esqueleto rígido de NbC durante o aquecimento, o que impede o efetivo rearranjo do sistema.

O processamento do compósito M2/NbC através da técnica de mechanical alloying leva a uma homogeneização na distribuição do NbC na matriz e a um acentuado refino de grão.

(4) A composição química da matriz do aço rápido M2 permanece relativamente constante, independente do método de processamento e o carboneto M₆C não dissolve quantidades apreciáveis de nióbio.

No processamento por mistura simples há uma diminuição gradual na quantidade de carbonetos M₆C com ao aumento do teor de carboneto de nióbio no compósito M2/NbC.

No processamento por mechanical alloying é possível diferenciar dois tipos de carbonetos de nióbio, um mais puro (~ 91% em peso de Nb) e outro que dissolve altos teores de vanádio, ferro, molibdênio e tungstênio.

(5) Consegue-se altos níveis de densificação para temperaturas da ordem de 1150°C para ambos os sistemas a base de fósforo (M2/Cu-P e M2/Fe-P). Observa-se uma maior efetividade na sinterização do M2/Fe-P em relação ao M2/Cu-P para teores de fósforo na liga inferiores a 1,4% em peso. A fase líquida que produz a efetiva densificação do

sinterizado é devido a diminuição da temperatura de reação eutética entre a matriz e os carbonetos M_6C .

(6) Analogamente à adição de carbono, o fósforo promove o aumento do tamanho de grão e dos carbonetos pois favorece a difusão dos elementos químicos pela formação de fase líquida. Não foram encontrados indícios que mostrassem uma influência marcante do cobre no sentido de aumentar a densificação.

(7) O fato do cobre ser um forte estabilizador da austenita e o fósforo ser um elemento ferritizante, em conjunto com a baixa velocidade de resfriamento imposta ao sistema explicam o aparecimento de perlita no M2/Fe-P e a ausência deste constituinte no M2/Cu-P. No que se refere a matriz dos aços rápidos ao fósforo pode-se dizer que não há diferenças significativas de composição química, a não ser o teor de cobre (4,3%) na matriz do M2/Cu-P. Outro fator a ser destacado é que o carboneto M_6C não apresenta quantidades mensuráveis de fósforo.

SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DA PESQUISA

No sentido de se obter produtos de baixo custo e alta resistência ao desgaste, deve-se realizar sinterizações sob atmosfera industrial ($N_2-H_2-CH_4$), medir as propriedades mecânicas, principalmente tenacidade, e de resistência ao desgaste dos seguintes materiais:

- aço rápido M2 (Temperatura de sinterização ~ 1240°C)
- sistemas M2/Cu-P e M2/Fe-P ($T_s \sim 1150^\circ C$)
- M2 + X% NbC (X entre 5 e 30% em massa) processado por mechanical alloying e M2 + Y% NbC (Y menor que 15% massa) produzido por mistura simples (T_s : 1260°C - 1300°C).
- M2 + X% NbC (X entre 5 e 30% em massa) processado por mechanical alloying com posterior adição de Cu-P e Fe-P (T_s : 1150°C - 1200°C)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) MARTINS, I.; OLIVEIRA, M. M.; CARVALHINHOS, H. Efeito da compressão isostática a quente (HIP) no tratamento térmico dos aços rápidos M2 e T15 sinterizados. In: CONGRESO NACIONAL DE TRATAMIENTOS TERMICOS 2., **Proceedings**. San Sebastian, 1986. p. 451-75.
- (2) QUEENEY, R.A.; BELTZ, R.J.; DANKOFF, J. D. Mechanical behaviour of ceramic reinforced high speed tool steels. In: PM'90 International Powder Metallurgy Conference. **Proceedings**. London, 1990. p. 107-112,.
- (3) JAUREGI, S. et al. Influence of atmosphere on sintering of T15 and M2 steel powders. **Metallurgical Transactions A**, v. 23A, p. 389-400, Feb. 1990.
- (4) ASM METALS HANDBOOK. 10 ed. Metals Park, ASM, 1991. v.1, p. 779- 88.
- (5) CESCÓN, T. **Desenvolvimento e caracterização de aço rápido contendo nióbio a partir da matriz do aço M2**. São Paulo, 1990. 237p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- (6) CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 6º ed. São Paulo, ABM, p. 332-52, 1988.
- (7) HOYLE, G. **High Speed Steels**. Cambridge, Butterworths, 1988. 222p.
- (8) KARAGOZ, S.; FISHMEISTER, H.F., Niobium-alloyed high speed steel by powder metallurgy. **Metallurgical Transactions A**, v. 19, nº 66, p. 1395-1401, Jun. 1988.
- (9) CARNEIRO, T. **Efeitos das substituições de tungstênio por molibdênio e de molibdênio por tungstênio nas estruturas e propriedades de materiais para aços rápidos contendo nióbio**. São Paulo, 1984. 126p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- (10) IGHARO, M.; WOOD, J. V. Effects of consolidation parameter on properties of sintered high speed steels. **Powder Metallurgy**, v.23, nº 1, p. 70-76, 1990.
- (11) BOLTON, J. D.; BAAH, H.O. Liquid Phase Sintering of Various High Speed with Copper-Phosphorus Addition. **Powder Metallurgy**, v.34, nº 4, p.273-279, 1991.
- (12) TAKIGAWA, H. et al. Properties of high-speed steels produced by powder metallurgy. **Powder Metallurgy**, nº 4, p. 196-202, 1981.
- (13) ASM METALS HANDBOOK. 10 ed. Metals Park, ASM, 1991. v.1, p. 757- 79.
- (14) BRESCIANI FILHO, E. **Conformação Plástica dos Metais**. 4º ed. São Paulo, Editora da Universidade Estadual de Campinas. 1991. p. 40.
- (15) GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. Princeton, N.J, Metal Powder Industries Federation, , 1984, 279p.
- (16) BEE, J.V.; WOOD, J.V.; NURTHEN, P.D. Phase distributions during the sintering of high speed steel powders. In: **Progress in Powder Metallurgy**, San Francisco, 1985. v.41, p. 217-233, 1985.
- (17) GREETHAM, G. High density Speed Steels. In: PM'90 International Powder Metallurgy Conference. **Proceedings**. London, 1990. p. 206-216.
- (18) KAR, P. K.; UPADHYAYA, G. S. Liquid phase sintering of P/M high-speed steel. **Powder Metallurgy International**, v. 22, nº 1, p. 23-26, 1990.

- (19) ARAÚJO, E.G.; AMBRÓZIO FILHO, F.; SOUSA, V. A. Sinterização de pó de aço rápido AISI M2. In: Seminário de Metalurgia do Pó da ABM 3., São Paulo, 1991. **Anais.** São Paulo, ABM, 1991. v. 2, p. 245-59.
- (20) BRANDIS, H.; HABERLING, E.; WEIGAND, H. Properties of high speed tool steel. In: 109 th. AIME ANNUAL MEETING, Las Vegas, Nevada, 1980. **Proceedings.** The Metallurgical Society of AIME, p. 1-18.
- (21) ZUM GAHR, K. **Microstructure and wear of materials.** Amsterdam, Elsevier Science, 1987. 560p.
- (22) SOUZA, M.H.C **Efeitos da substituição do vanádio por nióbio em um aço rápido comercial.** São Paulo, 1982. 78p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- (23) UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, GOLDENSTEIN, H. **Aço ferramenta de nióbio e processo para sua fabricação.** Int. C22C38/12, B22F 3/12 BR N. PI8207054. dez. 1982.
- (24) RIBAS, H.I. **Resistência ao desgaste abrasivo de metais duros sem cobalto.** Florianópolis, 1991. 70p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina.
- (25) HUPPMANN, W.J. Sintering to high density. **The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology**, v.21, n°3, p. 183-91, 1985.
- (26) GERMAN, R.M. **Liquid phase sintering.** New York, Plenum Press, 1985. 240p.
- (27) BERNARDINI, P. **Projeto, desenvolvimento e avaliação de liga ferrosa sinterizada visando redução de custos de fabricação.** Florianópolis, 1992. 114p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina.
- (28) FREDEL, M.C. **Componentes de alumínio sinterizados: tecnologia de fabricação e caracterização mecânico-estrutural.** Florianópolis, 1990. 151p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina.
- (29) TAKAJO, S.; NITTA, N. Observation of liquid phase sintering of a high speed steel powder. In: **Sintering'85**, Eds. G. C. Kuczynski, D. P Uskokovic, H. Palmour III, M. M. Ristic, Plenum Press, New York, 1987. p. 189-196.
- (30) REBBECK, M. M; BOLTON, J.D; LEWICKA-SHAFFER, M. Enrichment of high speed steels with hard ceramic particles by three different processing routes. In: **PM'90 International Powder Metallurgy Conference. Proceedings.** London, 1990. p. 196-199.
- (31) GUTSFELD, Ch. **Herstellung und Eigenschaften Mechanisch Legierter interstahle mit hartstoffeinlagerungen.** Karlsruhe, 1991. 121p. Phd. Thesis, Universitat Karlsruhe.
- (32) THÜMLER, F.; GUTSFELD, C. Mechanically alloyed sintered steels with a high hard phase content. In: **PM'90 International Powder Metallurgy Conference. Proceedings.** London, 1990, 25-30.
- (33) BOLTON, J.D. et al. Mechanisms of sintering in high speed steel with phosphorus alloying addition. **Powder Metallurgy**, v.33, n°2, p. 126-32, 1990.

- (34) MIURA H e TOKUNAGA, Y. The Effect of Phosphorus Additions on the Structure and Mechanical Properties of Sintered Iron Compacts. **The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Tecnology**, v.21, n° 4, p.269-281, 1985.
- (35) PALMA, R. H.; MARTINEZ, V.; URCOLA, J.J. Sintering behaviour of T42 water atomised high speed steel powder under vacuum and industrial atmospheres with free carbon addition. **Powder Metallurgy**, v.32, n° 4, p. 291-9, 1989.
- (36) TENÓRIO, J.A.S. **Estudo da dissolução do Fe-NbC em ferro líquido**. São Paulo, 1992. 100p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- (37) JANDESKA, W.F. Strength and ductility enhanced of low temperature sintered iron powder structures. **Metal Powder Report**, p. 461-6, Sep. 1982.
- (38) BLICKWEDE, D. J; COHEN, M. The isolation of carbides from high speed steel. **Journal of Metals**, Warrendale, v. 1, n. 9, p. 578-84, Sept. 1949.
- (39) BELTZ, R. J. et al. Microstructure and properties of high speed steels produced from solid state microblended powders. In: PM'92 International Powder Metallurgy Conference. **Proceedings**. San Francisco, 1992. p. 369-381.
- (40) KIM, Y et al. Process and properties of mechanically alloyed high speed tool steels. In: PM'92 International Powder Metallurgy Conference. **Proceedings**. San Francisco, 1992. p. 383-396.
- (41) SCHLIEPER, G.; ARNHOLD, V; PISCHANG, K; FRIEDRICH, E. Processing of high speed steel powder form metal injection molding. In: PM'92 International Powder Metallurgy Conference. **Proceedings**. San Francisco, 1992. p. 359-368.