



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**EFEITO DAS ADIÇÕES DE PORTADORES DE FÓSFORO E DA
ALUMINA NA SINTERIZAÇÃO DO AÇO RÁPIDO M2**

EDVAL GONÇALVES DE ARAÚJO

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de Reatores
Nucleares de Potência e Tecnologia do
Combustível Nuclear.**

**Orientador:
Dr. Francisco Ambrozio Filho**

**São Paulo
2000**

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

**EFEITO DAS ADIÇÕES DE PORTADORES DE FÓSFORO E DA
ALUMINA NA SINTERIZAÇÃO DO AÇO RÁPIDO M2**

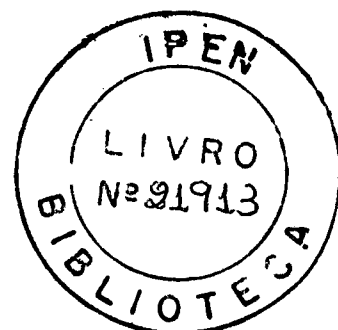
EDVAL GONÇALVES DE ARAÚJO

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Doutor em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear

Orientador:
Dr. Francisco Ambrozio Filho

São Paulo

2000



DEDICATÓRIA

**À minha esposa Claudia Ribeiro de Araújo
Aos meus filhos Pedro Henrique e Helena
Aos meus pais Maria Rosa e Otoniel e
Aos meus irmãos José e Edson**

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho, pela orientação, sugestões e apoio durante a execução deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP - pela concessão da bolsa de doutorado nº 95/3947-9 e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) pelo apoio geral e uso das instalações.

Ao Dr. Daniel Rodrigues, do Laboratório de Metalurgia do Pó e Materiais Magnéticos do IPT, pela execução dos ensaios dilatométricos. Às empresas Brassinter e Metalpó pela sinterização de amostras em fornos industriais, à Belgo Brasileira e à SCM Metal Products pela doação de pós metálicos.

Ao Eng. Thomaz Augusto Restivo (LABMAT - CEA) e ao MSc. Cláudio José da Rocha (IPEN) pela execução e discussão dos ensaios de DSC/DTA.

À amiga Marcia Ribeiro pela pronta assistência durante a fase de preparação metalográfica das amostras.

À Lea Sarita Montagna do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) - CTM/SP, ao técnico Celso Vieira de Moraes (IPEN) e ao Eng. Isaac Jamil Sayeg (Instituto de Geociências) pelo apoio na caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura.

Ao bolsista de iniciação científica Daniel Belíssimo Falleiros e a Alan Naor da Silva, técnico do laboratório de Metalurgia do Pó (IPEN), pelo apoio na realização na parte experimental.

Agradeço à Dra. Margarida de Mello Aires pelo incentivo em um momento crucial, e aos meus amigos da pós-graduação do Departamento de Metalurgia e Materiais do IPEN, em especial à Edmara Marques Rodrigues da Silva, Marina Fuser Pillis, Ricardo Mendes Leal Neto, Aroldo José Mourisco, João Franklin Liberati, Rodrigo Estevam Coelho, Henrique Akira Ishii e Renato Panelli pelo auxílio, discussão e incentivo em todas as fases desta Tese.

EFEITO DAS ADIÇÕES DE PORTADORES DE FÓSFORO E DA ALUMINA NA SINTERIZAÇÃO DO AÇO RÁPIDO M2

Edval Gonçalves de Araújo

RESUMO

É possível a obtenção de peças de aço rápido M2, com densidade próxima à teórica, pela adição de portadores de fósforo, por sinterização em fornos industriais, sob atmosfera levemente redutora de $N_2-10\%H_2$, a temperatura em torno de $1150^\circ C$. As adições de ligas à base de fósforo (Cu-P ou Fe-P) promovem o aparecimento de uma fase líquida - formada pela reação eutética entre a matriz austenítica, as partículas ricas em fósforo e os carbonetos - que penetra nos contornos de grão, desagregando-os e proporcionando o rearranjo do sistema. A matriz, após sinterização, é composta de perlita e/ou ferrita. Deve-se realizar um tratamento térmico para transformá-la em martensita e austenita que, devido a sua maior dureza, torna-se uma matriz adequada à fabricação de peças resistentes ao desgaste. Pela sinterização em fornos industriais a $1150^\circ C/N_2-10\%H_2/40min$, são obtidos compósitos $M2(Cu-P)/Al_2O_3$ ou $M2(Fe-P)/Al_2O_3$ com alta densidade e distribuição homogênea do reforço, para adições de até 10% em volume de alumina com tamanho médio de partícula igual a $70\mu m$. A utilização do processamento em moinho de alta energia ("mechanical alloying") na fabricação do compósito $M2-Al_2O_3$ promove a diminuição do tamanho médio da alumina para valores da ordem de $1\mu m$, ficando esta uniformemente dispersa no interior das partículas de aço rápido. No entanto, a fase líquida que se forma - seja no interior das partículas de aço rápido (sinterização supersolidus característica do M2 sem adições) ou nos contornos das partículas de aço (sinterização com fase líquida permanente pela adição, por mistura simples, de portadores de fósforo) - penetra nos contornos onde estão as partículas de alumina que, devido à baixa molhabilidade com o líquido, são carregadas para os poros. A incorporação desta alumina fina ao líquido diminui a viscosidade deste, dificultando o rearranjo e fazendo com que o compósito tenha uma densidade final entre 80 e 90% da densidade teórica. A microestrutura do compósito é constituída por grãos de aço rápido sem a presença de alumina em seu interior, delineados por uma estrutura mista composta de carbonetos coalescidos e aglomerados de alumina.

EFFECT OF ADDITIONS OF PHOSPHORUS CARRIERS AND ALUMINA IN THE SINTERING OF HIGH SPEED STEEL M2

Edval Gonçalves de Araújo

ABSTRACT

It is possible to obtain components of high speed steel M2, with density close to the theoretical density, by adding phosphorus carriers and sintering, in industrial furnaces under slightly reducing atmosphere of $N_2-10\%H_2$, at temperatures about $1150^\circ C$. The phosphorus based additions promote the appearing of a liquid phase, formed by eutectic reaction of austenitic matrix with the particles rich in phosphorus and the carbides. It penetrates the grain boundaries, disaggregating them and promoting the rearrangement of the system. The microstructure after sintering is pearlite and/or ferrite, being necessary an heat treatment to transform it in martensite and austenite that, because of their greater hardness, is a matrix more suitable to the production of wear resistant components. Composites $M2(Cu-P)/Al_2O_3$ or $M2(Fe-P)/Al_2O_3$ with high density and homogeneous distribution of the reinforcement, for additions of up to 10% in alumina volume (with average particle size of $70 \mu m$). The utilization of mechanical alloying process in the fabrication of $M2-Al_2O_3$ composite promotes the reduction of the average size of alumina to about $1 \mu m$, being it uniformly dispersed in the interior of high speed steel particles. However, the liquid phased formed, in the interior of high speed steel particles (supersolidus sintering, characteristic of M2 without additions) or at the steel particle boundaries (sintering with permanent liquid phase by adding phosphorus carriers by blending), penetrates in the boundaries where the alumina particles are. These particles, because of their low wettability with liquid, are carried to the pores. The incorporation of this alumina to the liquid reduces its viscosity, making the rearrangement more difficult and the composite have a final density about 80 and 90% of theoretical density. The composite microstructure is characterized by grains without alumina in the interior, with mixed structure of coalesced carbides and alumina agglomerates.

SUMÁRIO

	Página
<u>I. INTRODUÇÃO</u>	1
I.1 – Objetivos	1
I.2 – Justificativas	1
I.3 – Estruturação da Tese	2
<u>II. Revisão da literatura</u>	4
II.1 – Aços ferramenta	4
II.1.1 – Breve histórico sobre os aços ferramenta	4
II.1.2 – Aços rápidos	7
II.1.3 – Aços ferramenta produzidos por metalurgia do pó	9
II.1.3.1 – Produção de peças de aço ferramenta por sinterização com fase líquida	11
II.2 – Adições aos aços rápidos	12
II.2.1 – A adição de portadores de fósforo aos aços rápidos	
II.2.2 – A adição de nitrogênio pela atmosfera de sinterização	14
II.2.3 – A adição de partículas cerâmicas aos aços rápidos	14
II.3 – Sinterização	16
II.3.1 – Sinterização com presença de fase líquida	16
II.3.1.1 – Estágios da sinterização com presença de fase líquida	18
II.3.2 – Conceitos importantes em sinterização com presença de fase líquida	20
II.3.2.1 – Molhabilidade	20
II.3.2.2 – Espalhamento	21
II.3.2.3 – Ângulo diédrico	23
II.3.2.4 – Solubilidade	23
II.3.3 – Sinterização supersolidus	26
II.3.3.1 – Efeito de variáveis de processo na sinterização supersolidus	28
II.3.4 – A Sinterização do aço rápido M2	30
II.4 – Compósitos	32
II.4.1 – A influência da molhabilidade	35
II.4.2 – A influência da adição de partículas de reforço na viscosidade do líquido	36
II.4.3 – Migração de partículas de reforço	38

	Página
II.5 – Elaboração mecânica de ligas (Mechanical alloying)	38
II.5.1 – O processamento de pós em moinhos de bolas de alta energia	38
II.5.2 – Os experimentos de Benjamim	40
II.5.3 – Processamento em moinhos de alta energia de compósitos à base de Fe-0,6%P-0,9%C	44
III. <u> Materiais e Métodos</u>	48
III.1 – Matérias-primas	48
III.2 – Parte I: Processamento por mistura simples	50
III.2.1 – Parte I (Mistura Simples) – Sinterização	51
III.2.1.1 – Sinterização em forno de laboratório	51
III.2.1.2 – Sinterização em fornos industriais	52
III.2.2 – Tratamentos térmicos	52
III.3 – Parte II: Processamento em moinho de alta energia	54
III.3.1 – Estudo do sistema à base de Fe-0,9%C-0,6%P	54
III.3.2 – Cuidados no processamento de pós em moinhos de alta energia	57
III.4 – Análises térmicas e caracterização microestrutural	58
IV. <u> Parte I: Materiais processados por mistura simples - Resultados e Discussão</u>	60
IV.1 – Dilatometria dos sistemas M2, M2/Cu-P e M2/Fe-P	60
IV.2 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise térmica diferencial (DTA)	64
IV.3 – Sinterização do aço M2 com adição de portadores de fósforo	67
IV.3.1 – Análise das variáveis de processo na densificação do aço M2 com adição de portadores de fósforo	67
IV.3.2 – Microestrutura	71
IV.3.3 – Tratamento térmico do aço M2 modificado por fósforo	77
IV.4 – Proposição do mecanismo de sinterização	78
IV.5 – A adição de alumina ao aço M2 modificado por fósforo	81
IV.5.1 – Dilatometria	81
IV.5.2 – Sinterização em fornos industriais	85
IV.5.3 – Microestrutura dos compósitos	87

	Página
<u>V. Parte II: Materiais processados em moinho de alta energia (PMAE) - Resultados e Discussão</u>	90
V.1 – Microestrutura do M2 como recebido, sinterizado a 1250°C/1h/N₂-10%H₂	90
V.2 – Caracterização dos materiais processados em moinho de alta energia	92
V.2.1 – Granulometria e morfologia dos pós.....	92
V.2.2 – Compactibilidade.....	94
V.2.3 – Contaminação dos pós obtidos por PMAE.....	96
V.2.4 – Análise microestrutural dos materiais obtidos diretamente por PMAE.....	96
V.3 – Condicionamento do pó produzido por PMAE	98
V.3.1 – Tratamento térmico de recozimento.....	99
V.3.2 – Definição do ciclo de recozimento.....	100
V.4 – Caracterização dos materiais processados em moinho de alta energia e submetidos ao tratamento de recozimento	103
V.4.1 – Análise do aço M2 obtido por PMAE e recozido.....	103
V.4.2 – Análise do compósito M2+10%Al ₂ O ₃ obtido por PMAE e recozido.....	108
V.4.3 – A influência da adição de portadores de fósforo por mistura simples ao compósito M2+10%Al ₂ O ₃ por 15 horas no moinho atritor e recozido a 950°C.....	112
V.4.4 – Mecanismo de sinterização do compósito M2+10%Al ₂ O ₃	119
V.5 – Considerações sobre a influência do tipo de sinterização dos compósitos obtidos por PMAE	122
V.5.1 – A sinterização no estado sólido.....	122
V.5.2 – Fase líquida penetrando nos contornos de grão.....	122
V.5.3 – Fase líquida que não penetra nos contornos de grão: Sistema Fe-0,9%C-0,6%P.....	123
<u>VI. Conclusões</u>	129
<u>VII. Referências Bibliográficas</u>	130

I. INTRODUÇÃO

I.1 - OBJETIVOS

A microestrutura de um material tem grande efeito sobre as suas propriedades. Logo, uma das etapas da investigação da relação processo-propriedade de um material, é o estudo da influência do processamento na formação de sua microestrutura.

A partir deste enfoque, esta pesquisa tem como objetivos:

1. estudar a atuação do fósforo na diminuição da temperatura de sinterização do aço rápido M2, pela comparação entre os efeitos da adição de fosfeto de cobre e fosfeto de ferro;
2. verificar a influência da adição de alumina na densificação e microestrutura do aço M2.

Preende-se também, propor mecanismos de sinterização que considerem a influência das fases líquidas e a ação das partículas de reforço na efetividade da densificação dos sistemas à base de aço rápido M2, sempre utilizando-se na sinterização, atmosfera gasosa de N_2-H_2 , visando simular o ambiente industrial.

Esta tese é um aprofundamento da abordagem apresentada na dissertação de mestrado: "Influência das adições de NbC e ligas à base de fósforo na sinterização do aço rápido M2", concluída em 1993 [ARAÚJO, 1993].

I.2 - JUSTIFICATIVAS

A sinterização de aços rápidos em fornos a vácuo a temperaturas na faixa de 1230°C a 1340°C, seguida de tratamento térmico, é a técnica convencional para a produção de materiais com boas propriedades. No entanto, a sinterização a vácuo tem o inconveniente de ser um processo descontínuo, o que diminui sua produtividade. Há um grande interesse, não só em reduzir a temperatura de sinterização para valores iguais ou inferiores a 1150°C, mas também em utilizar fornos com atmosferas protetoras que possibilitem a produção contínua de componentes.

As vantagens na diminuição da temperatura de sinterização são de ordem técnico-econômica, pois se estima que uma redução de 100°C possa diminuir em 20% o consumo de energia e em 50% os gastos com manutenção do forno [JANDESKA, 1982]. Além disso 1150°C é uma temperatura limite quanto à concepção construtiva dos fornos de sinterização de esteira (acima desta temperatura o tipo de isolamento, material da câmara e o tipo dos elementos de aquecimento do forno se tornam bem mais caros).

Em escala laboratorial, a sinterização em fornos com atmosfera protetora à base de hidrogênio-nitrogênio-metano se mostra adequada ao processamento de alguns tipos de aços rápidos, principalmente aqueles com alto teor de vanádio, permitindo um aumento significativo do intervalo de temperatura no qual estes materiais podem ser sinterizados e peças com um alto desempenho em relação à resistência ao desgaste e à tenacidade [URRUTIBEASKOA et al., 1993].

Uma outra linha de pesquisa, que visa aumentar a resistência ao desgaste, é a produção de compósitos à base de aços rápidos com adição de partículas cerâmicas de alta dureza como carbonetos, óxidos ou nitretos. Esta fase de reforço deve estar distribuída da forma mais homogênea possível, e uma das possibilidades para se conseguir esta dispersão em ligas à base de ferro é o processamento dos pós em moinhos de alta energia [THÜMMLER e GUTSFELD, 1990; 1991; GUTSFELD, 1991].

Em princípio, o comportamento dos compósitos à base de M2 processados por mechanical alloying seria análogo ao dos materiais à base de ferro, tendo a vantagem de o aço rápido ser um material com uma menor temperatura de sinterização.

I.3 – ESTRUTURAÇÃO DA TESE

As ferramentas teóricas utilizadas nesta exposição são detalhadas no capítulo 2: “Revisão da Literatura”, e também constituem o suporte para a análise dos resultados, estando sistematizadas da seguinte forma:

No item II.1 da revisão são discutidas a evolução histórica e as principais propriedades dos aços ferramenta, dando ênfase às características químicas e microestruturais dos aços rápidos produzidos por metalurgia do pó.

No item II.2 são apresentados os principais resultados das pesquisas sobre sinterização a baixa temperatura de aços rápidos e as possibilidades para formação de compósitos baseados nestes materiais.

O item II.3 versa sobre os aspectos fundamentais da sinterização com presença de fase líquida, detalhando a sinterização supersolidus, típica dos aços rápidos, com especial atenção ao mecanismo de sinterização do aço rápido M2.

O item II.4 discorre sobre o desenvolvimento de compósitos de matriz metálica, com destaque à interação entre a matriz e o reforço, aplicando conceitos utilizados na área de solidificação de compósitos fabricados por infiltração como: aspectos físicos e químicos da molhabilidade, o fenômeno da capilaridade, o estudo da reologia dos compósitos, ressaltando a possibilidade do aumento da viscosidade quando a fase líquida contiver partículas dispersas, bem como as condições necessárias à migração de partículas através da interface sólido/líquido.

No último item, II.5, da revisão é apresentada a evolução da técnica de processamento de pós em moinhos de alta energia e expostas as potencialidades deste método.

O procedimento experimental utilizado nos ensaios é descrito no *terceiro capítulo*, seguindo-se os resultados e discussão divididos em duas partes. A primeira, capítulo *quatro*, estuda os materiais processados por mistura simples dos pós, concentrando-se na sinterização ativada do aço M2 pelos aditivos à base de fósforo. A segunda, capítulo *cinco*, discorre sobre materiais processados em moinho de alta energia, analisando as variáveis que influenciam a formação dos compósitos M2-Al₂O₃.

No *sexto capítulo* são apresentadas as conclusões da pesquisa e, finalmente, no *capítulo sete* são enumeradas as referências bibliográficas consultadas para a elaboração desta Tese.

II. REVISÃO DA LITERATURA

II. 1 – AÇOS FERRAMENTA

DEFINIÇÃO: Os aços ferramenta são ligas ferrosas complexas que contêm, além de outros elementos, altas quantidades de tungstênio, molibdênio, vanádio, manganês e cromo, o que possibilita sua utilização na produção de ferramentas de corte e de conformação [BAYER e WLATON., 1991:757].

II.1.1 - BREVE HISTÓRICO SOBRE OS AÇOS FERRAMENTA

A civilização moderna se desenvolveu de forma rápida graças à capacidade do ser humano em produzir e utilizar ferramentas, tanto que a pré-história é dividida nas Idades da Pedra, do Bronze e do Ferro, mostrando a evolução dos materiais utilizados na confecção de ferramentas, armas e utensílios.

A utilização em ferramentas foi uma das primeiras aplicações dos aços, devido a sua alta resistência mecânica e poder de corte. Apenas no início deste século é que os aços começaram a ser largamente usados para outros propósitos. Atualmente, os aços ferramenta representam cerca de 1% do volume total dos aços produzidos [ROBERTS e CARY, 1980].

A cronologia do desenvolvimento no campo dos aços para ferramentas de corte, é apresentada na Tabela I [BAYER e WLATON 1991:762; ROBERTS e CARY, 1980; ROLL, 1984]. Nos primórdios da metalurgia, a produção de aço era uma arte cujos segredos eram passados de pais para filhos. A produção de aço se iniciou com o aço "wootz" na Índia, obtido por refusão em cadinhos de argila do ferro esponja produzido em forja catalã, e atingiu seu ápice com os aços de Damasco e de Toledo, que tinham como característica a alternância de veios de aço e de ferro, obtendo-se assim as famosas lâminas.

A produção de aços por fusão, praticada na Índia em 350 A.C., caiu no esquecimento, dando lugar à técnica de cementação (aquecimento do ferro juntamente com carvão vegetal, ou algum outro material carbonáceo, até ocorrer

uma absorção suficiente de carbono para que o material se torne endurecível). A redescoberta do processo de fusão ocorreu em 1740 por Huntsman, proporcionando o aparecimento de aços com endurecimento uniforme.

Tabela I Cronologia dos aços para ferramenta de corte [BAYER e WLATON 1991:762; ROBERTS e CARY, 1980; ROLL, 1984]

Ano	Desenvolvimento
350 A.C.	aços "wootz" na Índia
300 D.C.	aços Damasco e Toledo
Idade Média	processo de cementação
1740	redescoberta do processo de fusão por Huntsman
1868	aço especial de Mushet (2%C, 7%W, 2,5%Mn)
1898	experimentos de Taylor
1903	0,70%C, 14%W, 4%Cr, protótipo do aço rápido moderno
1904	adição de 0,30%V
1906	introdução da fusão em forno elétrico
1910	primeira composição 18%W-4%Cr-1%V (AISI T1)
1912	adição de 3 a 5% de cobalto para aumentar a dureza a quente
1923	aços rápidos com adição de 12% de cobalto para aumentar a velocidade de corte
1939	"super aços rápidos" - alto carbono e alto vanádio (M4 e T15)
1940 a 1952	aumento da substituição do tungstênio pelo molibdênio
1953	introdução dos aços rápidos sulfurados
1961	aços rápidos com dureza de 70 Rockwell C (alto carbono e alto cobalto - série M40)
1970	aços ferramenta por metalurgia do pó
1973	introdução de altos teores de silício e nitrogênio ao aço M7 para aumento da dureza
1980	desenvolvimento dos super aços rápidos sem cobalto
1982	introdução dos aços rápidos modificados por alumínio
1990-2000	recobrimento de ferramentas pelos processos PVD e CVD

A Arte deixaria espaço para a Ciência quando Liebig desenvolveu um método exato para a determinação do teor de carbono nos aços em 1831. A partir desta época, reconheceu-se que a diferença básica entre o ferro pudlado, o aço e o ferro gusa estava no teor de carbono.

Em 1868, Robert Mushet descobriu acidentalmente que um aço com manganês e tungstênio temperava ao ar e resultava em um material com excelentes propriedades de dureza a quente e de resistência ao desgaste, o que possibilitou sua utilização em operações de usinagem de materiais de alta dureza. A composição química do aço de Mushet era 2%C, 2,5%Mn e 7%W.

A necessidade de se realizar, para cada composição química, tratamentos térmicos precisos para a otimização das propriedades dos aços ferramenta, foi estudada por Taylor em 1898. Sua pesquisa mostrou que os aços ao tungstênio podiam ser aquecidos a temperaturas muito superiores às utilizadas normalmente pelos fabricantes da época. Além disso, produziu um aço que se tornou protótipo dos aços rápidos modernos, cuja composição era: 0,70%C, 14%W e 4%Cr.

O início do século foi pródigo em mudanças, desde a introdução do forno elétrico para a fusão de aço, tendência que se conserva nos dias de hoje, até a adição de novos elementos de liga como o vanádio e o cobalto.

A substituição do tungstênio por molibdênio em algumas categorias de aços ferramenta foi colocada em prática por ocasião da Segunda Guerra Mundial, o que ocasionou a redução de até 40% do custo inicial dos aços rápidos. Hoje em dia os aços ao molibdênio (classe M) correspondem a mais de 95% de toda a produção de aços rápidos nos Estados Unidos [BAYER e WLATON, 1991:759].

O desenvolvimento dos aços ferramenta nas décadas de 60 a 80 pode ser dividido em duas vertentes: a ação de elementos químicos (C, S, N, Si, Co, Al) e o refinamento da estrutura através da utilização das técnicas de metalurgia do pó. Ambos os enfoques visam promover a melhora no desempenho das ferramentas a altas velocidades de corte, mantendo-se a alta tenacidade.

Atualmente, os aços ferramenta fabricados pelas técnicas convencionais (fusão, lingotamento e forjamento) possuem, segundo a AISI - American Iron and Steel Institute, um total de 100 composições diferentes, das quais cerca de 40 são as mais utilizadas [ROBERTS e CARY, 1980].

II.1.2 - AÇOS RÁPIDOS

DEFINIÇÃO: Os aços rápidos, assim designados pela capacidade que apresentam de usinar materiais a elevadas velocidades de corte, são uma classe dos aços ferramenta que têm muitas características metalúrgicas em comum, apesar da marcante diversidade de composição química. Estas ligas ferrosas possuem teores de carbono variando entre 0,65 e 2,30%, tungstênio de 0 a 20%, molibdênio de 0 a 9,50%, vanádio de 1 a 6,50% e cobalto de 0 a 12%. As composições químicas dos aços rápidos mais importantes estão apresentadas na Tabela II [ROBERTS e CARY, 1980].

O carbono e os elementos de liga são balanceados de modo a resultar, após tratamento térmico, um produto quimicamente estável, com elevada dureza, alta resistência ao desgaste, retenção da resistência mecânica com o aumento da temperatura, resistência a choques térmicos e boa tenacidade [CESCON, 1990].

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 III fornece a composição química das matrizes de alguns aços rápidos, estando os teores de elementos de liga razoavelmente constantes: 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 os aços à base de tungstênio - série T) e 5,0 a 6,7% para a soma dos teores de tungstênio e molibdênio (nos aços ao molibdênio - série M) [USP - GOLDENSTEIN, 1982; CESCON, 1990; CARNEIRO, 1984].

Portanto, os aços rápidos, no estado temperado e revenido, podem ser considerados como compósitos "in situ". A matriz é constituída de martensita revenida de alto carbono (ou uma combinação de martensita e bainita) e possui uma composição química relativamente estável. Associada à matriz, há uma fração volumétrica variável de reforço, no caso carbonetos homoganeamente distribuídos. Esses carbonetos podem ser classificados em carbonetos primários esferoidizados e em carbonetos hiperfinos provenientes da precipitação no estado sólido [USP - GOLDENSTEIN, 1982].

Tabela II Composição química nominal dos aços rápidos mais importantes [ROBERTS et al., 1980]

Tipo	AISI	C	Mn	Si	Cr	V	W	Mo	Co
610	T1	0,75	0,30	0,30	4,00	1,00	18,00	0,70 ^(a)	
611	T2	0,80	0,30	0,30	4,00	2,00	18,00	0,60 ^(a)	
620	T4	0,70	0,30	0,30	4,00	1,00	18,00	0,70 ^(a)	5,00
621	T5	0,80	0,30	0,30	4,00	2,00	18,00	0,80 ^(a)	8,00
622	T6	0,80	0,30	0,30	4,50	1,80	20,00	0,70	12,00
623	T15	1,50	0,30	0,30	4,00	5,00	12,00	0,50 ^(a)	5,00
630	M1	0,85	0,30	0,30	4,00	1,00	1,50	8,50	
631	M10	0,90	0,30	0,30	4,00	2,00		8,00	
650	M2	0,85	0,30	0,30	4,00	2,00	6,00	5,00	
651	M3	1,05	0,30	0,30	4,00	2,50	6,00	5,00	
653	M4	1,30	0,30	0,30	4,00	4,00	5,50	4,50	

(a) elemento opcional

Tabela III Composição química de matrizes de aços rápidos [CARNEIRO, 1984]

AISI	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	

Os carbonetos primários são tipicamente do tipo M_6C e MC (7 a 13% em volume). Os carbonetos secundários, precipitados a partir da austenita durante o resfriamento ou no revenimento, são predominantemente do tipo MC , M_6C e M_2C

[CESCON, 1990; ARAÚJO, 1993]. No estado recozido ou bruto de fusão encontram-se também carbonetos $M_{23}C_6$ e M_2C ¹ [ROBERTS, 1980; HOYLE, 1988]. A composição e estrutura cristalina destes carbonetos podem ser descritas da seguinte forma:

1. M_6C , carboneto cúbico de face centrada, rico em tungstênio ou molibdênio, com composição na faixa de Fe_3W_3C a Fe_4W_2C (ou Fe_3Mo_3C a Fe_4Mo_2C nos aços ao molibdênio) e capaz de dissolver Cr, V e Co;
2. $M_{23}C_6$, corresponde a um carboneto cúbico de face centrada, rico em cromo e capaz de dissolver Fe, W, Mo e V;
3. MC , carboneto cúbico de face centrada, rico em vanádio, com composição variando na faixa do VC ao V_4C_3 e capaz de dissolver pequenas quantidades de W, Mo, Cr e Fe;
4. M_2C , carboneto rico em tungstênio ou molibdênio, corresponde ao carboneto hexagonal compacto W_2C (ou Mo_2C nos aços ao molibdênio), observado apenas como fase de transição durante o revenido.

Além dos carbonetos descritos, pode haver a presença de compostos intermetálicos, Fe_3W_2 ou Fe_3Mo_2 , quando o aço não tiver carbono suficiente para satisfazer as ligações com os átomos de tungstênio, molibdênio e vanádio.

II.1.3. - AÇOS FERRAMENTA PRODUZIDOS POR METALURGIA DO PÓ

Para a produção do pó, o aço líquido 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. Ambos os tipos de pós atomizados são normalmente recozidos sob atmosfera redutora para aumentar a sua compactabilidade e diminuir os teores de oxigênio.

Cerca de 10% dos aços ferramenta do mundo são produzidos pela técnica de metalurgia do pó, seja por prensagem isostática a quente (HIP - Hot Isostatic Pressing, em inglês) ou por sinterização com fase líquida [THÜMMLER e OBERACKER, 1993].

¹ Apesar dos carbonetos terem sua composição dependente da composição do aço e do tratamento térmico, eles podem ser convenientemente identificados pelas fórmulas descritas, onde "M" representa a soma dos átomos metálicos (W, Mo, Cr, V e Fe).

A prensagem isostática a quente consiste em aplicar simultaneamente calor e pressão a uma cápsula metálica que contém pó atomizado a gás (morfologia esférica). A pressão é aplicada de forma multiaxial através da compressão de um meio gasoso. Para tal, é necessário um equipamento sofisticado e caro, e o produto final são preformas (por exemplo, tarugos de 1,70 m de altura e 40 cm de diâmetro) que seguem as operações de transformação mecânica análogas ao processo convencional [TAKIGAWA, 1981].

A sinterização com fase líquida permite, através da compactação de pós atomizados a água (morfologia irregular) seguida de aquecimento, a produção de peças na forma final ou próxima à final ("near net shape"), o que reduz em aproximadamente 50% a quantidade de sucata gerada durante o processamento [IGHARO e WOOD, 1990]. A partir deste método, é possível a fabricação de ferramentas de formas complexas, principalmente para operações de usinagem intermitentes, além de engrenagens, insertos reversíveis, peças resistentes ao desgaste abrasivo a altas temperaturas, como insertos em assentos de válvula para motores de combustão interna, e matrizes para trabalho a frio [IGHARO e WOOD, 1990; BOLTON e BAAH, 1991; PINNOW e STASKO, 1991].

A vantagem da utilização da metalurgia do pó na produção de aços ferramenta é a obtenção de produtos com melhor controle microestrutural: dispersão uniforme de carbonetos finos e eliminação de segregação, o que melhora a capacidade de corte e usinabilidade do material, aumenta a tenacidade e reduz as distorções nos tratamentos térmicos [HOYLE, 1988].

No que se refere à composição química dos aços rápidos produzidos comercialmente por metalurgia do pó, nota-se pela Tabela IV que as porcentagens dos elementos de liga são praticamente as mesmas que a dos aços convencionais, com exceção dos teores mais altos de carbono e vanádio [PINNOW e STASKO, 1991].

O início da produção comercial de aços ferramenta por HIP se deu no início da década de 70 pela Crucible, nos Estados Unidos, e Stora, na Suécia. Em 1991, as companhias que se utilizavam da prensagem isostática a quente para a fabricação de aços rápidos eram a Crucible (EUA), Uddeholms (Suécia), Kobe Steel (Japão) e Hitachi Metals (Japão). A produção total estimada era de cerca de 4000 toneladas/ano [KOIZUMI e NISHIHARA, 1991].

Tabela IV Composição química nominal dos aços rápidos produzidos por metalurgia do pó [PINNOW e STASKO, 1991:781].

AISI	C	Mn	Si	Cr	V	W	Mo	Co	S
M3	1,28	0,30	0,30	4,20	3,10	6,40	5,00		
M2	1,00	0,30	0,30	4,15	2,00	6,40	5,00		0,27
M4	1,35	0,30	0,30	4,25	4,00	5,75	4,50		0,06
M35	1,00	0,30	0,30	4,15	2,00	6,00	5,00	5,0	0,27
M42	1,10	0,30	0,30	3,75	1,15	1,50	9,50	8,0	
M62	1,30	0,30	0,30	4,00	2,00	6,25	10,50		
M61	1,80	0,30	0,30	3,75	5,00	12,50	6,50		
T15	1,55	0,30	0,30	3,75	5,00	12,25		5,0	0,06
M48	1,50	0,30	0,30	4,0	3,10	10,0	5,25	9,00	0,06

II.1.3.1 - PRODUÇÃO DE PEÇAS DE AÇO FERRAMENTA POR SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA

No processamento adotado para a produção de peças de aço ferramenta, utilizam-se pós recozidos com teores típicos de oxigênio da ordem de 750 ppm. Estes pós são prensados a frio, uniaxial ou isostaticamente, para formar um "compactado a verde", cuja porosidade varia de 10 a 40% do volume total [POWDREX LIMITED, 1975].

Após a conformação, o compactado a verde pode ser sinterizado sob vácuo (10^{-3} - 10^{-4} torr) ou, em alguns casos, sob atmosfera controlada (H_2 ou mistura H_2-N_2) [IGHARO e WOOD, 1990].

Nos aços ferramenta, em especial nos aços rápidos, a temperatura de sinterização necessária para se conseguir uma boa ligação e uma densificação razoável é muito alta, podendo causar um excessivo crescimento de grão e de carbonetos e, assim, diminuir as propriedades do produto final. Há, portanto, a necessidade de um rígido controle de todo o ciclo de sinterização.

De maneira geral, os pós de aços ferramenta são compactados com, no mínimo, 65% da densidade teórica e a sinterização é feita sob vácuo, em três etapas [POWDREX LIMITED 1975, DAIN e FORD, 1977]:

1. **retirada de lubrificante:** aquecimento entre 200 e 600°C por 1/2 a 2 horas.
2. **desoxidação:** aquecimento do compactado entre 75 e 150°C abaixo da temperatura solidus e manutenção deste patamar por 1/2 a 2 horas para a redução do teor de oxigênio no material;
3. **densificação:** no terceiro estágio, aumenta-se a temperatura até, no mínimo, o valor da temperatura solidus por 1/2 a 4 horas. A variação máxima de temperatura na peça deve ser de $\pm 10^\circ\text{C}$ (de preferência $\pm 1,5^\circ\text{C}$). A alta temperatura faz com que se forme líquido no sistema e a densidade relativa da peça atinja no mínimo 98%.

II. 2 – ADIÇÕES A AÇOS RÁPIDOS PRODUZIDOS POR METALURGIA DO PÓ

II.2.1 – A ADIÇÃO DE PORTADORES DE FÓSFORO AOS AÇOS RÁPIDOS

Diversos pesquisadores vêm estudando os aços rápidos contendo adições de Cu-P (M2 [ARAÚJO, 1993; ZAPATA et al., 1998], M3/2 [BOLTON et al., 1990; GREETHAM, 1990; BOLTON e BAAH, 1991; BOLTON et al., 1991; OLIVEIRA e BOLTON, 1994, 1995, 1996; JOUANNY-TRÉSY et al., 1993] e T6 [BOLTON et al., 1991]), visando sua aplicação em componentes resistentes ao desgaste, tais como assentos de válvulas para automóveis e peças para compressores [OLIVEIRA e BOLTON, 1995]. A microestrutura adequada para esta aplicação é constituída por uma dispersão de partículas duras embebidas em uma matriz tenaz, com a qual o aço rápido ao cobre ou ao fósforo tem reais possibilidades de ser utilizado do ponto de vista técnico-econômico.

Greetham [GREETHAM, 1990] patenteou a sinterização de aços rápidos com adição de uma liga de Cu-P em 1986². Propôs-se que, durante a

² A composição química do aço M3/2 é: 1,2%C, 6,0%W, 4,1%Cr, 3,0%V e 5,0%Mo. O teor de fósforo era de 0, 0,6, 0,8 ou 1,0% em peso e o de cobre 15 ou 20% em peso (parte do cobre era adicionado na forma de pó metálico). A sinterização foi realizada a 1150°C por 30 minutos sob vácuo ou atmosfera à base de amônia.

sinterização do aço M3/2, entendida como o período de aquecimento e patamar, a presença da liga Cu-P forma uma fase líquida transiente a 715°C. A densificação não é pronunciada em razão da baixa temperatura, porém, como resultado da reação entre esta fase líquida formada e o aço rápido, há uma alta concentração local de cobre e fósforo. O aumento da temperatura produz outras fases líquidas, formadas como resultado de reações no sistema Fe-P-C-X (X = W, Mo, V) e da fusão do cobre, proveniente da liga Cu-P e do pó de cobre adicionado. Essas fases líquidas são meios para a rápida difusão atômica, levando à densificação.

Bolton [BOLTON e BAAH, 1991; BOLTON et al., 1991], estudando o aço M3/2 com adição de fosfeto de cobre, sinterizado a vácuo, apresentou as seguintes etapas que levam à progressiva densificação deste material:

- (a) fusão do eutético Cu-P à temperatura de aproximadamente 710°C e início da transformação $\text{Cu}_3\text{P} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{P} + \text{Cu}$;
- (b) reação entre o Fe_3P , ferro e carbonetos ($\text{M}_6\text{C}/\text{MC}$), entre 980° e 1050°C, dependendo da composição do aço;
- (c) fusão do cobre residual proveniente da reação (a) a ~1090°C;
- (d) formação do líquido eutético supersolidus pela reação da austenita com carboneto M_6C a temperaturas superiores a 1150°C.

Averiguando-se os dados de análise térmica diferencial dos artigos de Bolton [BOLTON et al., 1991] e de Jouanny-Trèsy [JOUANNY-TRÈSY et al., 1993], não se nota nenhum pico referente à formação de fase líquida a 1150°C. Em artigo posterior [OLIVEIRA e BOLTON, 1995], o próprio Bolton, ao descrever as fases líquidas presentes na sinterização do aço M3/2, não cita a reação que ocorreria próximo a 1150°C, dizendo que o líquido no sistema seria formado pela reação eutética entre o fosfeto rico em ferro M_3P , os carbonetos MC e M_6C e a austenita entre 950 e 1000°C, além da fusão do cobre a cerca de 1100°C.

Na literatura consultada, há apenas uma menção relacionada à adição de fosfeto de ferro aos aços rápidos [BOLTON et al., 1990], porém sem apresentação de resultados ou discussão de possíveis influências deste aditivo.

II.2.2 – A ADIÇÃO DE NITROGÊNIO PELA ATMOSFERA DE SINTERIZAÇÃO

Jauregi et al. demonstraram ser possível a obtenção de materiais altamente densificados, e, até mesmo, uma diminuição da temperatura ótima de sinterização para aços rápidos com alto teor de vanádio, sinterizados sob atmosfera de $N_2-9\%H_2-1\%CH_4$. Em tais aços, há um aumento do teor de nitrogênio, que está intrinsecamente relacionado à transformação dos carbonetos de vanádio em carbonitretos, o que leva a uma liberação de carbono para a matriz e, conseqüentemente, a diminuição da temperatura na qual a fase líquida é formada. Já os carbonetos do tipo M_6C não têm seu tamanho, morfologia ou composição química afetados [JAUREGI et al., 1992; URRUTIBEASKOA et al., 1993].

No entanto, o aço rápido M2 não é sensível a ação do nitrogênio, quando sinterizado sob $H_2-N_2-CH_4$, já que seu teor de vanádio é baixo, cerca de 2%, podendo então ser desprezada a absorção do nitrogênio [JAUREGI et al., 1992].

II.2.3 – A ADIÇÃO DE PARTÍCULAS CERÂMICAS AOS AÇOS RÁPIDOS

Atualmente, uma diversidade de aços rápidos, principalmente os tipos M2, M3/2 e T42, está sendo desenvolvida com adição de elevadas frações volumétricas de partículas cerâmicas, sejam elas nitretos, carbonetos ou óxidos [REBBECK et al., 1990]. As experiências mostraram que estas partículas, quando adicionadas aos aços rápidos por mistura simples dos pós, podem ser agrupadas em três classes, de acordo com sua reação com a matriz:

- **Classe 1** – Al_2O_3 , ZrO_2 , ZrC – Esses materiais não apresentam uma solubilidade significativa na matriz de aço rápido e a molhabilidade entre a cerâmica e a fase líquida formada durante a sinterização do aço é baixa, o que resulta em alto nível de porosidade residual. Nota-se também que há difusão de alguns elementos (Fe, Cr) na direção das partículas de alumina;
- **Classe 2** – SiC , Mo_2C , WC , Cr_3C_2 – Esses carbonetos apresentam alta solubilidade na matriz. O SiC e o 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-se, produzindo carbonetos do tipo M_6C "in situ";

- **Classe 3** – TiC , VC , ZrC , NbC , HfC , TaC , Si_3N_4 , TiN – Nestes casos, a boa molhabilidade possibilita a infiltração da fase líquida entre as partículas cerâmicas durante a sinterização, havendo a difusão dos elementos do aditivo para a matriz e vice-versa. A adição dessas partículas aos aços rápidos produz peças com densidades próximas à teórica, mas a microestrutura resultante é relativamente grosseira, constituída de regiões ricas em carbonetos ou nitretos entre os contornos das partículas originais do aço.

O valor da resistência ao desgaste de um dado material é dependente do aparato de teste [QUEENEY et al., 1990] e do sistema tribológico [ZHUM-GAHR, 1987] utilizados. A fração volumétrica, a dureza e a reatividade da fase cerâmica não são os únicos fatores que influenciam o desgaste. Há também o volume residual de poros presente nas amostras após processamento.

Apesar deste grande número de variáveis, encontra-se na literatura uma concordância no que se refere ao efeito da adição de alumina aos aços rápidos. Estes compósitos apresentam um aumento acentuado da resistência ao desgaste, embora haja uma degradação simultânea da tenacidade [BELTZ et al., 1985; 1992; QUEENEY et al., 1990; MARTINS et al., 1992; KIM et al., 1992; JOUANNY-TRÈSY et al., 1993; GRADESS e QUEENEY, 1994; KAINER e OPOKU-ADUSEI, 1997]. A diminuição da tenacidade está associada à redução da densidade final destes compósitos após a consolidação – que varia de 90 a 93% da densidade teórica para adições de 10 e 5% em volume de alumina, respectivamente – e à formação de macrosegregações nos contornos de grão para teores de alumina a partir de 5% em volume [KIM et al., 1992].

Os resultados obtidos por Beltz e colaboradores para a adição de alumina, tamanho médio de partícula inferior a $10\ \mu\text{m}$, efetuada ao aço rápido M2, mostraram que a resistência ao desgaste das amostras sinterizadas a vácuo duplicava quando se adicionava apenas 5% em volume de alumina ao M2, e que a resistência mecânica diminuía, mas mantendo-se ainda valores elevados (próximos a 2000 MPa). Já para 20% em volume de alumina, houve um aumento de uma ordem de grandeza na resistência ao desgaste, ocorrendo também uma degradação acentuada da resistência mecânica para 1000 MPa [BELTZ, 1985].

II.3 – SINTERIZAÇÃO

O termo técnico “sinterização” é usado para descrever o fenômeno que ocorre quando pós inorgânicos, metálicos ou cerâmicos, são transformados em produtos densos [THÜMLER e OBERACKER, 1993].

O processo sinterização pode ser entendido como um transporte de material, termicamente ativado, em uma massa de pó ou compactado poroso, que produz uma diminuição da área de superfície específica do sistema através do crescimento dos contatos entre partículas, variações de volume e de geometria dos poros. Durante este processo, o contato entre as partículas é melhorado devido à formação de ligações entre os átomos comparáveis em resistência às ligações existentes dentro do reticulado cristalino, o que proporciona um aumento das propriedades físicas e mecânicas do material [THÜMLER e OBERACKER, 1993].

A sinterização, tanto no estado sólido como com a presença de fase líquida, tem como potenciais termodinâmicos o gradiente de concentração, a liberação da energia armazenada nas partículas sob forma de discordâncias e tensões elásticas e a diminuição de energia livre por redução da área de superfície do sistema, sendo este último o fator mais importante [HUPPMANN, 1985].

II.3.1 – SINTERIZAÇÃO COM PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA

Em alguma etapa do ciclo térmico de sinterização com presença de fase líquida, há a coexistência do material particulado sólido e um líquido. Esta fase líquida pode ser obtida, no caso de mistura de pós elementares, por fusão de um dos componentes ou pela formação de um eutético [HUPPMANN, 1979].

Através da sinterização com presença de fase líquida é possível produzir componentes com boas propriedades físicas e mecânicas e, normalmente, a temperatura e o tempo de processamento são inferiores àqueles empregados na sinterização no estado sólido, devido à maior velocidade de difusão dos elementos no líquido do que no sólido. Além disso, o líquido promove um aumento da densidade pela ação de forças de atração devido ao fenômeno de

capilaridade e redução do atrito entre as partículas sólidas [GERMAN, 1985].

No diagrama de fases da figura 1, para mistura dos pós de dois elementos A e B com composição média C_0 , aquecidos à temperatura T_s , verifica-se que a fase líquida irá se extinguir durante o processo de sinterização (fase líquida transiente ou temporária) se C_0 estiver no campo onde apenas a fase β for estável (à direita de C_β). No entanto, se a composição C_0 estiver no campo $L+\beta$, a fase líquida estará sempre presente (fase líquida permanente) [HUPPMANN, 1979].

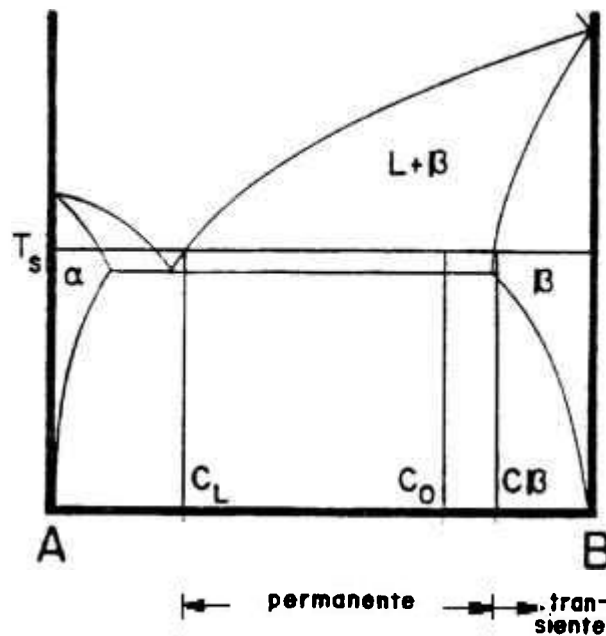


Figura 1 – Diagrama de fases para uma mistura de pós elementares A e B, mostrando a faixa de composições para que ocorra a sinterização com presença de fase líquida permanente e transiente. C_0 : composição nominal da liga; C_L : composição da fase líquida L; C_β : composição do sólido β , T_s : temperatura de sinterização [HUPPMANN, 1979].

A fase líquida transiente é freqüentemente usada para introduzir e homogeneizar pequenas quantidades de elementos de liga, em sistemas como Fe-Cu e Fe-P, ligas à base de cobre, materiais magnéticos duros, etc. De maneira geral, o líquido formado promove um aumento da área de contato entre os componentes, facilita os processos controlados por difusão e a esferoidização dos poros, mas não se obtêm, por este tipo de sinterização, peças com densidade muito alta.

A fase líquida permanente ocorre durante a sinterização de materiais de alto desempenho como aços ferramenta, metal duro, e cerâmicas covalentes. O principal objetivo é alcançar alta densificação, combinando com alta resistência e tenacidade.

Um caso especial de sinterização em presença de fase líquida permanente é a sinterização supersolidus, característica de pós altamente ligados. Nestes sistemas ocorrem grandes regiões de coexistência entre as fases líquida e sólida e, para uma temperatura de sinterização acima da linha solidus, o líquido se forma preferencialmente nos contornos de grão, causando a desintegração e o rearranjo das partículas, com conseqüente aumento da densidade. Um maior detalhamento sobre este tipo de sinterização será feito no item II.3.3.

II.3.1.1 - ESTÁGIOS DA SINTERIZAÇÃO COM PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA

É estimado que 70% do peso e 90% do valor de produtos metálicos sinterizados são feitos usando alguma forma de sinterização com presença de fase líquida [GERMAN, 1990(a)].

Normalmente, a sinterização com fase líquida começa pela mistura de dois ou mais pós finos de composições diferentes, e pode ser dividida em três etapas, conforme figura 2, que se sobrepõem [GERMAN, 1985]:

No **estágio inicial** (escoamento líquido e rearranjo) há a formação de certa quantidade de fase líquida, o que, por si só, não é uma garantia de alta densificação do material [HUPPMANN, 1985], já que a densificação ou o inchamento do compactado depende da interação entre as fases sólida e líquida, fato que será abordado no item II.3.2. Nesta etapa, ocorre a formação e o crescimento de pescoços entre as partículas, mas estas mantêm sua identidade [THÜMMLER e OBERACKER, 1993].

O **segundo estágio** se caracteriza pelo arredondamento e crescimento dos grãos, dissolução de grãos pequenos, formação de um esqueleto rígido pela 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. Através da difusão no líquido ocorre a dissolução das

partículas menores e 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, desde que haja solubilidade da matriz no líquido [GERMAN, 1985; THÜMLER e OBERACKER, 1993].

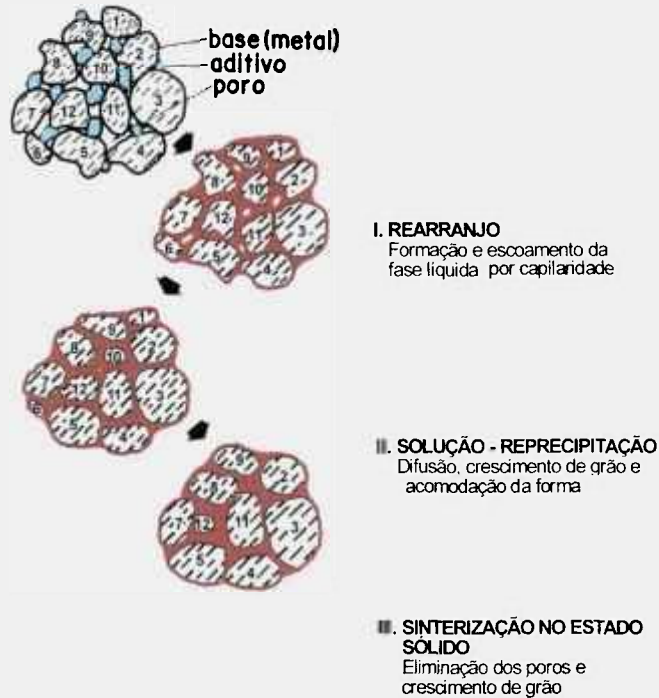


Figura 2 – Estágios da sinterização com fase líquida convencional [GERMAN, 1990(a)]

O **terceiro estágio** tem como características principais o crescimento de grão, coalescimento de precipitados e o fechamento de poros dispersos na matriz. Nesta etapa, o transporte de material ocorre no estado sólido, por difusão volumétrica e através dos contornos de grão e, conseqüentemente, a taxa de densificação é bem menor que nas outras etapas [GERMAN, 1985; THÜMLER e OBERACKER, 1993].

II.3.2 – CONCEITOS IMPORTANTES EM SINTERIZAÇÃO COM PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA

Os fatores que agem no sentido de promover a densificação durante a sinterização podem ser classificados em: características dos materiais, como a composição química, a superfície das partículas, intersolubilidade e interdifusividade dos elementos presentes, a molhabilidade do sólido pelo líquido formado no decorrer da sinterização, o volume e viscosidade da fase líquida; e condições de processamento, tais como tamanho de partícula, velocidade de aquecimento, densidade a verde, temperatura e tempo de sinterização [GERMAN, 1985; GERMAN, 1996].

A seguir serão definidos alguns conceitos termodinâmicos importantes para o entendimento da interação entre o sólido e o líquido (molhabilidade, espalhamento e ângulo diédrico) que atuam durante a sinterização com presença de fase líquida, além de se discutir a influência da intersolubilidade no processo de densificação. No caso específico dos materiais compósitos, uma abordagem complementar será apresentada no item II.4.

II.3.2.1 – MOLHABILIDADE

O molhamento é um fenômeno de superfície resultante de uma relação entre a energia de superfície sólido-líquido (γ_{sl}) e as energias de superfície sólido-vapor (γ_{sv}) e líquido-vapor (γ_{lv}).

O grau de molhabilidade é caracterizado pelo ângulo de contato θ e é obtido pelo balanço entre as três energias de superfície. O equilíbrio dos três vetores na horizontal (figura 3) é dado pela equação de Young: [GERMAN, 1996; CHIDAMBARAM et al., 1992].

$$\gamma_{lv} \cdot \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1)$$

O ângulo de contato depende da diferença entre as energias superficiais e não de seus valores absolutos, e varia com a presença de impurezas e com a temperatura.

A partir da natureza entre as forças atrativas que existem numa interface, pode-se classificar a molhabilidade em duas categorias: **molhabilidade física** - onde forças físicas, como as de Van der Waals e forças de dispersão, promovem a atração necessária para molhar a superfície; e **molhabilidade química** - onde reações, que ocorrem entre as superfícies, resultam em ligações químicas responsáveis pelo molhamento [CHIDAMBARAM et al., 1992].

Nos sistemas típicos de metalurgia do pó, há uma grande variação de tamanho de partículas, de forma de poros e de partículas, o que resulta numa faixa de condições de capilaridade. O líquido com alta molhabilidade fluirá preferencialmente pelos capilares menores e irá aproximar as partículas, causando a diminuição da energia de superfície através do rearranjo do sistema, conforme mostrado na figura 4.

Por outro lado, a baixa molhabilidade faz com que a presença do líquido sobre a superfície do sólido seja desfavorável, causa a expansão durante a sinterização, podendo inclusive haver a exsudação do líquido através dos poros.

Os metais líquidos molham os materiais cerâmicos essencialmente por formação de ligações químicas [CHIDAMBARAM et al., 1992]. Portanto, a falta de interação química é um bom indicador de uma baixa molhabilidade e, no caso específico dos sistemas formados por óxidos e metais, a molhabilidade aumenta com a afinidade de oxigênio pelo metal líquido [GERMAN, 1996].

II.3.2.2 – ESPALHAMENTO

Nos primeiros estágios da sinterização o líquido se forma em regiões localizadas e deve fluir através dos capilares formados pela porosidade, podendo inclusive penetrar nos contornos de grão. Este fenômeno é chamado espalhamento (spreading, em inglês) [GERMAN, 1996].

O espalhamento depende da possibilidade de redução da energia livre do sistema, ou seja, o líquido flui pelo sólido apenas se a soma da energia de superfície líquido-vapor e sólido-líquido for menor que a energia de superfície da interface sólido-vapor:

$$\gamma_{sv} > \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \quad (2)$$

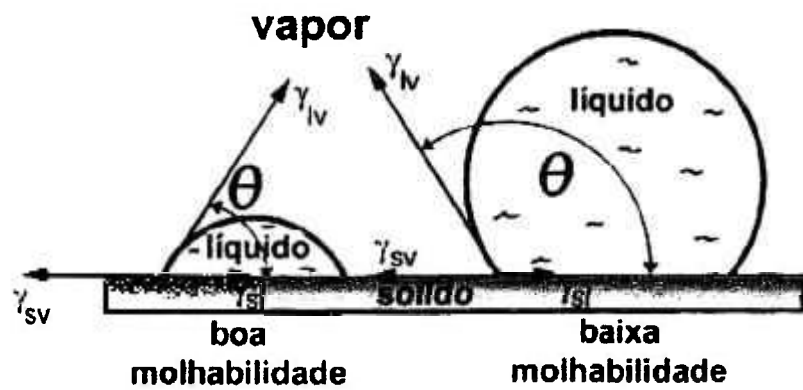


Figura 3 – Representação geométrica das condições de equilíbrio para sistemas com boa molhabilidade e baixa molhabilidade. O balanço vetorial entre as energias de superfície define o ângulo de contato θ [GERMAN, 1996].

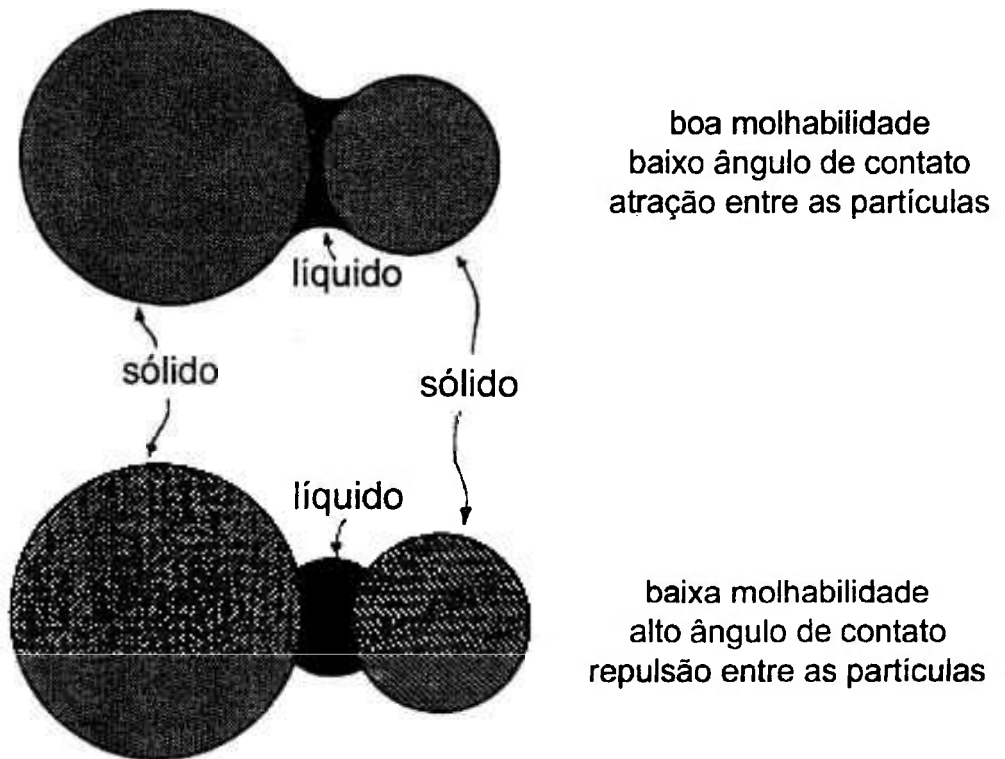


Figura 4 – Efeito do ângulo de contato: baixo ângulo de contato promove a atração e alto ângulo implica numa separação entre as partículas [GERMAN, 1996].

II.3.2.3 – ÂNGULO DIÉDRICO

O ângulo diédrico ϕ é formado na intersecção entre os contornos de grão e o líquido, sendo estimado pelo balanço entre as energias sólido-líquido γ_{sl} e a energia dos contornos de grão γ_{ss} , dado por [GERMAN, 1996]:

$$2 \gamma_{sl} \cos (\phi/2) = \gamma_{ss} \quad (3)$$

Se a razão entre as energias (γ_{ss}/γ_{sl}) for próxima de 2, o ângulo diédrico será zero e o líquido irá penetrar nos contornos de grão da fase sólida. No entanto, se esta relação for baixa, o ângulo diédrico será grande e não haverá a possibilidade da penetração da fase líquida nos contornos dos grãos, conforme esquematizado na figura 5.

Um exemplo prático que tem como característica importante a mudança do ângulo diédrico é o Fe-Cu. Neste caso, quando o cobre se funde há o inchamento do sistema devido a penetração do cobre nos contornos de grão. A adição de carbono ao sistema Fe-Cu, diminui a energia interfacial γ_{ss} devido à segregação deste elemento nos contornos de grão, causando um aumento do ângulo diédrico, o que diminui o inchamento e permite um controle dimensional mais preciso.

II.3.2.4 – SOLUBILIDADE

Há duas solubilidades de interesse na sinterização com presença de fase líquida: a solubilidade do sólido no líquido e a solubilidade do líquido no sólido. A figura 6(A) esquematiza as quatro possíveis interações entre essas solubilidades [GERMAN, 1996].

A alta densificação é associada à baixa solubilidade do líquido no sólido combinada à alta solubilidade do sólido no líquido, e é aplicada em diversos sistemas de interesse em metalurgia do pó, dentre eles: W-Ni-Fe, WC-Co, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, TiC-Ni e Fe-Cu. A situação oposta, alta solubilidade do líquido no sólido e baixa solubilidade do sólido no líquido, produz inchamento e formação de uma fase líquida transiente, um exemplo clássico é o sistema Fe-Al.

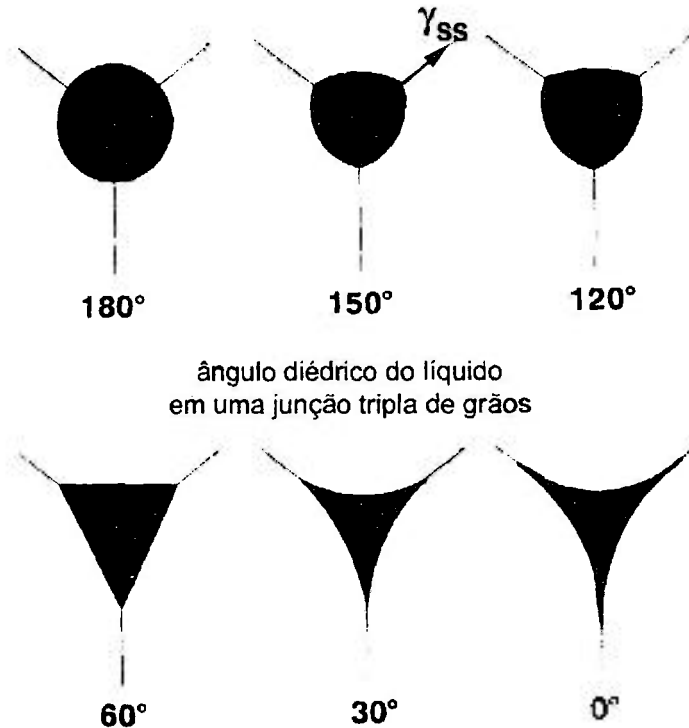


Figura 5 – Efeito do ângulo diédrico (entre 0 e 180°) sobre a forma do líquido na intersecção de três grãos sólidos [GERMAN, 1996].

Em sistemas onde ocorre a combinação de baixa solubilidade tanto do líquido no sólido quanto sólido no líquido (por exemplo o W-Cu), temperaturas elevadas são necessárias para que uma quantidade significativa de fase líquida seja formada. Nota-se inclusive a formação de um esqueleto por sinterização no estado sólido, já que este mecanismo se torna mais atuante que a própria fase líquida. Finalmente, na situação onde há alta intersolubilidade é a condição menos previsível. Esta combinação pode resultar tanto em inchamento quanto em densificação, um exemplo é o Cu-Sn. Nestes sistemas há uma grande sensibilidade quanto às variáveis de processo como temperatura de sinterização, tamanho de partícula e densidade a verde.

Em sistemas binários, pode-se utilizar o diagrama de equilíbrio para a previsão do comportamento quanto a possibilidade ou não de densificação. No caso de a fase líquida ser formada por um aditivo com alta solubilidade na matriz ($S_B/S_A < 1$ – figura 6(B)), a densificação fica prejudicada devido ao consumo da fase líquida e à formação de poros de dimensões similares ao tamanho inicial da

partícula de aditivo, conforme indicado na figura 6(D). No entanto, para sistemas com alta solubilidade da fase sólida no líquido formado ($S_B/S_A > 1$ – figura 6(C)), há uma intensificação dos estágios de rearranjo (aplainamento das superfícies e deslizamento das partículas) e solução-reprecipitação (crescimento dos grãos maiores às custas dos grãos menores), o que aumenta a densificação do sistema, veja figura 6(D) [GERMAN, 1985].

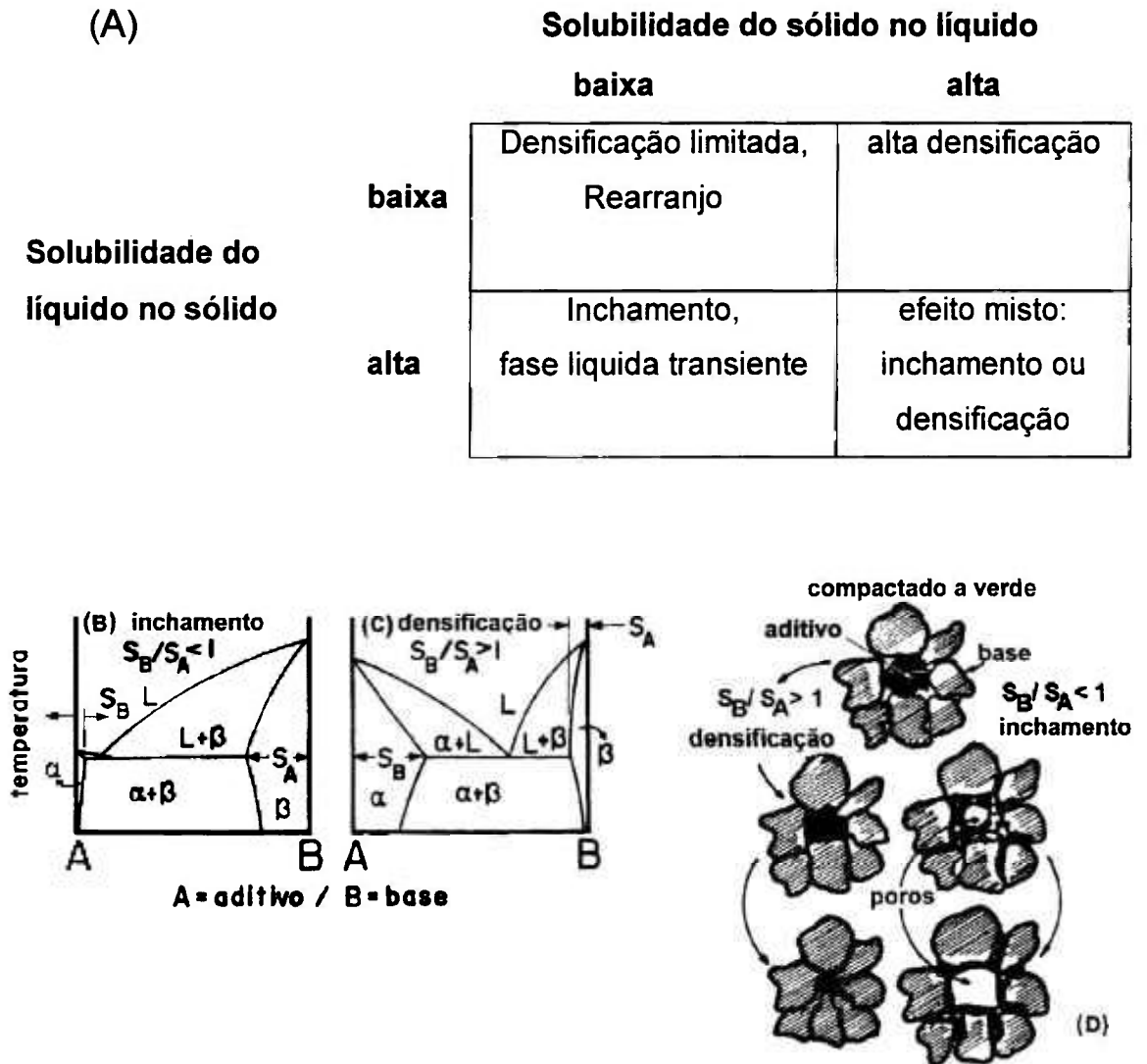


Figura 6 – (A) possíveis interações ditadas pela solubilidade durante a sinterização com presença de fase líquida [GERMAN, 1996]. Aspectos dos diagramas de equilíbrio que afetam a densificação devido à relação de solubilidades. (B) inchamento, (C) densificação, (D) possíveis evoluções da microestrutura devido às relações de solubilidade [GERMAN, 1985]. S_A : solubilidade do aditivo (fase em menor quantidade) na base (fase em maior quantidade) e S_B : solubilidade da base no aditivo.

II.3.3- SINTERIZAÇÃO SUPERSOLIDUS (SS)

A sinterização com fase líquida supersolidus (SS) envolve a sinterização de um pó pré-ligado a uma temperatura entre a linha solidus e liquidus, fornecendo um líquido resultante da fusão parcial da fase sólida.

O esquema da figura 7 apresenta a sequência de eventos da sinterização supersolidus [GERMAN, 1997]. A principal diferença entre a sinterização supersolidus e a sinterização com fase líquida, é que na primeira o líquido é nucleado no interior das partículas, enquanto que na última, observada normalmente em misturas de pós, a fase líquida se forma entre as partículas [TANDON e GERMAN., 1994].

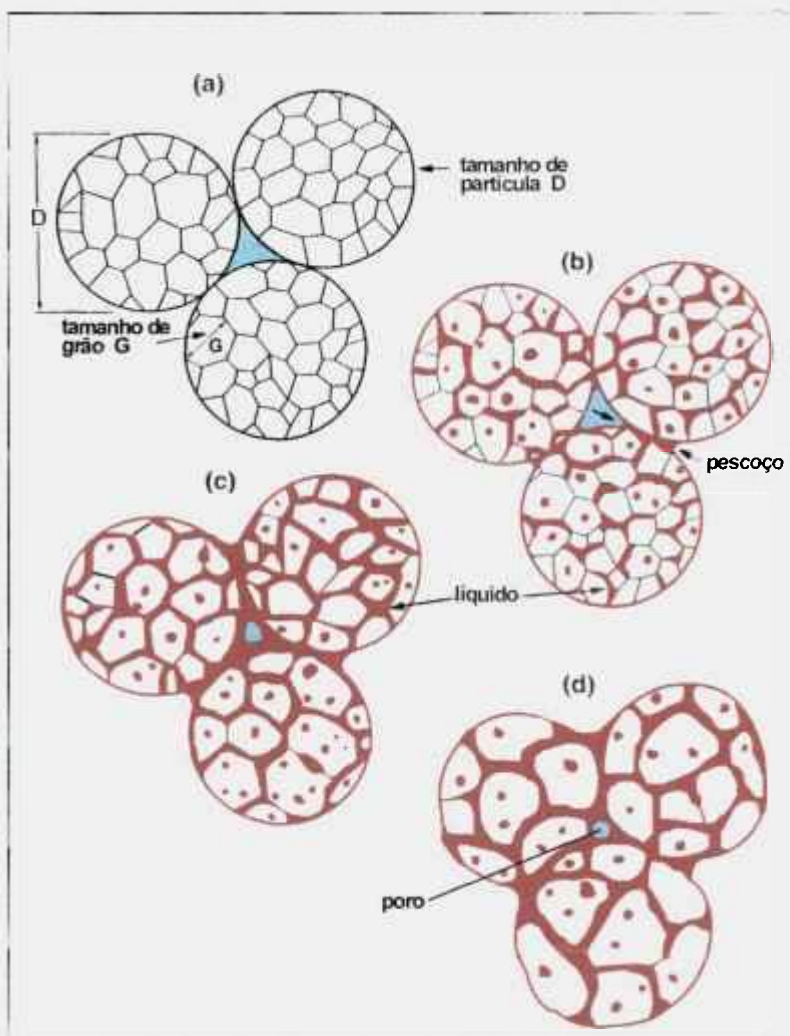


Figura 7 - Sinterização supersolidus (a) configuração inicial das partículas, (b) formação preferencial de líquido nos contornos de grãos (c) densificação das partículas semi-sólidas e (d) estágio final da densificação [GERMAN, 1997].

No decorrer da sinterização, quando uma fração crítica de grãos é coberta pelo líquido, as partículas perdem sua rigidez e a densificação ocorre através dos fenômenos típicos da sinterização por fase líquida convencional: rearranjo secundário, seguido por solução-reprecipitação, remoção de poros e acomodação da forma dos grãos.

O líquido produzido durante a sinterização supersolidus induz a densificação de duas maneiras:

- fluindo pelos contornos de grão e contatos entre partículas, causando a desintegração do esqueleto sólido rígido;
- promovendo a ação da força de capilaridade e um meio de difusão rápida, de maneira análoga à sinterização convencional.

O aumento de densidade será rápido, mesmo em pós com partículas de grandes dimensões, sempre que a quantidade de líquido formada for suficiente para penetrar nos contornos de grão e fragmentar as partículas em seus grãos originais (vide tabela V). A temperatura de sinterização é o principal determinante da densidade do material, pois controla a razão sólido-líquido do sistema.

Tabela V Fração volumétrica de líquido ótima para alguns sistemas que apresentam sinterização supersolidus [GERMAN, 1990(a)]

SISTEMA	% vol
Base-Al	15 a 30
Base-Ni	20
Superligas base Ni	35-45
Ni-Cu (50% Ni)	16-20
Ni-Cu (70% Ni)	25-35
Ferro fundido	30-40
Fe-C	25-30
Base-Co	30-65
Aço	38
Aço ferramenta	5-17

A sinterização ocorre em uma estreita faixa de temperatura, pois uma pequena quantidade de líquido leva a uma baixa densificação, devido ao

compactado ainda apresentar muitos contatos sólido-sólido não desfeitos. A permanência prolongada em presença de fase líquida, ou a quantidade de líquido excessiva, resulta na distorção do compactado, em densificação não-uniforme, coalescência de poros, inchamento e uma microestrutura grosseira (onde ocorre o aumento do tamanho de grão e coalescimento de precipitados), o que acarretará em prejuízo das propriedades mecânicas do material.

A intensa implementação de tecnologias de atomização capazes de produzir grandes quantidades de pós pré-ligados com granulometria na faixa de 20 a 250 μm cria novas oportunidades para a SS. Normalmente, estes pós são muito grossos para o uso na sinterização com fase líquida tradicional, mas se mostram ideais para a sinterização supersolidus. A possibilidade de obtenção, pela sinterização supersolidus, de materiais com altos teores de elementos de liga, microestrutura homogênea e alta densidade, resulta em produtos com elevadas propriedades mecânicas quando comparados àqueles obtidos pela sinterização com fase líquida convencional.

As aplicações da SS incluem vários materiais e peças. No que se refere a materiais, podemos citar: aços inoxidáveis, aços rápidos, alumina, superligas à base de níquel, aços baixo carbono, ferros fundidos, monel e ligas especiais à base de alumínio, cobalto, titânio, ferro, nitreto de silício, cobre, paládio e ouro. Estes materiais são utilizados na fabricação de eletrodos de soldagem, ferramentas de corte, componentes de motores, preformas para forjamento, contatos elétricos, componentes resistentes a desgaste e restaurações dentárias [GERMAN, 1990(a)].

II.3.3.1 – EFEITO DE VARIÁVEIS DE PROCESSO NA SINTERIZAÇÃO SUPERSOLIDUS [LIU e GERMAN, 1990(a), 1990(b); GERMAN, 1995(a), 1995(b)]

- **TAMANHO DE PARTÍCULA**

Na sinterização supersolidus se trabalha com pós relativamente grossos. Enquanto na sinterização com fase líquida convencional, o tamanho dos pós usados nas misturas são da ordem de 1 μm . Na SS os pós de liga podem ter até 500 μm , sendo que 80 μm é o tamanho médio ideal para vários sistemas. As vantagens são o baixo custo e o menor nível de contaminação dos pós.

- **ADITIVOS E IMPUREZAS**

A contaminação pelo oxigênio faz com que se formem óxidos nas partículas metálicas, alterando as características de molhabilidade e fluidez do líquido. Nos aços ferramenta, estes óxidos causam a descarbonetação da liga, aumentando a temperatura ótima de sinterização. Isto pode ser corrigido, dentro de certos limites, através de adição de carbono na forma de grafite.

As impurezas ou aditivos podem segregar para os contornos de grão e alterar a temperatura de formação e a quantidade de líquido. Os óxidos e outras inclusões inertes retardam o aumento de grão e coalescimento de precipitados.

- **DENSIDADE A VERDE**

Os gradientes de densidade no compactado a verde são fontes de distorção na sinterização. As altas densidades a verde, acima de 85% da densidade teórica, causam o aprisionamento de gases nos poros e diminuem o fluxo de líquido, razão pela qual são utilizadas densidades da ordem de 70%.

- **ATMOSFERA**

A sinterização sob vácuo é normalmente a melhor escolha para a sinterização supersolidus, já que diminui o aprisionamento de gases nos poros durante o estágio final de densificação, o que limitaria a densidade final da peça.

O valor limite de densidade quando se utiliza gás inerte é de 94 a 96% da densidade teórica, sendo pouco maior para o hidrogênio, pois este gás é solúvel na maioria dos metais. Apesar disso, a sinterização sob atmosfera inerte ou redutora é frequentemente utilizada na prática, exceto para materiais reativos, como o titânio.

- **TEMPERATURA MÁXIMA DE SINTERIZAÇÃO**

A formação de líquido é fundamental na SS. Para cada liga há uma temperatura máxima ótima que está relacionada com a fração volumétrica de líquido, que, por sua vez, depende da composição da liga.

Em alguns aços ferramenta, para cada aumento de temperatura de 3,5°C há um aumento no volume de líquido de 1%. Nestes casos a região de trabalho ao redor da temperatura ótima é cerca de 30°C. Portanto, um bom sistema de

controle de temperatura é essencial para se obter boa densificação, uma microestrutura fina e distorções previsíveis.

- **TEMPO NA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO**

Os tempos de sinterização na SS variam, na prática, de 10 a 60 minutos, sendo que, a densificação ocorre nos primeiros minutos. Tempos de sinterização prolongados causam poucos benefícios e, freqüentemente, acarretam diminuição da densidade e propriedades mecânicas.

II.3.4- A SINTERIZAÇÃO DO AÇO RÁPIDO M2

A sinterização dos aços rápidos é do tipo supersolidus, onde os mecanismos de sinterização são intensificados pela fase líquida formada.

No caso do aço rápido M2, evidências metalográficas sugerem que esta fase líquida seja obtida a partir da reação eutética: austenita + carbonetos → líquido, onde o M_6C é a fase com participação mais provável [BEE et al., 1985], mas não é excluído o envolvimento do carboneto MC. A densidade teórica é atingida com a presença de aproximadamente 5% de líquido [TAKAJO e NITTA, 1987].

O mecanismo proposto para a sinterização do M2 pode ser resumido na seguinte seqüência de eventos, análoga à esquematizada na Figura 6:

- 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;
- a seguir, ocorre o crescimento de grão, pelo processo de solução-reprecipitação, onde o transporte de material ocorre, principalmente, 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.

Na figura 8, está apresentada a evolução da densidade e do coalescimento de grãos e carbonetos em função da temperatura de sinterização para os aços rápidos. Observa-se que a densidade tem um maior incremento após alcançar a temperatura solidus da liga, atingindo um máximo e voltando a cair com o aumento da temperatura de sinterização. Ao mesmo tempo, ocorre o coalescimento de grãos e carbonetos e, posteriormente, há a distorção do compactado devido ao excesso de fase líquida, o que leva a uma estreita faixa de trabalho de $\pm 3^{\circ}\text{C}$ [WRIGHT et al., 1995].

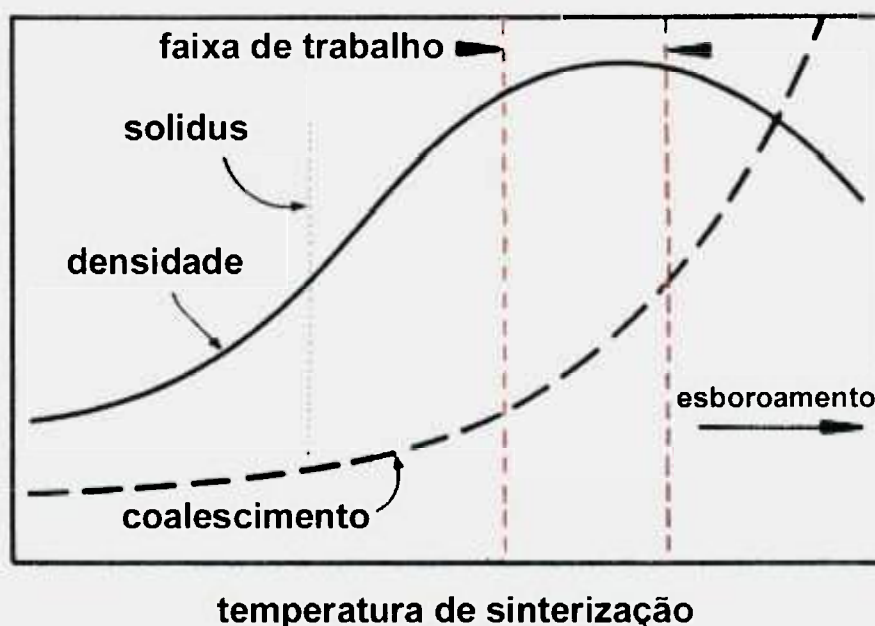


Figura 8 – Esquema do comportamento da densidade e microestrutura em função da temperatura de sinterização [GERMAN, 1990(a)].

O efeito do teor de carbono sobre a microestrutura do aço rápido M2 sinterizado sob vácuo é muito intenso. A adição de 0,2% de carbono na forma de grafite, ao pó de um aço com teor inicial igual a 0,9%, compensa a descarbonetação sofrida durante o processo de sinterização e proporciona uma microestrutura fina. Porém, com a adição de apenas 0,1%C obtém-se produtos com altos níveis de porosidade e para a adição de 0,3%C, a densidade é alta, mas a microestrutura torna-se grosseira [ARAÚJO, 1991, 1993; RIBEIRO et al., 1995].

II. 4 – COMPÓSITOS

DEFINIÇÃO: Os compósitos de matriz metálica (CMM) resultam da combinação artificial de duas fases: a matriz, que na maioria dos casos é uma liga metálica; e o reforço, que, em geral, é um composto intermetálicos, óxido, carboneto ou nitreto, dando origem a materiais que não podem ser produzidos através dos métodos convencionais [MORTENSEN e JIN, 1992].

Estes materiais exibem um misto de propriedades, entre as da matriz e as do reforço e podem ser classificados da seguinte forma [TAYA e ARSENAULT, 1989]:

- **Compósito endurecido por dispersão** - é caracterizado por uma microestrutura que consiste de uma matriz com partículas finas uniformemente dispersas. O diâmetro das partículas e sua fração volumétrica variam de 0,01 a 0,1 μ m e de 1 a 15%, respectivamente;
- **Compósito reforçado por partículas** - As partículas dispersas na matriz têm diâmetro maior do que 1,0 μ m e uma fração volumétrica entre 5 e 40%;
- **Compósito reforçado por fibras** - A fase de reforço neste compósito é constituída por fibras, ou seja, partículas em que uma das dimensões é muito maior do que as outras. O comprimento destas fibras varia de 0,1 a 250 μ m e sua concentração volumétrica no compósito pode variar até mais de 70%.

As propriedades mecânicas dos compósitos de matriz metálica são controladas, principalmente, pela composição da liga da matriz, tamanho e distribuição das partículas de reforço, reatividade e resistência da interface matriz/partícula.

Em geral, procura-se utilizar processos capazes de introduzir o reforço com uma distribuição espacial uniforme na matriz. Além disso, uma outra preocupação no projeto de compósitos é conseguir boa adesão entre a matriz e o reforço, para se obter uma boa transferência de carga entre as fases.

II.4.1 – A INFLUÊNCIA DA MOLHABILIDADE

Na produção de compósitos de matriz metálica por processos que têm presença de fase líquida, uma baixa molhabilidade representa uma força repulsiva exercida entre as partículas do reforço e a fase líquida.

Pode-se ter uma idéia do sentido físico da molhabilidade ao se estudar o processamento de compósitos por infiltração de preformas [MORTENSEN e JIN, 1992], conforme o esquema apresentado na Figura 9. Neste caso, a molhabilidade pode ser quantificada através de uma pressão mínima ΔP_γ , que deve ser aplicada ao metal líquido para que este se combine com o reforço. Admitindo-se, como condição de contorno, a infiltração reversível (ausência de reação química entre o reforço e o metal líquido), tem-se que, o trabalho necessário para a fabricação de um volume de compósito, contendo 1 m^2 de área de interface, é igual à substituição da área de superfície reforço/atmosfera, de energia igual a σ_{SA} , pela área de superfície reforço/líquido, de energia σ_{SL} . Assim:

$$P = \Delta P_\gamma = S_f \cdot (\sigma_{SL} - \sigma_{SA}) \quad (4)$$

e S_f é a área de superfície de interface por unidade de volume da matriz metálica.

Quando o valor de ΔP_γ for negativo, $\sigma_{SA} > \sigma_{SL}$, o metal infiltra-se espontaneamente na preforma. Contudo, se ΔP_γ for positivo, $\sigma_{SA} < \sigma_{SL}$, a molhabilidade entre o metal e o reforço é baixa e o processo requer a aplicação de uma pressão externa ao metal fundido para haver a formação do compósito.

Pela equação (4) o parâmetro crítico que governa a molhabilidade de um dado sistema reforço/líquido é o trabalho de imersão, W_i , definido como:

$$W_i = (\sigma_{SL} - \sigma_{SA}) \quad (5)$$

O trabalho de imersão está relacionado com o ângulo de contato θ , formado entre o metal líquido e o reforço, e a tensão superficial entre o líquido e a atmosfera σ_{LA} , pela equação de Young-Dupré:

$$\sigma_{SA} - \sigma_{SL} = \sigma_{LA} \cdot \cos \theta \quad (6)$$

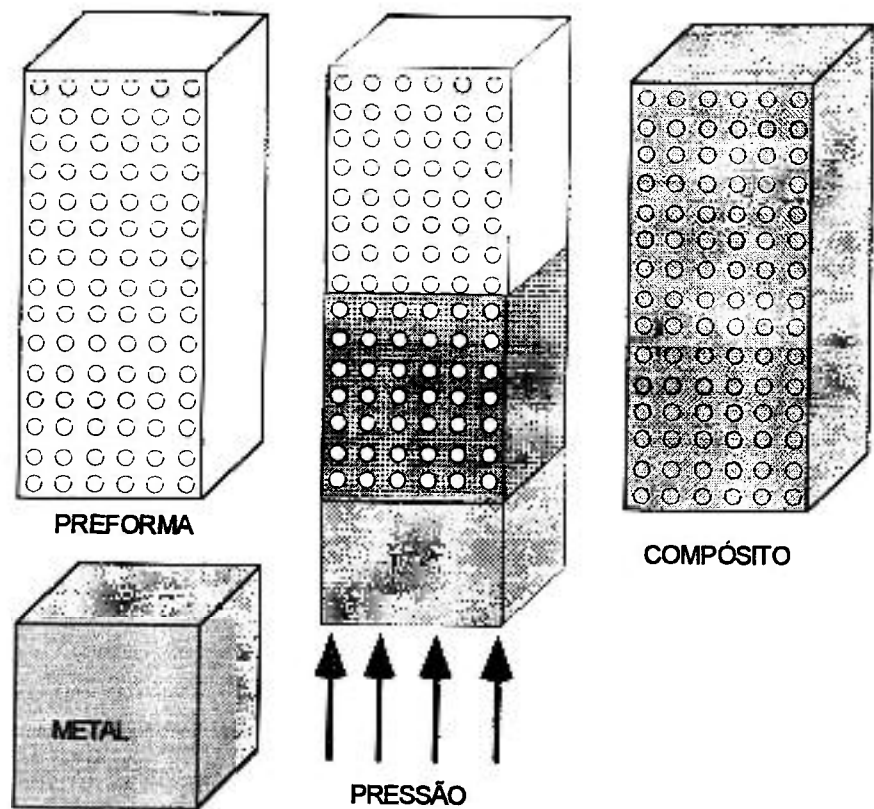


Figura 9 – Infiltração de uma preforma por metal fundido. A mínima pressão que deve ser aplicada para produzir o compósito se constitui numa forma de medição da molhabilidade [MORTENSEN e JIN, 1992].

Portanto, para se aumentar a molhabilidade do reforço pelo metal líquido, em um determinado sistema, pode-se [MORTENSEN e JIN, 1992]:

- aumentar σ_{SA} através de tratamentos térmicos que promovam a desorção de espécies gasosas da superfície das partículas de reforço;
- diminuir σ_{SL} por recobrimento das partículas de reforço com metais que aumentem a reatividade entre a fase líquida e o reforço.
- diminuir a tensão superficial do metal σ_{LA} pela adição de elementos de liga que modifiquem as características da camada de óxido presente na superfície do metal fundido.

Em geral, para ocorrer a infiltração espontânea, tem de haver algum grau de reatividade entre o reforço e o metal líquido [CHIDAMBARAM et al., 1992], mas deve-se estar atento para que essa reação não produza camadas frágeis ao redor da fase de reforço, o que compromete a resistência mecânica do compósito.

II.4.2 – A INFLUÊNCIA DE PARTÍCULAS DE REFORÇO NA VISCOSIDADE DO LÍQUIDO

Os metais e ligas fundidos são fluidos newtonianos, com viscosidade na faixa de 10^{-3} a 10^{-2} Pa.s [MORTENSEN e JIN 1992]. A viscosidade do líquido depende da fração volumétrica de fase sólida presente, de acordo com a equação [GERMAN, 1996]:

$$\eta = (g \cdot \eta_l \cdot G^2) / [(d\varepsilon/dt)^n (1 - c \cdot V_s)^2] \quad (7)$$

onde:

η : viscosidade; g : fator geométrico; η_l : viscosidade do líquido; G : tamanho de grão, V_s : fração volumétrica de fase sólida, $d\varepsilon/dt$: taxa de deformação, n : constante com valor entre 0,5 e 1,0 e c : constante com valor na faixa de 1,2 a 2.

Além disso, a viscosidade do líquido é função da composição e da temperatura do sistema. Para uma limitada variação da temperatura, a viscosidade do líquido varia de acordo com a equação de Arrhenius [GERMAN, 1996]:

$$\eta_l = \eta_0 \cdot \exp(Q/R \cdot T) \quad (8)$$

onde Q é a energia de ativação para o fluxo viscoso, η_0 é o termo inerente à viscosidade, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

No caso dos compósitos produzidos com presença de fase líquida, seja por infiltração ou sinterização, a adição de partículas de reforço pode aumentar em várias ordens de grandeza a viscosidade do líquido formado [MORTENSEN e JIN, 1992].

Em termos práticos, a viscosidade de líquidos metálicos, com partículas de reforço em suspensão, aumenta com a diminuição do tamanho de partícula e com o aumento da fração volumétrica do reforço. Há ainda a possibilidade de ocorrer alterações da viscosidade no decorrer do processo de fabricação do compósito, já que as partículas de reforço podem se aglomerar ou ter sua morfologia e fração volumétrica modificadas, devido às interações entre as partículas e a fase

líquida e entre as próprias partículas [MORTENSEN e JIN, 1992; STEFANESCU e DHINDAW, 1988].

II.4.3 - MIGRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE REFORÇO

A interação entre as partículas sólidas do reforço, dispersas em um metal líquido, e a fase sólida, proveniente da solidificação deste metal líquido, determina a distribuição espacial do reforço no compósito. Neste sistema, as partículas de reforço podem ser empurradas pela interface sólido-líquido, da frente de solidificação para as últimas regiões a serem solidificadas, ou serem capturadas pelo metal sólido e ficarem homoganeamente dispersas na matriz [MORTENSEN e JIN, 1992, STEFANESCU e DHINDAW, 1988, ROHATGI, et al., 1986].

O critério termodinâmico, pelo qual pode-se prever a transferência das partículas do metal líquido para o metal sólido, leva em consideração o balanço de energias interfaciais entre: a partícula e o sólido, σ_{PS} , a partícula e o líquido, σ_{PL} , e o sólido e o líquido, σ_{SL} . As partículas serão empurradas pela interface sólido/líquido se [MORTENSEN e JIN, 1992, UHLMANN, et al., 1964]:

$$\sigma_{PS} > \sigma_{PL} + \sigma_{SL} \quad (9)$$

Este modelo está relacionado à teoria de nucleação heterogênea e mede essencialmente, a capacidade das partículas de reforço de atuar como sítios de nucleação para o crescimento da fase sólida. Sua principal limitação está na escassez de dados relativos às energias de interface para a maioria dos materiais, particularmente para aqueles que contêm elementos em solução.

Um critério empírico, baseado na distribuição do campo de temperaturas para o crescimento de um cristal a partir do líquido na presença de uma partícula esférica, propõe que uma partícula de reforço será capturada pela fase sólida se a condutividade térmica da partícula, k_P , for maior do que a condutividade térmica do líquido, k_L [MORTENSEN e JIN, 1992, STEFANESCU e DHINDAW, 1988, ROHATGI, et al., 1986]:

$$k_P > k_L \quad (10)$$

Quando $k_P > k_L$, a frente de solidificação forma uma depressão sob a partícula, possibilitando sua captura. No entanto, se $k_P < k_L$, as isothermas são deformadas, aparecendo uma saliência na interface que está se solidificando, o que faz com que ocorra a rejeição da partícula. Veja esquema apresentado na Figura 10.

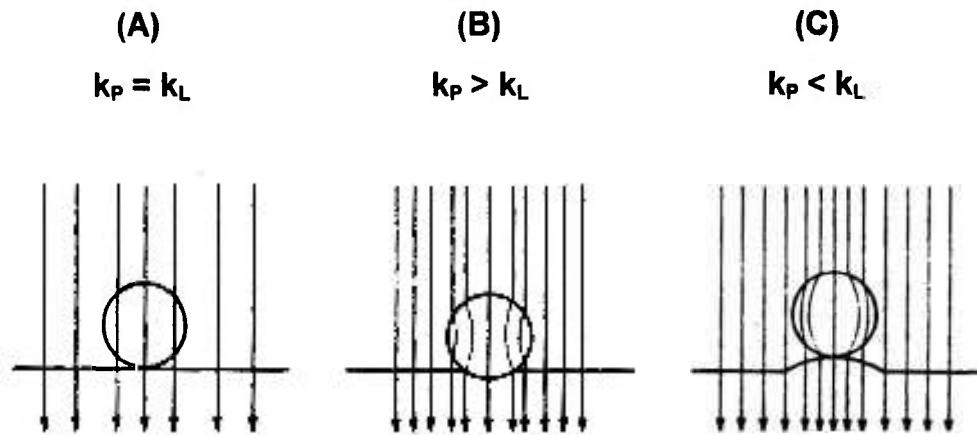


Figura 10 – Influência da condutividade térmica k da partícula (k_P), líquido (k_L) e sólido (k_S) na forma da interface sólido-líquido. (A) interface plana; $k_P = k_L$; (B) captura da partícula pela fase sólida; $k_P > k_L$; (C) rejeição da partícula pela fase sólida $k_P < k_L$ [STEFANESCU e DHINDAW, 1988].

ROHATGI e colaboradores [ROHATGI et al., 1986], modificaram este critério experimental, conseguindo um melhor ajuste dos dados, mas sem propor nenhuma justificativa teórica. Neste novo modelo, a captura da partícula de reforço pelo sólido se dará quando:

$$(k_P c_{PP} \rho_P / k_L c_{LL} \rho_L)^{1/2} > 1 \quad (11)$$

onde: k é a condutividade térmica, c é o calor específico e ρ é a densidade, e os subscritos P e L se referem à partícula de reforço e ao líquido, respectivamente.

II.5 – ELABORAÇÃO MECÂNICA DE LIGAS (MECHANICAL ALLOYING)

II.5.1 – O PROCESSAMENTO DE PÓS EM MOINHOS DE BOLAS DE ALTA ENERGIA

DEFINIÇÃO: Mechanical alloying (MA) é um processamento de pós em moinhos de bolas de alta energia, como os moinhos vibratórios, planetários e atritores [MURTY e RANGANATHAN, 1998]. Nestes equipamentos, ocorre a transferência de energia cinética das esferas que estão se movendo a altas velocidades, da ordem de 7 m/s [SCHWARZ, 1996], para as partículas de pós através do cisalhamento ou impacto. Esta técnica permite conseguir uma ligação, a nível atômico, dos elementos químicos que constituem os pós de partida, formando uma liga por um processamento realizado totalmente no estado sólido [BENJAMIN, 1988]. Além de misturas de pós elementares, pós pré-ligados e cerâmicos, como óxidos, nitretos, etc., podem ser usados também na produção de compósitos.

Na Tabela VI, mostra-se a evolução do processo de mechanical alloying. Esta técnica foi desenvolvida, por Benjamin e colaboradores a partir de 1966, como parte do programa de produção de pós de superligas reforçadas com dispersão de óxidos, para fabricação de peças de motores a jato [BENJAMIN, 1970]. A pesquisa sobre mechanical alloying continuou se concentrando na produção de superligas endurecíveis por dispersão (ODS) na década de 70, tendo como materiais base o ferro, níquel e alumínio.

Em 1983, Koch e colaboradores do Oak Ridge National Laboratory estudaram as reações químicas desencadeadas por MA e a formação de fases amorfas no estado sólido. Também nos anos 80, surgiu uma nova área, a síntese por moagem reativa. McCormick [McCORMICK, 1995] mostrou a possibilidade do uso dos moinhos de alta energia na promoção de reações de refino (Ex.: redução do óxido de cobre por cálcio durante a moagem).

Um dos exemplos mais contundentes da potencialidade do mechanical alloying é a formação de um aço rápido M2 a partir de seus constituintes elementares, conseguida recentemente por Matteazzi [MATTEAZZI e WOLF, 1998].

De modo geral, as possibilidades de processamento de materiais por mechanical alloying são muito amplas, embora sua grande maioria seja estudada apenas em laboratório. Pode-se citar [PANELLI et al., 1997, NOGUEIRA et al., 1997]:

1. Produção de materiais com fina dispersão de partículas de segunda fase;
2. Aumento do limite de solubilidade, produzindo soluções sólidas;
3. Refino da microestrutura, a ponto de haver a formação de grãos nanocristalinos;
4. Síntese de fases cristalinas metaestáveis;
5. Formação de materiais amorfos;
6. Introdução de grandes quantidades de elementos de liga em sistema imiscíveis ou de baixa miscibilidade, produzindo novas ligas que não são conseguidas através da metalurgia convencional;
7. Indução de reações químicas a baixas temperaturas ou mesmo à temperatura ambiente, obtendo-se intermetálicos, carbonetos e silicetos.

Tabela VI – Evolução do processo de mechanical alloying [MURTY e RANGANATHAN, 1998]

1960-1970	Níquel toriado (Ni-ThO ₂); Primeiros experimentos de MA com ligas à base de níquel; Primeiros experimentos de MA com ligas à base de alumínio
1970-1980	Divulgação do processo de MA; Patenteamento do processo de MA; Patenteamento do processo de MA para ligas de alumínio; Primeiro uso comercial da liga MA754; Planta piloto para produção de ligas de alumínio por MA
1980-1990	Ligas de Al-Li por MA; Primeiro uso comercial da liga MA 956; Amorfização por MA; Quasicristais por MA; Uso do mechanical alloying em sistemas imiscíveis; Moagem reativa; Planta INCOMAP para produção de ligas leves

No entanto, a moagem de alta energia tem sido utilizada comercialmente na produção de pós precursores para superligas à base de ferro, alumínio e níquel, além de pós para aplicações não estruturais como recobrimentos e catalisadores [BENJAMIN, 1988]. Para tanto, são utilizados moinhos com

diâmetros da ordem de metros e tempos de processamento de dezenas de horas [SCHWARZ, 1996].

No futuro, a moagem de alta energia poderá ser usada para sintetizar ligas especiais, dentre elas, ligas para componentes de motores de aeronaves, sendo que os principais materiais a serem processados serão os intermetálicos e os compósitos à base de Ni, Ti, Al e Nb [MATTEAZZI et al., 1997].

II.5.2 – Os EXPERIMENTOS DE BENJAMIM

John S. Benjamin com pesquisadores da International Nickel Company desenvolveram, no final dos anos 60, um processo que produzia partículas de material compósito com dispersão homogênea e estrutura interna uniforme. A esse processo deram o nome de “mechanical alloying”.

As primeiras ligas produzidas foram à base de níquel, onde as matérias-primas foram os pós de níquel carbonila ($\phi = 4$ a $7\mu\text{m}$), cromo ($\phi < 75\mu\text{m}$), óxido de tório ou óxido de ítrio (tamanho médio de cristalito entre 0,01 e $0,05\mu\text{m}$, formando aglomerados de $20\mu\text{m}$) e uma liga-mãe de Ni-Al-Ti fundida a vácuo e moída (utilizou-se a fração menor que $75\mu\text{m}$). A intenção de se utilizar esta liga mãe foi a de reduzir as atividades do alumínio e do titânio [BENJAMIN, 1970].

Os materiais foram processados, a seco, em moinhos de alta energia tipo Atritor, marca Szegvari, modelos 1-S e 10-S (equipamentos projetados para a produção de tintas). Este tipo de moinho tem um tanque vertical cilíndrico, onde o pó e as bolas são carregados. O movimento desta carga é conseguido através de uma haste aletada acoplada a um motor.

A carga era composta de 10kg de pó e 175kg de “pellets” de níquel com diâmetro maior que 6cm. As condições de processamento foram rotação da haste igual a 132rpm, tempo de 40h e atmosfera estanque contendo ar. O pó obtido era peneirado e a fração menor que $350\mu\text{m}$ era acondicionada em canecas de aço, aquecidas a 400°C sob vácuo de 10^{-3}Pa e seladas por soldagem. A seguir, os pós eram consolidados por extrusão a quente em uma prensa convencional de 750ton, a temperaturas da ordem de 1175°C , com razão de extrusão maior ou igual a 12:1 [BENJAMIN, 1970]. Na figura 11, esquematiza-se este processamento.

A análise da estrutura dos pós no decorrer do processo de mechanical alloying mostrou que:

- em pouco tempo, os aglomerados de óxidos (2,5% em volume) foram quebrados e suas partículas ultrafinas distribuídas ao longo da interface de soldagem entre as partículas metálicas;
- a taxa de soldagem foi alta devido à não utilização de agentes condicionadores no processo, como líquidos ou surfactantes. Este fato possibilitou a produção de pós compósitos de tamanho de partícula grosseiro ($\sim 60\mu\text{m}$) [BENJAMIN e VOLIN, 1974], mas com uma estrutura interna refinada, contendo elementos reativos, como alumínio e titânio, e um nível aceitável de contaminação por oxigênio.
- o refinamento da estrutura foi aproximadamente logarítmico em relação ao tempo, dependendo da energia imposta ao sistema e da taxa de encruamento do material a ser processado.

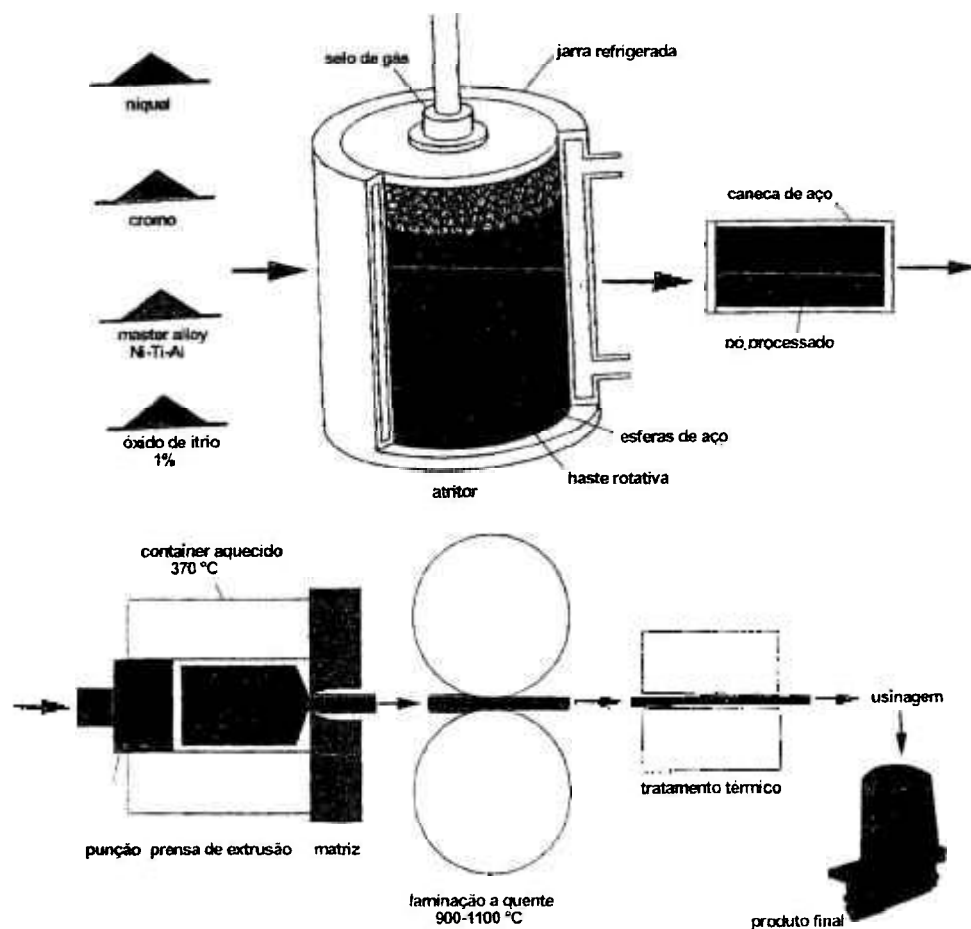


Figura 11 – Esquema do processamento completo de superligas à base de níquel, utilizando-se a técnica de mechanical alloying [BENJAMIN, 1976].

Assim, a partir do processamento em moinho de alta energia, pode-se obter partículas com uma distribuição homogênea dos elementos químicos a nível sub-microscópico, já que a variação de composição é menor do que a encontrada em muitos fundidos, utilizando-se como matéria-prima pós elementares ou pré-ligados grosseiros, que são estáveis e relativamente baratos.

Em termos de propriedades mecânicas, as superligas à base de níquel com adição de óxidos processadas em moinho de alta energia, extrudadas e tratadas termicamente, são superiores às ligas convencionais. Isto ocorre pois, nas ligas processadas por mechanical alloying, a resistência a altas temperaturas aumenta devido a ação dos dispersóides [BENJAMIN, 1970; 1988].

Benjamin também pesquisou o efeito do mechanical alloying no alumínio puro e na liga Al-4%Mg processada a partir dos pós elementares [BENJAMIN e BOMFORD, 1977; BENJAMIN e SCHELLENG, 1981]. Nestas ligas, foi necessário utilizar agentes controladores de processo, como o ácido esteárico ou metanol, para impedir a soldagem excessiva entre as partículas. Durante o processamento em moinho atritor, quebram-se os filmes presentes na superfície dos pós (óxidos hidratados, hidróxidos e carbonatos, conforme esquematizado na Figura 12(A)) e há a decomposição do agente controlador de processo, formando de 2,75 a 5,4% em volume de dispersóides equiaxiais (Al_2O_3 e carbono) de tamanho próximo a 30nm, que ficam homogeneamente distribuídos na matriz, conforme Figura 12(B).

O pó resultante deste processamento deve ser compactado a quente (510 a 538°C), para que o tarugo não apresente trincas nos contornos de partícula e, posteriormente, extrudado (454 a 482°C).

O material, após extrusão, possui tamanho de grão bem fino, da ordem de 0,5 μ m, ancorado pelos dispersóides. Deve-se ressaltar que os materiais processados com adição de ácido esteárico não puderam ser trefilados, provavelmente devido ao teor relativamente alto de dispersóides, enquanto que as ligas com adição de metanol foram facilmente trefiladas sem recozimentos intermediários.

A resistência mecânica dos materiais à base de alumínio processado por mechanical alloying (414MPa para o alumínio puro e de 520 a 585MPa para o Al-4%Mg) alcançou valores próximos aos das ligas de alumínio endurecíveis por precipitação das séries 2000 e 7000.

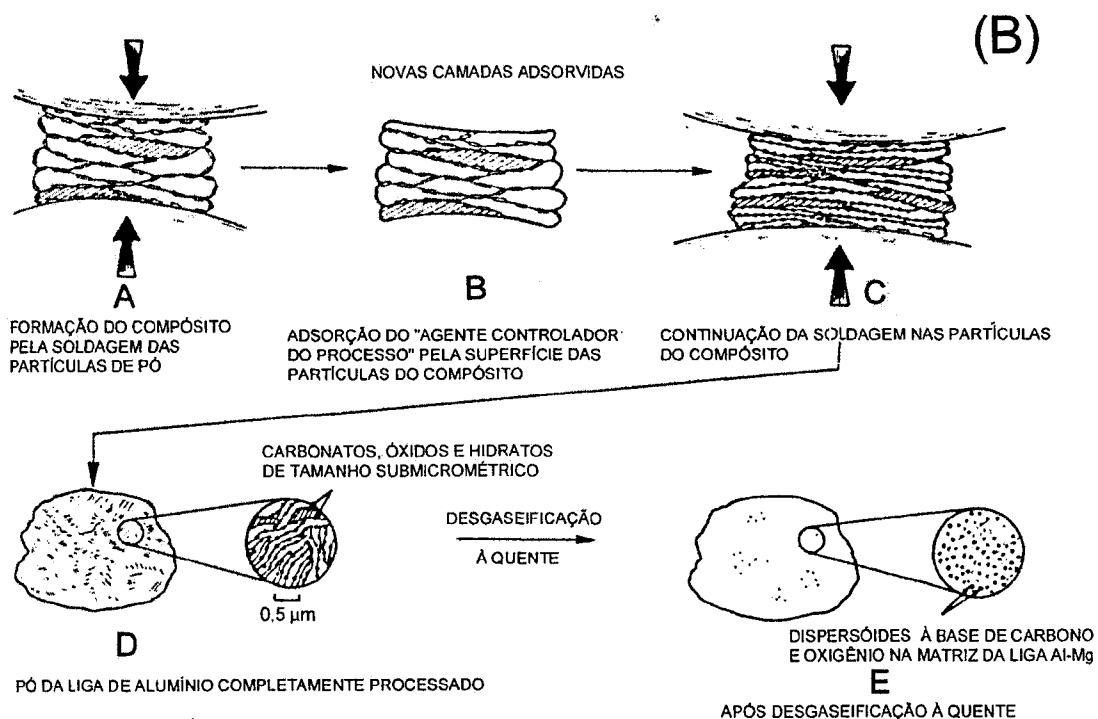
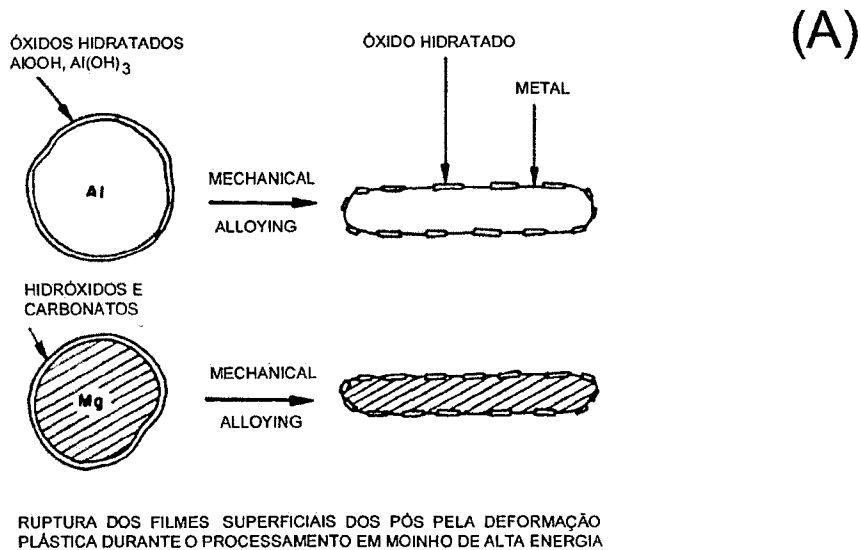


Figura 12 – Esquema do processamento de ligas de alumínio-magnésio por mechanical alloying, mostrando: (A) a ruptura dos filmes superficiais dos pós elementares e (B) o mecanismo de formação da microestrutura do composto [BENJAMIN e SCHELLENG, 1981].

II.5.3 – PROCESSAMENTO EM MOINHO DE ALTA ENERGIA DE COMPÓSITOS À BASE DE Fe-0,6%P-0,9%C

A idéia de utilizar moinhos de alta energia para a homogeneização da alumina nos aços rápidos, que será discutida no **capítulo V** desta Tese, baseia-se nos experimentos de Gutfeld e Thümmeler [GUTSFELD, 1991; THÜMMLER e GUTSFELD, 1990; 1991]. Estes autores adicionaram carbonetos, nitretos ou alumina a uma matriz constituída de Fe-0,6%P-0,9%C. As condições experimentais destes ensaios foram:

- Matéria-prima: ferro carbonila ($5\mu\text{m}$), Fe_2P ($13,5\mu\text{m}$), grafite ($0,95\mu\text{m}$), NbC ($0,5$ a $5\mu\text{m}$), TiC (1 a $4\mu\text{m}$), TiN (1 a $2\mu\text{m}$) e Al_2O_3 ($2,6\mu\text{m}$).
- Processamento do pó: a mistura de pós (Fe-Fe₂P-C-fase dura) foi processada em moinho atritor de laboratório por 1h sob heptano. A seguir o pó foi seco a vácuo e recozido sob atmosfera de hidrogênio a 800°C.
- As amostras foram compactadas a 550MPa e as sinterizações foram realizadas sob atmosfera de hidrogênio a 1280°C por 1h.

Os compósitos à base de ferro com partículas duras finamente dispersas possuem, após sinterização, altas densidades (97 a 99%), devido à presença de fases líquidas formadas através da reação do ferro com fósforo ou do ferro com carbono e fósforo. A microestrutura e as propriedades não são sensíveis às pequenas variações das condições de sinterização.

O processamento dos compósitos à base de ferro, em moinhos de alta energia, promove um melhor desempenho quanto à resistência ao desgaste abrasivo a seco, ao módulo de elasticidade, à resistência à tração, ao alongamento e à dureza, em relação ao mesmo material processado em misturador Y. Este fato é devido ao menor tamanho de grão obtido pelo processamento em moinho de alta energia, resultado da inibição do crescimento do grão durante a sinterização com a presença de fase líquida.

Os melhores resultados foram apresentados pelos compósitos com adição de carboneto de nióbio e com o carboneto de titânio, quando os volumes das fases duras são menores que 10%. Por exemplo, o desgaste abrasivo do sistema Fe-0,6%P-0,9%C-10%NbC foi seis vezes menor quando processado em moinho atritor em relação ao mesmo material produzido pela mistura dos componentes

em moinho Y. A resistência ao desgaste da classe de materiais Fe-0,6%P-0,9%C-10%NbC, com partículas de NbC entre 1,5 e 2,5 μ m, processada em moinho de alta energia, chega a ser duas vezes superior à resistência do aço rápido T15 produzido por metalurgia do pó convencional.

A diferença da molhabilidade entre as fases duras e o líquido que se forma durante a sinterização se reflete nas propriedades mecânicas e na resistência ao desgaste. Assim, a alumina, que tem um ângulo de molhabilidade com a fase líquida formada no sistema Fe-P-C de 92° a 1280°C, possui propriedades inferiores ao NbC, cujo ângulo de molhabilidade é 21° (nos sistemas Fe-P-C-TiN = 33° e Fe-P-C-TiC = 32°). Apesar da baixa molhabilidade, os compósitos com adição de alumina, processados em moinho atritor, possuem propriedades razoáveis. Isto é mostrado por Köhler, Gutsfeld e Thümmeler [KÖHLER et al., 1990], em um experimento em que o compósito Fe-0,6%P-0,9%C -10% Al₂O₃, processado em moinho de alta energia, é sinterizado a 1320°C, exibindo um aumento de 20% na resistência à tração e de 50% no alongamento, como apresentado na Tabela VII. No que se refere à resistência ao desgaste (ensaio de pino sobre disco com carga de 800N/mm², lubrificação a óleo e disco de aço 16Mn5Cr), os autores concluíram que, na matriz do compósito Fe-0,6%P -0,9%C, o NbC pode ser substituído pela alumina sem prejudicar as propriedades mecânicas.

Tabela VII – Comparação das propriedades do compósito Fe(carbonila)-10%Al₂O₃ (2,6 μ m)-0,6%P-0,9%C sem e com processamento em moinho atritor, recozido e sinterizado a 1320°C/1h [KÖHLER et al., 1990].

	Sem processamento no moinho atritor	Com processamento no moinho atritor
Densidade a verde(%DT)	75,9	75,8
Densidade após sinterização (%DT)	96,3	98,6
Dureza do sinterizado (HV20)	246	260
Módulo de Young (kN/mm ²)	207	216
Resistência à tração (N/mm ²)	566	661
Alongamento (%)	1,4	3,2

Uma das principais conclusões obtidas, através do estudo dos compósitos à base Fe-0,6%P-0,9%C processados em moinho de alta energia, foi quanto a ação das partículas cerâmicas no refino de grão. Quando as partículas cerâmicas

estão cravadas em uma matriz onde a sinterização se dá por fase líquida convencional, isto é, quando o líquido se forma nos contatos entre partículas e não no interior das mesmas, a solubilidade de uma partícula na fase líquida é descrita pela equação [GUTSFELD, 1991]:

$$C_{ai} = C_o * [1 + 2\gamma_{sl} \cdot \Omega / kT] * 1/a_i \quad (12)$$

C_{ai} : solubilidade das partículas; C_o : solubilidade da fase sólida para $a_i = \infty$;

Ω : volume de um átomo; k : constante de Boltzmann; T : temperatura;

a_i : raio de curvatura das partículas e γ_{sl} : energia de superfície sólido-líquido.

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 13).

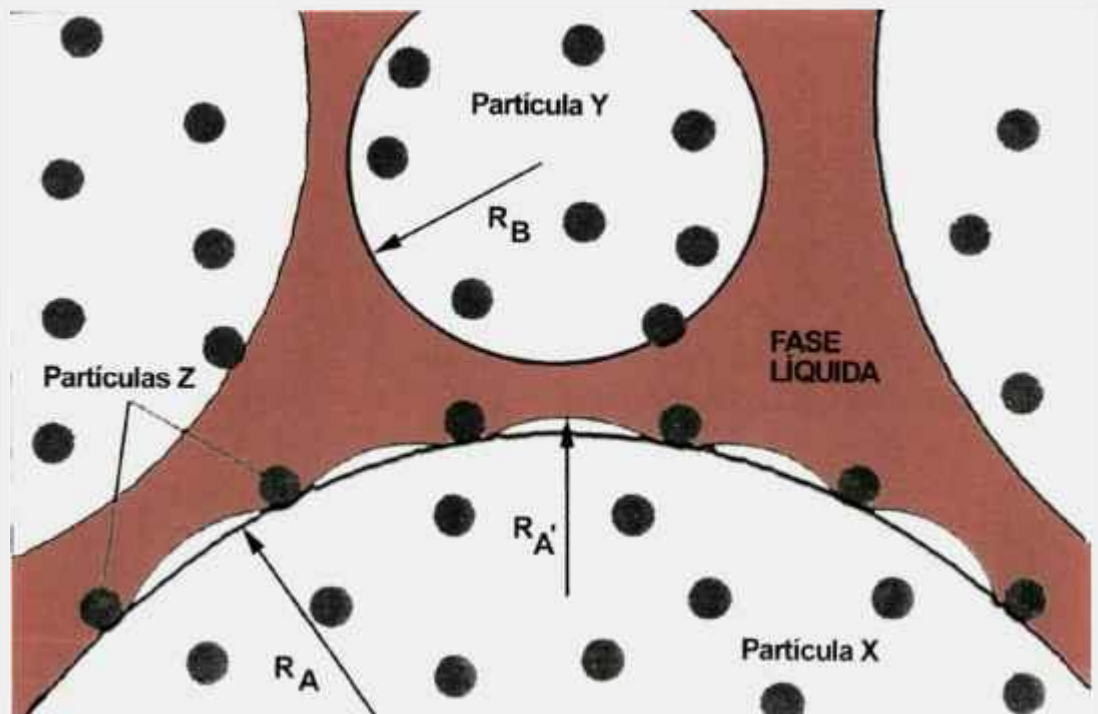


Figura 13 – Esquema do crescimento de grão em sinterização com fase líquida convencional na presença de partículas cerâmicas inertes [GUTSFELD, 1991].

Se, no entanto, partículas inertes (Z) forem colocadas na microestrutura, não ocorre precipitação de elementos nas posições onde estas partículas estão localizadas, ocorrendo ainda uma mudança no raio de curvatura do grão entre duas partículas inertes vizinhas (de R_A para $R_{A'}$). Quando o valor do 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.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 – MATÉRIAS-PRIMAS

Neste trabalho, utilizou-se o pó de aço rápido M2 atomizado a água e recozido sob atmosfera de hidrogênio, produzido pela Coldstream Inc.

O tamanho médio de partícula (ϕ_m) de todos os pós foi determinado por difração de laser em um equipamento Malvern Instruments mod. 2600LC. Para o pó de M2, como recebido, obteve-se um valor de 80 μm .

As análises químicas do aço e dos aditivos foram realizadas utilizando-se a técnica de fluorescência de raios-X (PHILIPS PW2404). O carbono foi analisado por combustão direta (equipamento: LECO CS 300) e os teores de oxigênio e nitrogênio por fusão sob gás inerte (equipamento: HORIBA EMGA Mod. 520). A análise e identificação de fases presentes nos diversos materiais foi feita por difração de raios-X, (PHILIPS MDP1880), radiação Cu K α : $\lambda=0,1541$ nm.

A composição química (porcentagem em peso) do aço M2, como recebido, é: 0,83 %C; 4,14 %Cr; 4,81 %Mo; 1,97 %V; 6,20 %W; 0,058 %O e 0,027 %N. Os aditivos empregados foram: o fosfeto de cobre, obtido pela moagem de uma liga fundida, possui 14% de fósforo, (fase detectada por difração de raio-X: Cu₃P – JCPDS: 21263), e fosfeto de ferro, P120 da SCM Metal Products com teor de fósforo igual a 24,17% (composto por FeP – JCPDS: 390809 e Fe₂P – JCPDS: 271171). Estes aditivos têm tamanho médio de partícula de 15 e 13 μm , respectivamente.

O grafite adquirido da Merck ($\phi_m = 10,4\mu\text{m}$) foi utilizado como adição ao aço M2. A alumina, fornecida pela Alcoa ($\phi_m = 72\mu\text{m}$), foi empregada na produção dos compósitos. Ambos possuem pureza maior que 99%.

O pó de ferro HD177 ($\phi_m = 97\mu\text{m}$), atomizado a água, fornecido pela Belgo Brasileira S/A, e o pó de ferro carbonila K291 ($\phi_m = 4,74 \mu\text{m}$), da SCM Metal Products Inc., foram utilizados em alguns experimentos comparativos. Ambos possuem teor de carbono inferior a 0,01%.

Na Figura 14, as partículas dos pós utilizados neste trabalho podem ser observadas: os pós de aço M2 e de ferro atomizado são irregulares. Já o pó de ferro carbonila tem as partículas arredondadas e com pequenas dimensões. Os

fosfetos de ferro, de cobre e a alumina têm aspecto angular, característico de materiais que passaram por processos de moagem.

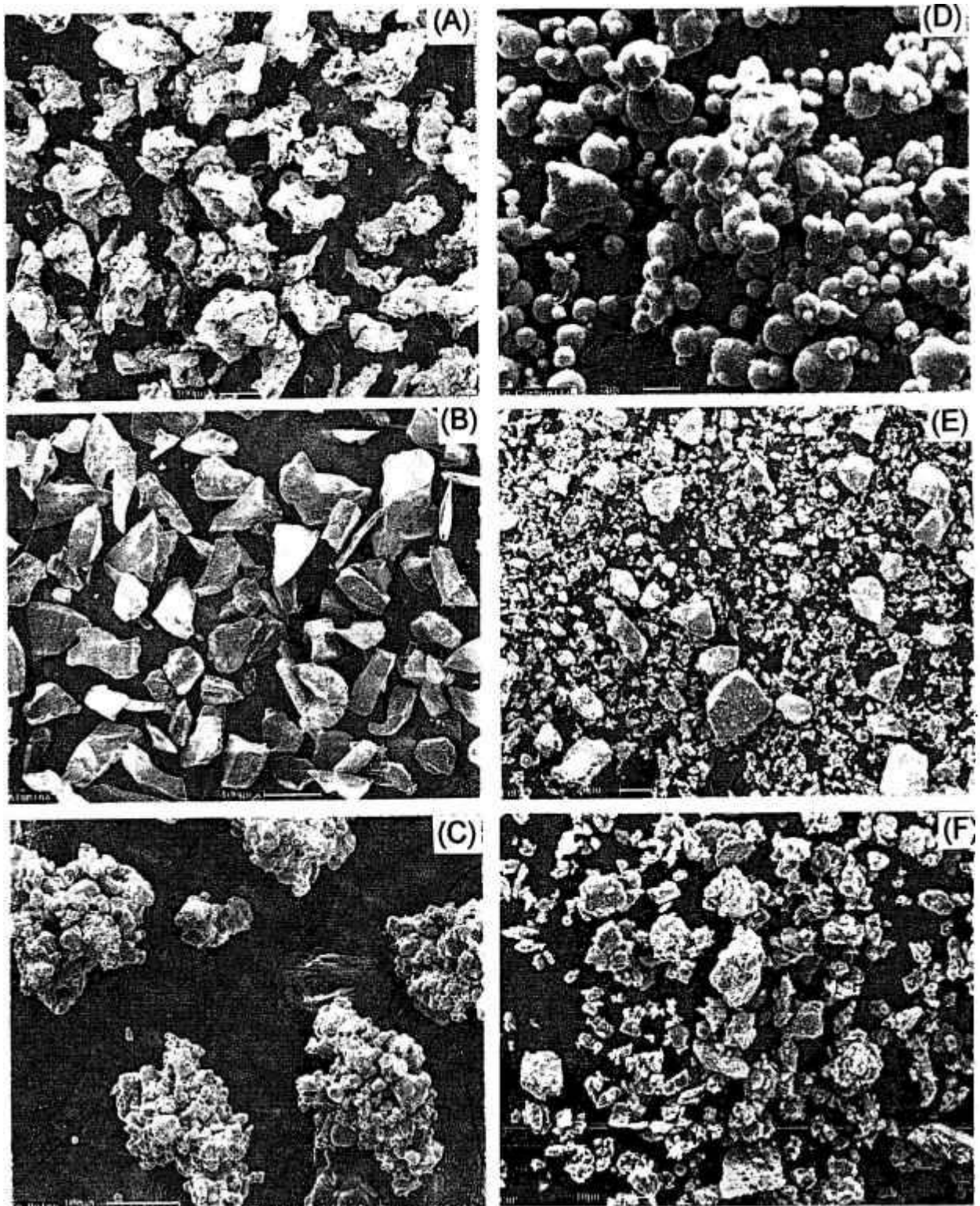


Figura 14 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós utilizados neste trabalho: (a) aço M2; (b) Al_2O_3 ; (c) ferro atomizado; (d) ferro carbonila; (e) fosfeto de ferro; (f) fosfeto de cobre.

III.2 – PARTE I: PROCESSAMENTO POR MISTURA SIMPLES

Bolton propôs que a adição de fosfeto de cobre aos aços rápidos envolve o aparecimento de uma seqüência de fases líquidas ricas em fósforo e ricas em cobre em um intervalo de temperatura muito próximo, como exposto no item II.2.1. Aliado a isso, a literatura consultada não apresenta dados sobre a influência da adição de fosfeto de ferro aos aços rápidos, que evidenciaria o efeito das fases líquidas ricas em fósforo na sinterização destes materiais, sem confundir com a ação do cobre líquido.

As fases líquidas que se formam nos aços rápidos com adição de fosfeto de cobre podem, a princípio, agir simultaneamente, ativando a densificação. Assim, a abordagem que se adotou nesta pesquisa foi a separação dos efeitos relativos ao cobre e ao fósforo na sinterabilidade do aço M2, através do estudo comparativo da adição de ligas de Cu-P e Fe-P a este material.

Procurou-se obter subsídios experimentais para a proposição do mecanismo de sinterização do aço M2 com adição de portadores de fósforo, a ser apresentado no item IV.4, a partir de:

- ensaios de análise térmica como a dilatométrica, capaz de monitorar a presença de fases líquidas e o DSC/DTA, que indica a temperatura das possíveis reações que ocorrem no sistema.
- dados relativos à densidade final e à microestrutura dos aços ao fósforo sinterizados sob atmosfera gasosa ($N_2-10\%H_2$) a temperaturas iguais ou inferiores a $1150^\circ C$.

As composições dos materiais utilizados nesta parte do trabalho foram obtidas pela simples mistura dos pós em um misturador Túrbula®, girando a 35 rpm por 2h. A massa total, igual a 30g, continha pó de aço M2 com 0,25% em peso de carbono (na forma de grafite) e ligas portadoras de fósforo Cu-P ou Fe-P (teor de fósforo igual a 0,6%, 1,0% e 1,4% em peso) para diminuição da temperatura de sinterização. No caso dos compósitos, foi adicionado, como reforço, o pó de alumina, em teores de 5, 10 e 15% em volume.

III.2.1 – PARTE I (MISTURA SIMPLES) - SINTERIZAÇÃO

Para os ensaios de sinterização, tanto em forno de laboratório como em fornos industriais, foi padronizada uma amostra cilíndrica com 3g, diâmetro nominal igual a 10mm e altura de aproximadamente 3mm. Essa amostra foi compactada uniaxialmente, em matriz de aço simples, sob pressão de 550MPa e com lubrificação nas paredes da matriz.

III.2.1.1 – SINTERIZAÇÃO EM FORNO DE LABORATÓRIO

As sinterizações em escala de laboratório (3 amostras para cada composição) foram efetuadas em um forno tubular com resistências de SiC, marca Lindenberg BLUE M, com retorta de alumina de diâmetro 15mm, da seguinte forma:

- na sinterização a vácuo, empregou-se um sistema da Edwards Mod. EDM-6 (bomba mecânica + bomba difusora), obtendo-se um vácuo da ordem de 10^{-4} Pa. A amostra era resfriada no forno até 700°C, a seguir, a retorta era retirada e, após 30 minutos, quando a temperatura já era igual à ambiente, foi aberto o sistema.
- na sinterização sob atmosfera redutora - hidrogênio de pureza comercial ou mistura gasosa $N_2-10\%H_2$ (fornecida pela White Martins, com ponto de orvalho de -70°C) -, as amostras foram resfriadas no forno até cerca de 300°C, a seguir foram retiradas da retorta e deixadas esfriar até à temperatura ambiente.

No aço M2 sem adições e nos sistemas M2/Cu-P e M2/Fe-P foram analisadas as seguintes variáveis de processo: temperatura de sinterização (1120°C e 1150°C), tempo de patamar à temperatura de sinterização (1/2 e 1h), atmosfera de sinterização (vácuo, H_2 e $N_2-10\%H_2$) e velocidade de aquecimento (10°C/min e 20°C/min).

III.2.1.2 – SINTERIZAÇÃO EM FORNOS INDUSTRIAIS

O aço M2 e os compósitos M2-Al₂O₃ (5, 10 e 15% em volume), com e sem adição de Cu-P ou Fe-P (teor de fósforo igual a 0,6%, 1,0% e 1,4% em peso, foram também sinterizados em fornos industriais (4 amostras para cada composição). A temperatura da sinterização realizada na empresa Brassinter foi 1120°C, sendo esta a temperatura limite do forno de esteira utilizado. No ensaio a 1150°C, foi empregado o forno de vigas caminhantes da empresa Metalpó, cuja temperatura máxima é 1300°C. As velocidades de aquecimento foram de 12°C/min (Brassinter) e 17°C/min (Metalpó). O tempo em que as amostras permaneceram na zona quente dos fornos foi de 40 minutos. Em ambos os casos, a atmosfera foi de 25%H₂-75%N₂, obtida pela mistura dos gases elementares.

III.2.2 – TRATAMENTOS TÉRMICOS

No experimento de têmpera, foram utilizados os corpos de prova de aço M2 com adição de ligas à base de fósforo por mistura simples e sem alumina, sinterizados a 1150°C/1h/(10°C/min)/N₂-10%H₂ em forno de laboratório.

O tratamento térmico se baseou no trabalho de Aguilera [AGUILERA et al., 1996], cujas etapas são: a austenitização das amostras a 1100°C por 5 minutos sob atmosfera de argônio, têmpera em óleo, sem tratamento de revenido posterior.

O esquema da Figura 15 resume os tópicos explorados, as condições de processamento, os ensaios e as análises utilizadas nesta etapa.

Tema	Material	Condições de processamento	Análises e ensaios
Caracterização físico-química das matérias-primas	M2, ferro atomizado, Al ₂ O ₃ , ferro carbonila, fosfato de cobre e fosfato de ferro		<ul style="list-style-type: none"> .composição química; .difração de raios-X; .tamanho médio de partícula; .morfologia (MEV).
Diminuição da temperatura de sinterização pela adição de portadores de fósforo	M2+0,25%C+X(Cu-P) M2+0,25%C+X(Fe-P)	<p>(a) Forno de Laboratório</p> <ul style="list-style-type: none"> .Atmosfera: Vácuo, H₂, N₂-10%H₂ sinterização: (1150°C, 1h, 20°C/min) .Temperatura: 1120°C, 1150°C sinterização: (N₂-10%H₂, 1h, 20°C/min) .Tempo: ½ h, 1h sinterização: (N₂-10%H₂, 1150°C, 20°C/min) .Taxa de aquecimento: 10°C/min, 20°C/min sinterização: (N₂-10%H₂, 1150°C, 1h) <p>(b) Forno Industrial</p> <ul style="list-style-type: none"> Sinterização Brassinter: (1120°C, 40 min, 75%N₂-25%H₂, 12°C/min) Sinterização Metalpó: (1150°C, 40 min, 75%N₂-25%H₂, 17°C/min) 	<ul style="list-style-type: none"> .densidade a verde (geométrica); .densidade hidrostática do sinterizado; .microestrutura; .dilatometria; .DSC; .DTA.
Tratamento térmico do M2 com adição de portadores de fósforo	M2+0,25%C+1,4%P(via Cu-P) tamanho de partícula = 15µm M2+0,25%C+1,4%P(via Fe-P) tamanho de partícula = 13µm	<p>Sinterização em Forno de Laboratório: (N₂-10%H₂, 1150°C, 1h, 20°C/min)</p> <p>Tratamento térmico: austenitização: 1100°C, 5 min., argônio e têmpera em óleo</p>	<ul style="list-style-type: none"> .difração de raios-X; .microestrutura.
Adição de partículas de reforço (Al ₂ O ₃ : φ = 72µm)	M2+0,25%C+X(Cu-P)+ Y(Al ₂ O ₃) e M2+0,25%C+X(Fe-P)+ Y(Al ₂ O ₃)	<p>Forno Industrial</p> <ul style="list-style-type: none"> Sinterização Brassinter: (1120°C, 40 min, 75%N₂-25%H₂, 12°C/min) Sinterização Metalpó: (1150°C, 40 min, 75%N₂-25%H₂, 17°C/min) 	<ul style="list-style-type: none"> .densidade a verde (geométrica); .densidade hidrostática do sinterizado; .microestrutura.

Figura 15 – Esquema do processamento de pós à base de aço M2 por mistura simples. X = 0, 0,6, 1,0 e 1,4% em peso de fósforo; Y = 5, 10 e 15% em volume de alumina

III.3 – PARTE II (PROCESSAMENTO EM MOINHO DE ALTA ENERGIA)

Nesta segunda parte do trabalho, o aço rápido M2 e o compósito M2 com 10% em volume de Al_2O_3 foram processados em um moinho tipo atritor Netzsch Molinex PE075, com jarra de polietileno de alta densidade, em bateladas de 100g de pó e 900g de esferas de aço 52100, de 7,5mm de diâmetro.

Os tempos de processamento foram de 5, 10 e 15 h, a rotação da haste igual a 1400rpm e o recipiente de moagem protegido por uma atmosfera de nitrogênio comercial. O recozimento dos pós, após o processamento, foi realizado sob um fluxo de H_2 a 800 e 950°C por 1h e resfriamento no forno.

As sinterizações das amostras do M2 como recebido (veja item III.2.1.1) e dos materiais processados em moinho atritor foram efetuadas no forno de laboratório, sob atmosfera de N_2 -10% H_2 . No esquema da Figura 16, apresentam-se as condições de processamento, os materiais, os ensaios e as análises que foram realizadas no material à base de M2 processado em moinho atritor, visando:

- (a) Avaliar o efeito do processamento em moinho de alta energia sobre a densidade e microestrutura do pó de M2 e do compósito M2-10% Al_2O_3 ;
- (b) Acompanhar a evolução microestrutural do compósito M2-10% Al_2O_3 ;
- (c) Avaliar o efeito da adição de portadores de fósforo ao compósito M2-10% Al_2O_3 .

III.3.1 – O ESTUDO DO SISTEMA À BASE DE Fe-0,9%C-0,6%P

Para a separação do efeito da variável tamanho de partícula e avaliação da microestrutura, utilizou-se o sistema à base de Fe-0,9%C-0,6%P (via Fe-P) para a comparação microestrutural e nos ensaios de dilatométrica.

Este mesmo sistema à base de Fe-0,9%C-0,6%P com adição de alumina foi usado para o estudo dos mecanismos de sinterização com presença de fase líquida, exemplificando o caso de a fase líquida não penetrar nos contornos de grão das partículas do compósito Fe-0,9%C-0,6%P-10% Al_2O_3 , processado em moinho de alta energia por 15 horas. Foi feita ainda a comparação entre o compósito formado pela mistura simples entre os pós de Fe-0,9%C-0,6%P e da alumina (10% em volume), compósito Fe-0,9%C-0,6%P-10% Al_2O_3 processado em moinho de alta energia por 15h (veja esquema da Figura 17).

Tema	Material	Condições de processamento	Análises e ensaios
Sinterização do aço rápido M2 como recebido	M2+0,25%C	<u>Sinterização em Forno de Laboratório:</u> (N ₂ -10%H ₂ , 1250°C, 1h, 20°C/min)	.densidade a verde (geométrica); .densidade hidrostática do sinterizado; .microestrutura; .tamanho médio de grão .dilatometria.
Caracterização dos pós processados no moinho atritor	M2 M2+10% vol. Al ₂ O ₃	<u>Carga do Moinho Atritor Netzsche PE075:</u> 100g de pó, 900g de esferas de aço 52100 de diâmetro igual a 7,5mm; <u>Velocidade de rotação da haste:</u> 1400 rpm; <u>Atmosfera da câmara de moagem:</u> N ₂ ; <u>Tempo de processamento:</u> 5, 10 e 15 h	.tamanho médio de partícula; .difração de raios-X .morfologia (MEV); .análise de C, O, N.
Sinterização dos pós processados no moinho atritor com e sem recozimento	M2 M2+10% vol. Al ₂ O ₃	<u>Recozimento</u> . sem recozimento; . recozido a 800°C/1h/H ₂ ; . recozido a 950°C/1h/H ₂ <u>Sinterização em Forno de Laboratório:</u> (N ₂ -10%H ₂ , 1250°C, 1h, 20°C/min)	.densidade a verde .análise de C, O, N .densidade hidrostática do sinterizado; .microestrutura; .tamanho médio de grão .dilatometria.
Evolução microestrutural do composto	M2+10% vol. Al ₂ O ₃ Processado por 15 horas e recozido a 950°C/1h/H ₂	<u>Sinterização em Forno de Laboratório:</u> (N ₂ -10%H ₂ , 1250°C, 1h, 20°C/min) <u>Temperatura:</u> 1100, 1150, 1200 e 1250°C	.densidade a verde; .densidade hidrostática do sinterizado; .microestrutura; .tamanho médio de grão.
Adição de portadores de fósforo ao composto	M2+10% vol. Al ₂ O ₃ Processado por 15 horas e recozido a 950°C/1h/H ₂ +1,4%P (via Cu-P ou Fe-P)	<u>Sinterização em Forno de Laboratório:</u> (N ₂ -10%H ₂ , 1150°C, 1h, 20°C/min)	.densidade a verde .densidade hidrostática do sinterizado; .microestrutura.

Figura 16 - Esquema do processamento de pós à base de aço M2 em moinho de alta energia.

Estudo do sistema Fe-0,9%C-0,6%P	Material	Condições de processamento	Análises e ensaios
Influência do tamanho inicial da partícula de pó de ferro na sinterabilidade	Fe(97 μm)-0,9%C(grafite)-0,6%P(via Fe-P) Fe(4,7 μm)-0,9%C(grafite)-0,6%P(via Fe-P)	<u>Sinterização em Forno de Laboratório:</u> (H ₂ , 1320°C, 1h, 20°C/min)	. tamanho médio de partícula . densidade a verde (geométrica); . densidade hidrostática do sinterizado; . dilatometria.
Distribuição do reforço no material processado por mistura simples ou em moinho atritor	Fe(97 μm)-0,9%C(grafite)-0,6%P(via Fe-P)-10%Al ₂ O ₃ mistura simples Fe(97 μm)-0,9%C(grafite)-0,6%P(via Fe-P)-10%Al ₂ O ₃ processado em moinho atritor por 15h recozimento 800°C/1h/H ₂	<u>Carga do Moinho Atritor</u> Netzsche PE075: 100g de pó, 900g de esferas de aço 52100 de diâmetro igual a 7,5mm; <u>Velocidade de rotação da haste:</u> 1400rpm; <u>Atmosfera da câmara de moagem:</u> N ₂ ; <u>Tempo de processamento:</u> 15h <u>Sinterização em Forno de Laboratório:</u> (H ₂ , 1320°C, 1h, 20°C/min)	. tamanho médio de partícula; . microestrutura; . análise de C.

Figura 17 - Esquema do processamento de pós à base de Fe-0,9%C-0,6%P por mistura simples e em moinho de alta energia

A preparação do compósito à base de Fe-0,6%P-0,9%C foi realizada no moinho atritor de maneira idêntica àquela utilizada para o aço rápido. Já o recozimento do pó deste compósito foi feito a 800°C por 1h com resfriamento no forno, seguindo a mesma metodologia de Thümmler, veja item II.5.3.

III.3.2 – CUIDADOS NO PROCESSAMENTO DE PÓS EM MOINHOS DE ALTA ENERGIA

Em geral, os pós metálicos, quando são processados a seco em moinhos de alta energia, tornam-se muito reativos. Ao término de algumas horas de processamento, tem-se superfícies de pós isentas de camada de óxidos e com uma grande área de superfície específica que, ao serem expostas ao oxigênio da atmosfera, podem entrar em ignição devido à reação exotérmica com o metal.

Assim, além dos cuidados normais a serem tomados na manipulação de pós, como a utilização de máscara e luvas, é aconselhável, devido à alta piroforicidade dos pós metálicos, fazer o peneiramento e a compactação em atmosfera inerte, no interior de uma "glove box". No entanto, por ser muito difícil fazer esta operação em condições industriais, uma outra alternativa é deixar os pós esfriarem até à temperatura ambiente, com refrigeração do recipiente de moagem e ainda sob a atmosfera inerte usada durante o processamento no moinho atritor, antes de se separar o pó e as esferas por peneiramento.

No caso específico do alumínio, após o resfriamento, deve-se deixar o recipiente com o pó exposto ao ar por cerca de 1h, para se obter uma passivação do pó por difusão do oxigênio. Caso contrário, pode-se promover uma reação aluminotérmica que chega a fundir o latão utilizado no fundo de peneira e, sem dúvida, causar queimaduras no operador.

No caso dos pós processados em moinho de alta energia serem usados como matéria-prima para a fabricação de peças através de moldagem por injeção, pode-se misturar o ligante ao pó no interior da "glove box". Neste caso, o ligante forma uma película protetora que diminui a velocidade de oxidação das partículas.

III.4 – Análises térmicas e caracterização microestrutural

As análises térmicas de DSC (Differential Scanning Calorimetry) e de DTA (Differential Thermal Analysis) dos pós de M2, Cu-P e Fe-P e das amostras M2+1,4%P(Fe-P) e M2+1,4%P(Cu-P) foram realizadas até à temperatura de 1200°C. Ambas as análises foram conduzidas sob fluxo de argônio, com vazão de 100 ml/min, em amostras com aproximadamente 100mg de pó. O equipamento utilizado foi o Netzsch STA 409

Nos ensaios dilatométricos, foram utilizadas amostras cilíndricas com aproximadamente 7g, diâmetro de 10mm e altura em torno de 16mm, compactadas com pressão de 550MPa e lubrificação de estearato de zinco apenas na matriz. Este ensaio foi realizado num equipamento Netzsch modelo E-404S sob atmosfera de N₂-10%H₂, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A temperatura máxima para os ensaios de dilatométrica do aço M2 com portadores de fósforo foi 1150°C, do M2 processado em moinho de alta energia foi 1250°C e das ligas à base de Fe-0,6%P-0,9%C foi 1320°C.

A densidade hidrostática das amostras sinterizadas foi determinada pelo método baseado no princípio de Arquimedes, de acordo com a norma da ASTM B311-86 [ASTM, 1991]. As peças foram recobertas com uma laca de celulose (Cellulose Dope com densidade igual a 0,93 g/cm³) para promover a selagem dos poros superficiais. A densidade teórica da mistura foi calculada segundo a fórmula:

$$\rho = 1/(C_a/\rho_a + C_b/\rho_b + C_c/\rho_c) \quad (13)$$

onde ρ é a densidade teórica da mistura, $C_{a,b,c}$ são as concentrações e $\rho_{a,b,c}$ são as densidades de cada um dos componentes da mistura [BOLTON e GANT, 1997].

A caracterização dos microconstituintes presentes nos materiais foi realizada em microscópio ótico ZEISS-JENA Neophot 30 e em microscópios eletrônicos de varredura com microanálise por energia dispersiva (EDS), marcas PHILIPS XL-30, JEOL JXA 6400 e LEO 440i. As amostras sinterizadas foram preparadas metalograficamente: lixamento (lixas de carbeto de silício: 180, 220, 320, 400, 600, 1000 mesh) e polimento com pasta de diamante (6, 3, 1 μ m). Os ataques seletivos utilizados para a diferenciação dos carbonetos e revelação da

microestrutura foram: nital 5% ou 50% de nital 5%+45% de Picral+5% de HCl [BLICKWEDE e COHEN, 1949] e a determinação do tamanho médio de grão foi realizada de acordo com a norma ASTM E112-88.

Deve-se ressaltar que o recobrimento das amostras, para observação em microscópio eletrônico de varredura, foi feito com carbono, pois este elemento evidencia melhor que o ouro o contraste das fases presentes no aço rápido, quando se utiliza o detetor de elétrons retroespalhados, além de não interferir na microanálise por EDS.

IV. – PARTE I: MATERIAIS PROCESSADOS POR MISTURA SIMPLES

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais objetivos da primeira série de experimentos são:

- discutir a influência da adição de portadores de fósforo (Cu-P ou Fe-P: ambos com teores de fósforo de 0,6, 1,0 ou 1,4 % e adição de 0,25% de carbono), visando separar os efeitos do fósforo e do cobre sobre a sinterabilidade do aço M2, propondo um mecanismo de sinterização para estes sistemas;
- produzir compósitos M2/Al₂O₃/Cu-P e M2/Al₂O₃/Fe-P que possuam alta densidade, sejam sinterizáveis a baixa temperatura, em fornos com atmosfera gasosa, e apresentem uma estrutura compatível a dos materiais resistentes ao desgaste, ou seja, que combinem tenacidade da matriz metálica e dureza das partículas cerâmicas.

Nesta etapa, os portadores de fósforo e a alumina foram adicionados ao aço M2 por mistura simples dos pós, de acordo com a abordagem experimental apresentada no item III.2.

IV.1 – DILATOMETRIA DOS SISTEMAS M2, M2/Cu-P E M2/Fe-P

Nos ensaios de dilatométrica, realizados sob atmosfera de gás verde (N₂-10%H₂), verifica-se, pela comparação entre os sistemas M2/Cu-P e M2/Fe-P, apresentados nas Figuras 18 e 19, que:

1. os aços com adição de fosfeto de cobre sofrem uma expansão relativamente grande em relação ao aço M2 sem adição desde o ponto assinalado pela seta A (650°C) até a ocorrência da retração acentuada indicada pelas setas C_a. A intensidade desta dilatação aumenta com a elevação do teor de fosfeto de cobre adicionado (nota-se uma expansão muito menor no sistema M2/Fe-P). Este fenômeno de expansão possui dois componentes: a dilatação térmica característica do material e a alta difusão no estado sólido do cobre no reticulado do aço durante o aquecimento da amostra [BOLTON e BAAH, 1991];

2. no sistema M2/Cu-P, o ponto F, aproximadamente 700°C, indica uma reação que causa uma pequena variação na taxa de expansão, devido à fusão do eutético Cu-P [BOLTON e BAAH, 1991; JOUANNY-TRÉSY et al., 1993];
3. a inflexão entre 850 e 860°C (seta B), presente em todas as curvas, é provocada pela transformação austenítica no aço M2 [BOLTON e BAAH, 1991; OLIVEIRA et al., 1995; GREETHAM, 1990]. Esta mudança de fase acarreta uma diminuição da taxa de expansão das amostras [ARAÚJO, 1993];
4. para cada um dos teores de fósforo no sistema M2/Cu-P, há a ocorrência de dois pontos, denominados D e C_a. A partir do ponto D, ocorre uma retração, cuja velocidade passa a ser mais acentuada na temperatura indicada por C_a. No sistema M2/Fe-P, não é perceptível uma grande variação na taxa de contração, como a indicada pelo ponto D do sistema M2/Cu-P, até a ocorrência da retração acentuada C_a.

Nos ensaios de dilatométrica, é importante destacar que o início da contração, setas D (M2/Cu-P) e C_a (M2/Fe-P), indica a presença de uma fase líquida no sistema [BEE et al., 1985]. Em cada um dos sistemas, este líquido se forma a uma temperatura um pouco inferior àquelas correspondentes a D e a C_a. O fato de haver contração à temperatura D nas ligas M2/Cu-P está relacionado à dissolução de cobre que promove uma pequena redução na temperatura de início de formação de líquido, que promove um rearranjo eficiente do sistema na temperatura C_a.

A contração correspondente ao aparecimento de uma fase líquida na faixa de temperaturas observada neste estudo está de acordo com os resultados de dilatométrica para o aço M3/2 com 7%Cu₃P (o que equivale a 1% em peso de fósforo), obtidos por Oliveira [OLIVEIRA e BOLTON, 1995], onde o início de uma contração acentuada ocorre a 950°C.

Deve-se ressaltar que a temperatura de início de contração nos aços com portadores de fósforo é extremamente baixa, quando comparada ao aço M2 sem adições, que é cerca de 1200°C [ARAÚJO, 1993] (portanto, não é possível observá-la nas Figuras 18 e 19, já que a temperatura máxima atingida nestes ensaios foi 1150°C).

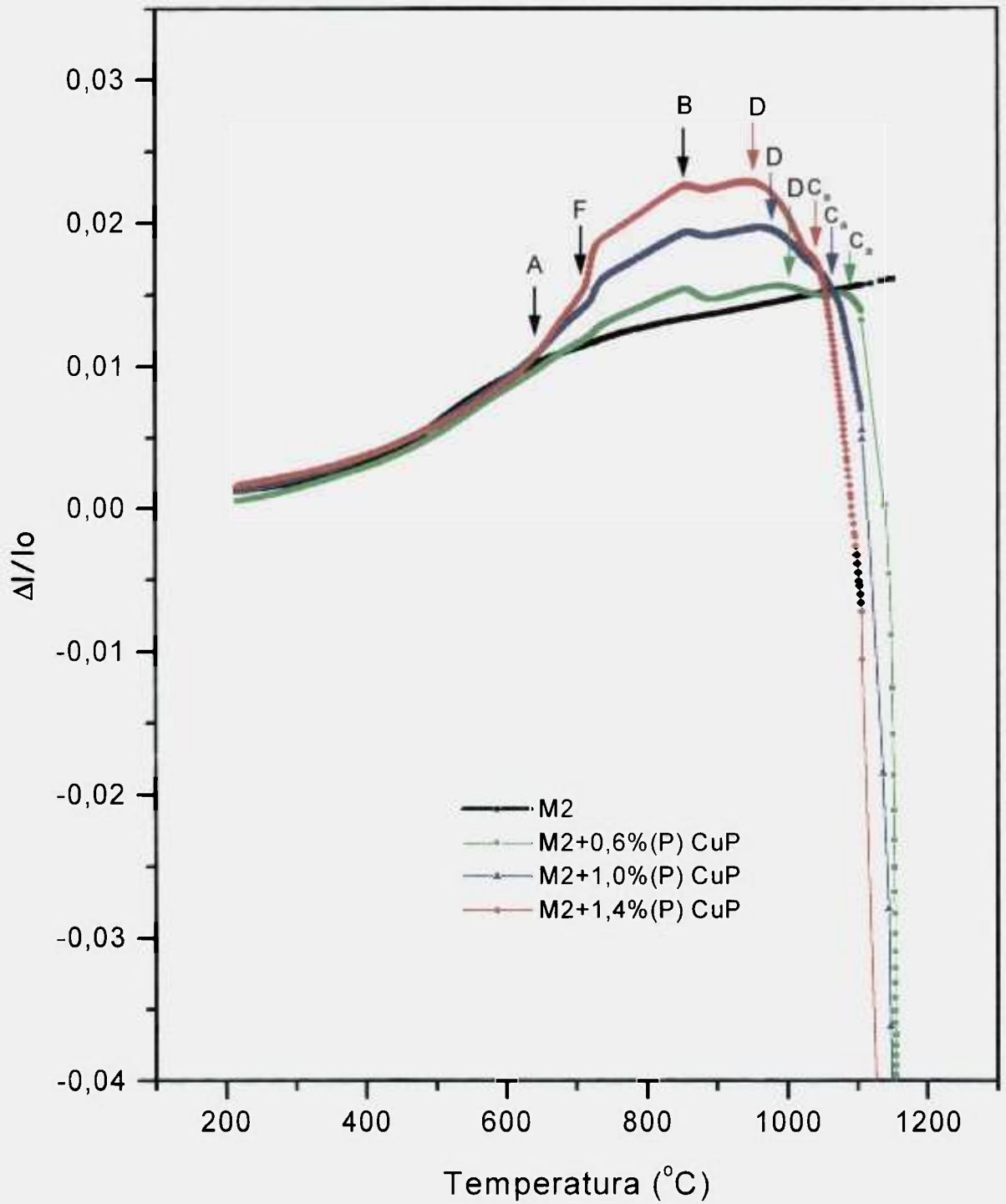


Figura 18 – Curvas dilatométricas dos sistemas M2 e M2/CuP. Atmosfera: N₂-10%H₂, taxa de aquecimento: 10°C/min até 1150°C.

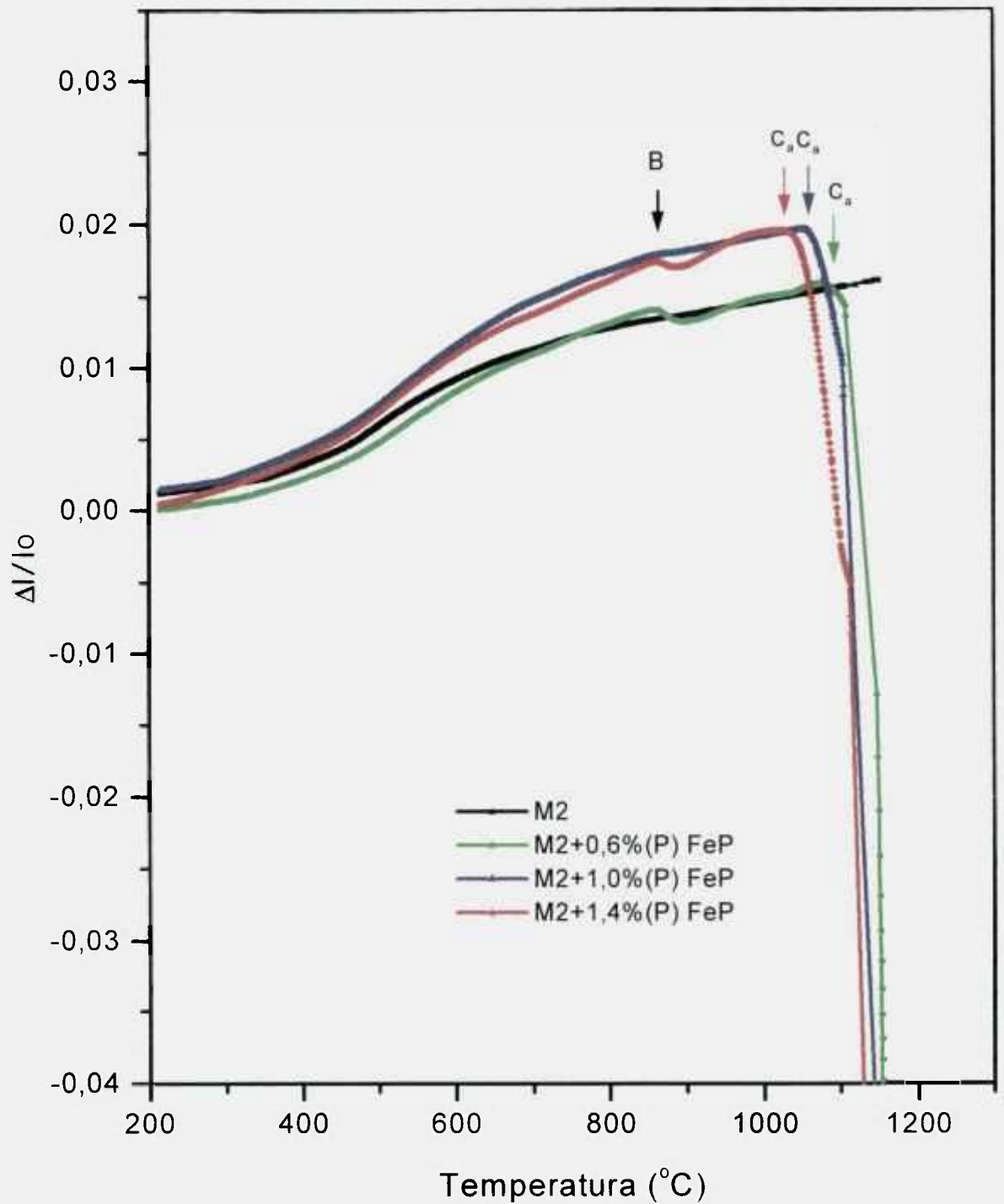


Figura 19 – Curvas dilatométricas dos sistemas M2 e M2/FeP. Atmosfera: N_2 - $10\% \text{H}_2$, taxa de aquecimento: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 1150°C .

Os ensaios dilatométricos também permitiram verificar que as temperaturas relativas aos pontos D e C_a diminuem com o aumento do teor de fósforo adicionado ao M2 e que o valor de C_a é muito próximo para ligas com um mesmo teor de fósforo, independentemente do tipo de portador, conforme os resultados da Tabela VIII. Portanto, quanto maior a quantidade de fósforo, menor é a temperatura necessária para a formação de uma quantidade de líquido suficiente para promover o rearranjo do sistema.

Tabela VIII - Temperatura de início de retração para o aço rápido M2 sem e com adição de ligas à base de fósforo.

Material	Temperatura (D) e temperatura de início de retração acentuada (C_a)
M2	$C_a > 1150^\circ\text{C}$
M2+0,6%P(Fe-P)	$C_a = 1076^\circ\text{C}$
M2+1,0% P(Fe-P)	$C_a = 1055^\circ\text{C}$
M2+1,4% P(Fe-P)	$C_a = 1030^\circ\text{C}$
M2+0,6%P(Cu-P)	D = 1000°C , $C_a = 1080^\circ\text{C}$
M2+1,0%P(Cu-P)	D = 980°C , $C_a = 1060^\circ\text{C}$
M2+1,4%P(Cu-P)	D = 955°C , $C_a = 1040^\circ\text{C}$

IV.2 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

As análises térmicas de DSC e DTA são técnicas utilizadas na obtenção de dados relativos às reações químicas, às transformações de fase no estado sólido e à formação de líquido durante o ciclo de aquecimento/resfriamento de um determinado material.

A curva 1 de DSC do aço M2 com adição de 1,4% de fósforo, via Cu-P, sob atmosfera de argônio de pureza comercial, é apresentada na Figura 20(A). Observam-se picos a 710°C , 773°C , 855°C , 1010°C , 1050°C e 1080°C . Estas temperaturas são muito próximas às propostas por Bolton para o aço M3/2 com adição de fosfeto de cobre e correspondem, respectivamente, à fusão do eutético Cu-P (715°C), à temperatura Curie do aço (772°C), à transformação austenítica (845°C), à fusão do Cu_3P residual (1010°C), à reação da matriz, com a fase rica em fósforo e os carbonetos, formando um líquido rico em fósforo (1050°C), e à fusão do cobre (1085°C) [BOLTON et al., 1990; BOLTON e BAAH, 1991].

Observando-se a curva 2 da Figura 20(A), referente à amostra M2+1,4%P, via Fe-P, não se nota nenhum outro pico a não ser aqueles característicos do aço (Curie e transformação austenítica). No entanto, ao se realizar o ensaio de DTA da amostra M2+1,4%P, via Fe-P, sob argônio ultra-puro, Figura 20(B), observou-se a ocorrência de um pico em torno de 1020°C, reação decorrente da formação de líquido no sistema, além das transformações a 761°C e 845°C.

No sistema M2/Fe-P, o aparecimento da reação a 1020°C no ensaio de DTA, realizado sob atmosfera de argônio de alta pureza, pode ser explicado levando-se em conta que o portador Fe-P é mais susceptível à oxidação que o Cu-P e, portanto, se a atmosfera de ensaio não tiver baixos níveis de oxigênio, como é o caso do argônio comercial, a formação de líquido não é detectada. Nos ensaios de dilatométrica e sinterização, realizados em amostras compactadas, sob atmosfera redutora à base de gás verde (N₂-10%H₂), não há a interferência de oxidação do fosfeto de ferro.

O principal resultado dos experimentos de DSC/DTA foi a observação da reação em comum nos dois sistemas – M2/Cu-P(1,4%P) e M2/Fe-P(1,4%P), cujo pico ocorre em temperaturas ao redor de 1020-1050°C. No caso do aço M3/2 com adição de fosfeto de cobre, a formação do líquido ocorre pela reação entre uma fase rica em fósforo, a matriz austenítica e os carbonetos [OLIVEIRA e BOLTON, 1995]. Esta reação pode ser representada por:



A coincidência desta faixa de temperatura dos ensaios de DSC/DTA com os resultados de início de contração acentuada (C_a) das dilatométricas para as ligas com adição de 1,4% de fósforo (Tabela VIII), é uma evidência que a mesma reação de formação de líquido ocorre em qualquer dos sistemas onde o fósforo esteja presente.

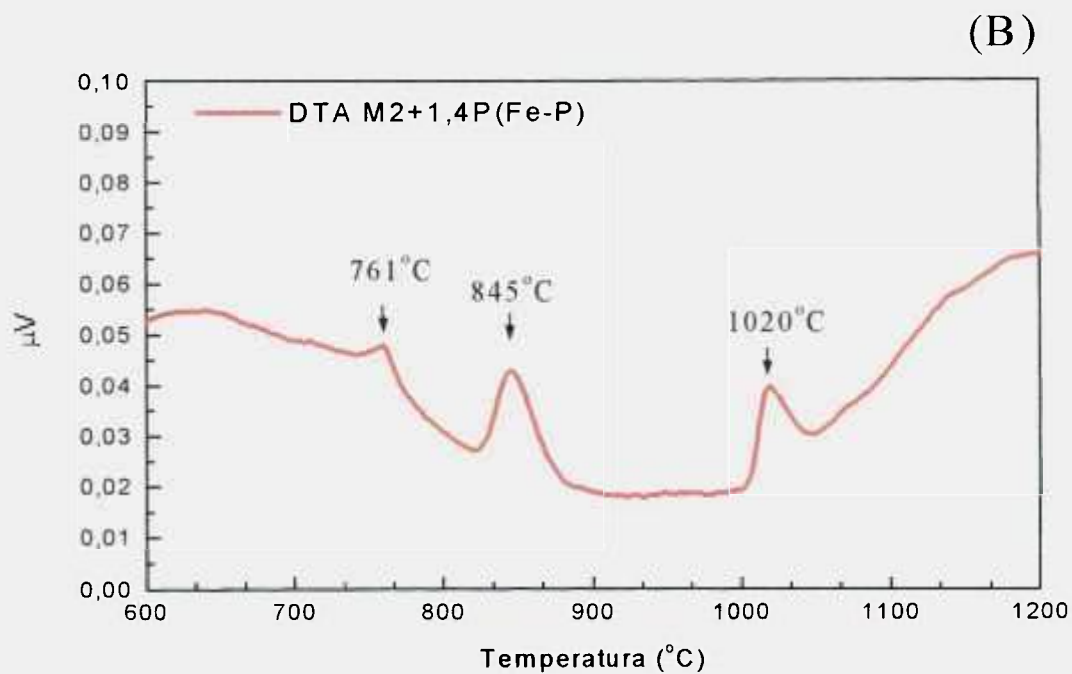
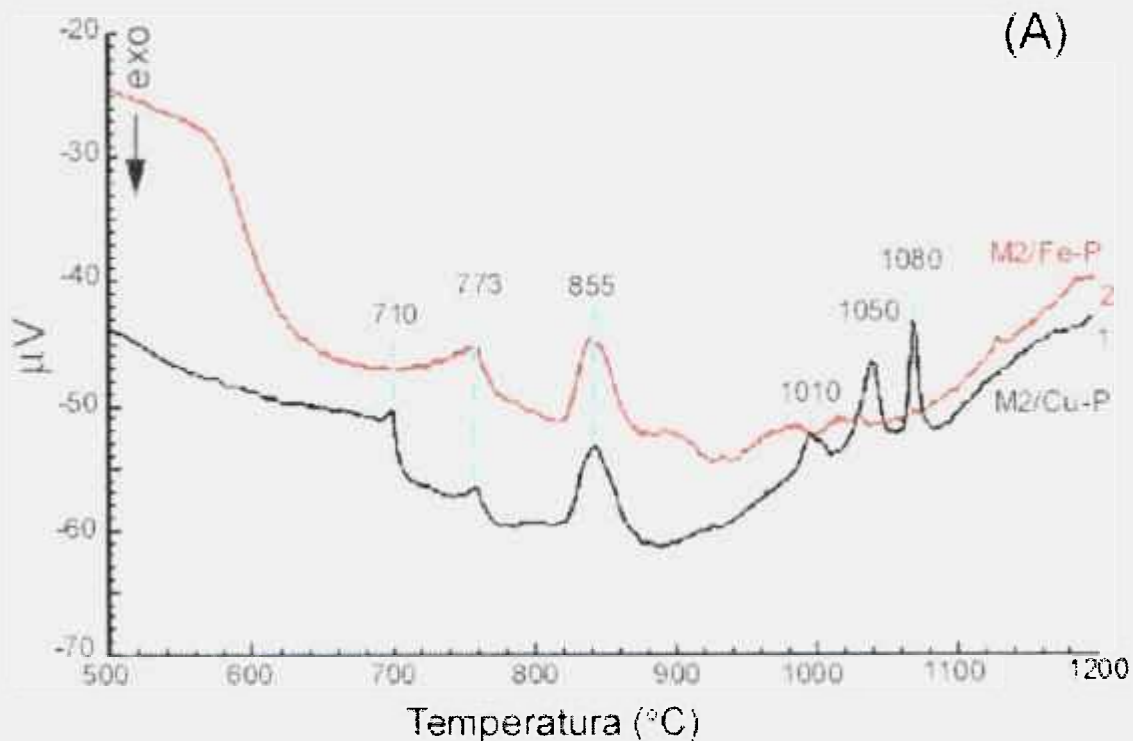


Figura 20 – (A) DSC das amostras M2+1,4%P (via Cu-P) - curva 1 e M2+1,4%P (via Fe-P) – curva 2, (B) – DTA da amostra M2+1,4%P (via Fe-P) realizado sob condições visando baixa oxidação, mostrando a existência de uma reação à temperatura de 1020°C.

IV.3 – SINTERIZAÇÃO DO AÇO M2 COM ADIÇÃO DE PORTADORES DE FÓSFORO

IV.3.1 – ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA DENSIFICAÇÃO DO AÇO M2 COM ADIÇÃO DE PORTADORES DE FÓSFORO

Os experimentos de densificação realizados em forno de laboratório constaram dos seguintes ensaios com o aço rápido M2 sem adições e com os sistemas M2/Cu-P e M2/Fe-P (0,6, 1,0 e 1,4%P, em peso):

Ensaio 1: Sinterização a 1150°C/1h com taxa de aquecimento de 20°C/min.

Variável - Atmosfera de sinterização: H₂, N₂-10%vol H₂ e vácuo - **Figura 21(A);**

Ensaio 2: Sinterização sob N₂-10%vol H₂, por 1 hora a uma taxa de 20°C/min.

Variável - Temperatura de sinterização: 1120 e 1150°C - **Figura 21(B);**

Ensaio 3: Sinterização sob N₂-10%vol H₂, 1150°C, a uma taxa de 20°C/min.

Variável - Tempo de sinterização: 1 e 1/2 hora - **Figura 21(C);**

Ensaio 4: Sinterização sob N₂-10%vol H₂, 1150°C/1h.

Variável - Taxa de aquecimento: 10 e 20 °C/min - **Figura 21(D).**

Ao analisar a Figura 21(A), nota-se que a densidade é menor para o aço sem adições, qualquer que seja a atmosfera, e que há uma pequena queda na densidade do M2-0,6%P(Fe-P) sinterizado a vácuo. Em todas as outras composições estudadas, não se observou diferenças entre as densidades dos materiais sinterizados a vácuo ou sob atmosfera gasosa, com as amostras alcançando altos níveis de densificação (cerca de 98% da densidade teórica).

A análise da variável temperatura de sinterização, Figura 21(B), ressalta um aspecto importante que ocorre nos sistemas à base de fósforo: a sensibilidade ao volume de líquido presente no sistema, que é função da composição química. A diminuição da temperatura de sinterização para 1120°C provocou uma sensível decréscimo nas densidades das amostras com 0,6% de fósforo, independentemente do tipo de portador, não sendo verificadas alterações significativas de densidade com maiores teores de fósforo.

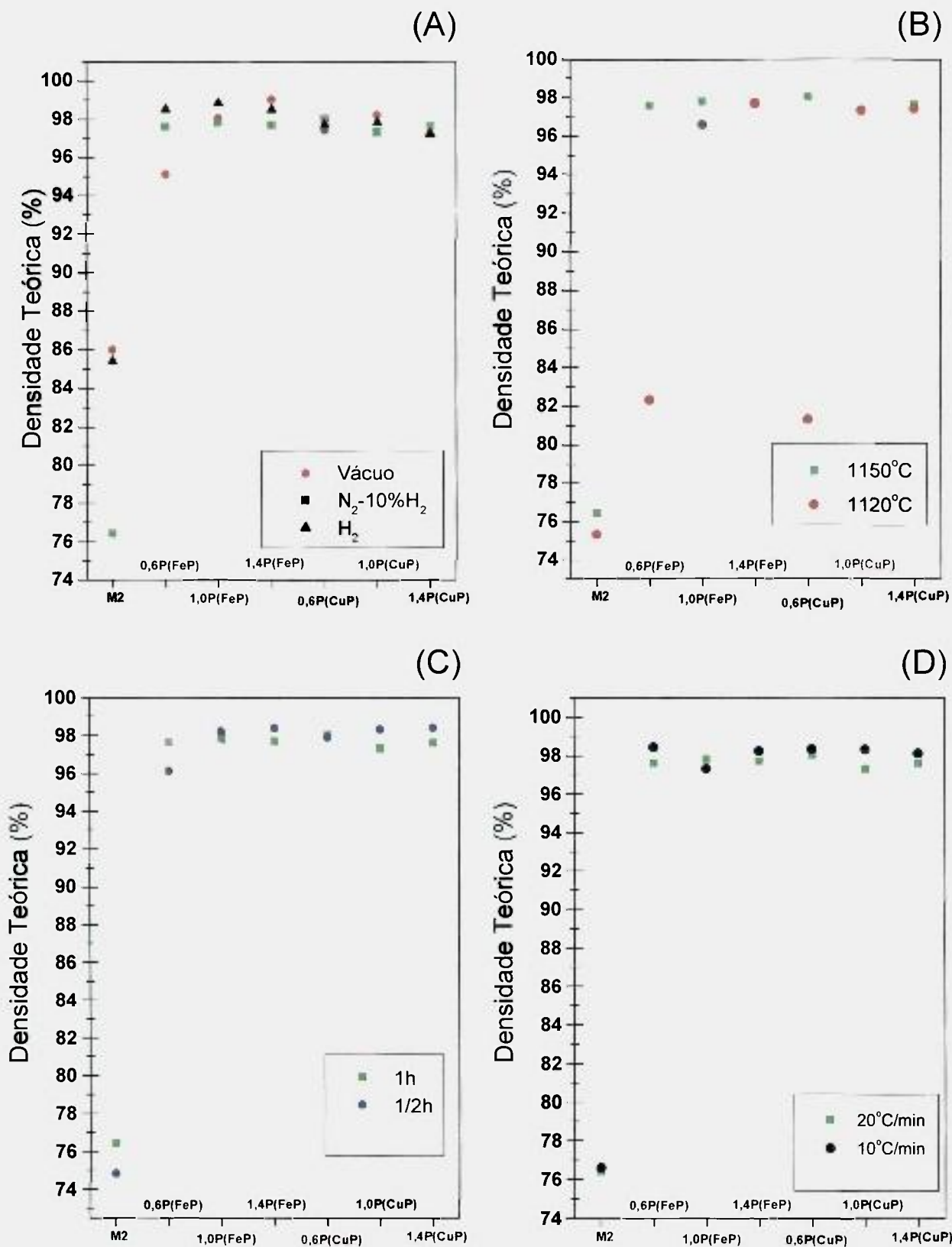


Figura 21 – Efeito das variáveis de processo sobre a densidade relativa nos sistemas M2/Cu-P e M2/Fe-P: (A) atmosfera (T:1150°C, t: 1h, v: 20°C/min); (B) temperatura de sinterização (atm: N₂-10%H₂); (C) tempo de sinterização (T:1150°C, v: 20°C/min, atm: N₂-10%H₂); (D) taxa de aquecimento (T:1150°C, t: 1h, atm: N₂-10% H₂).

A sinterização com presença de fase líquida, quando o líquido está em quantidade suficiente e possui alta molhabilidade, em poucos minutos, promove a densificação à temperatura de patamar [GERMAN, 1996]. Portanto, é de se esperar a obtenção de altas densidades em cerca de 30 minutos, Figura 21(C), já que, para o aço M2 sem adições, a densificação ocorre nos primeiros 10 minutos de sinterização à temperatura de 1240°C [TAKAJO e NITTA, 1987]. A variação da taxa de aquecimento de 10°C/min para 20°C/min (faixa escolhida por englobar as velocidades de aquecimento dos fornos industriais utilizados neste estudo, que estão entre 12 e 17°C/min) também não causou variação na densidade final das amostras para os sistemas à base de fósforo, conforme Figura 21(D).

A principal constatação obtida desta série de experimentos é que a adição de ligas à base de fósforo ao aço M2 proporciona uma maior densidade final em relação ao M2 puro, sendo possível a sinterização dos sistemas M2/Cu-P e M2/Fe-P à temperatura de 1150°C, sob atmosferas levemente redutoras de N₂-10%H₂. Estes fatos justificam a escolha destas variáveis (1150°C, N₂-10%H₂, 1h, 20°C/min) como a condição padrão de sinterização das amostras sinterizadas em forno de laboratório, nas quais foi feita a análise microestrutural apresentada no próximo item.

Os valores da porcentagem da densidade teórica das amostras, apresentadas na Figura 22, mostram a densificação das amostras sinterizadas em forno industrial. Os resultados obtidos a 1150°C foram similares àqueles obtidos em laboratório. No entanto, a densidade final a 1120°C, após a sinterização industrial, foi sistematicamente menor, o que pode ser atribuído às dificuldades em se atingir a temperatura especificada para o ensaio. Mesmo assim, observa-se que as ligas com 0,6%P, para ambos os sistemas, continuam apresentando valores de densidade final abaixo da média das outras composições.

Portanto, é possível a obtenção industrial de peças de aço M2 com adição de portadores de fósforo com altas densidades, microestrutura análoga àquela obtida em forno de laboratório e com boa reprodutibilidade, desde que a temperatura do forno seja bem controlada e possa atingir 1150°C. A variação de alguns graus na temperatura do forno ou a alteração da composição química, principalmente do teor fósforo, continuam sendo decisivas para o processo.

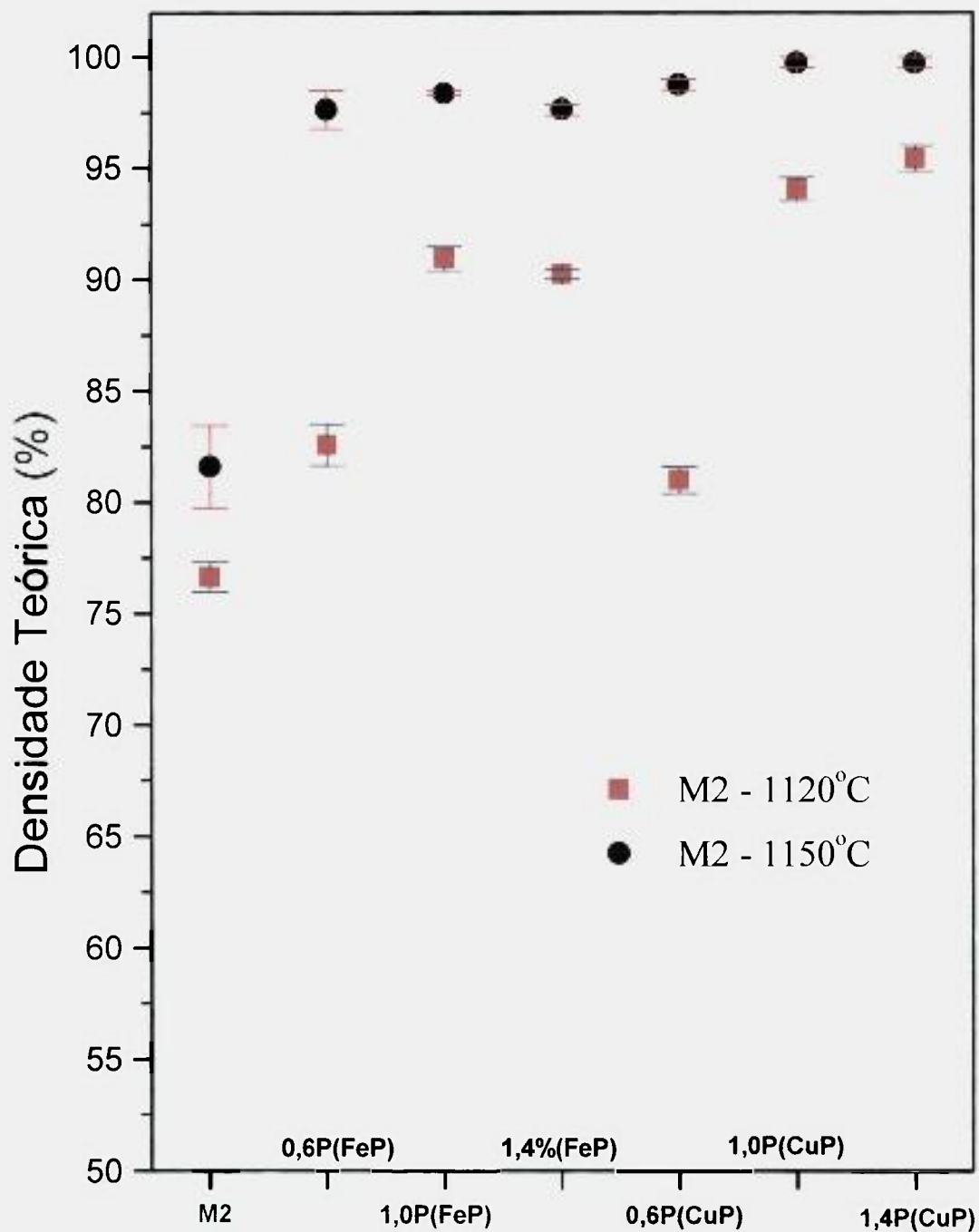


Figura 22 – Densidade relativa do aço M2 com adição de portadores de fósforo, sinterizado em fornos industriais (atmosfera: 25% H_2 – 75% N_2). Brassinter: 1120°C e Metalpó: 1150°C.

IV.3.2. – MICROESTRUTURA

As amostras de aço rápido M2 com e sem adições de ligas portadoras de fósforo, sinterizadas sob atmosfera de H_2-N_2 em fornos de laboratório ou forno de esteira industrial, possuem microestruturas muito similares, contanto que sejam processadas a $1150^\circ C$.

Nas amostras do aço M2 sem adições, o nível de porosidade é alto, havendo, inclusive, a presença de uma grande quantidade de poros que não está completamente arredondada, sendo possível distinguir os contornos originais das partículas, Figura 23(A), e uma fina dispersão de carbonetos, Figura 23(B).

A análise das microestruturas nos permite concluir que ambos os portadores de fósforo provocam a redução significativa da porosidade do aço rápido M2 sem adições. Além disso, devido à baixa velocidade de resfriamento imposta ao sistema, que visou simular as condições de sinterização nos fornos industriais, obteve-se uma matriz formada por produtos de transformação da austenita, a saber: perlita no sistema M2/Fe-P (Figuras 23C e 23D) e perlita mais ferrita no sistema M2/Cu-P (Figuras 23E e 23F).

Nas micrografias da Figura 24, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, apresenta-se a evolução microestrutural do aço rápido em função do teor de fósforo para as amostras dos sistemas M2/Cu-P e M2/Fe-P sinterizadas a $1150^\circ C$ por 1 hora sob atmosfera de $N_2-10\%H_2$.

Nesta série, pode-se notar que o aumento do teor de fósforo, independentemente do tipo de adição, causa o aumento do tamanho de grão e o coalescimento dos carbonetos, principalmente o carboneto M_6C (fase clara). Há uma menor quantidade de carbonetos M_6C intragranulares, pois estes se dissolvem e reprecipitam nos carbonetos M_6C situados nos contornos de grão.

A outra diferença entre as microestruturas dos sistemas com adições à base de fósforo é que, nos materiais que contêm Fe-P, Figuras 24(A-C), ocorre a formação de aglomerados de carbonetos tipo MC, ricos em vanádio, sempre associados a fosfetos e situados nos contornos de grão. Os aglomerados estão evidenciados na Figura 25. Este fenômeno não foi observado no M2/Cu-P.

A análise semiquantitativa dos principais microconstituintes, realizada pela espectroscopia de energia dispersiva (EDS), é apresentada na Tabela IX. Os resultados da análise do carboneto MC, que tem uma baixa fração volumétrica na

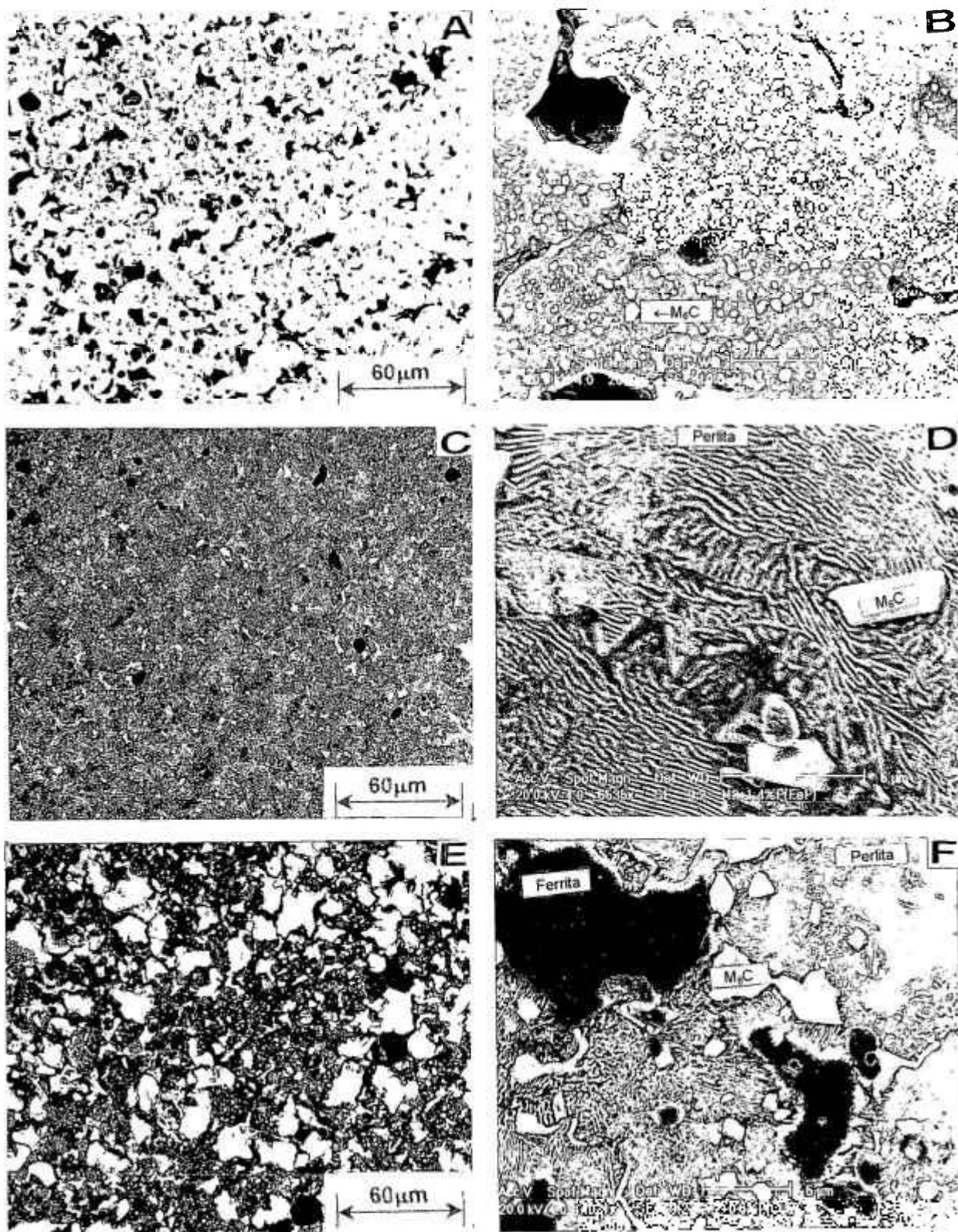


Figura 23 – Microestrutura típica dos aços com e sem portadores de fósforo sinterizados a 1150°C/1h/N₂-H₂ (Microscopia ótica e MEV – imagem de elétrons retroespalhados, respectivamente). (A, B) M2, (C, D) M2+1,4%P (via Fe-P) e (E, F) M2+0,6%P (via Cu-P). Amostras (A, B) sem ataque, (C, D, E, F) atacadas com nital+pical+HCl.

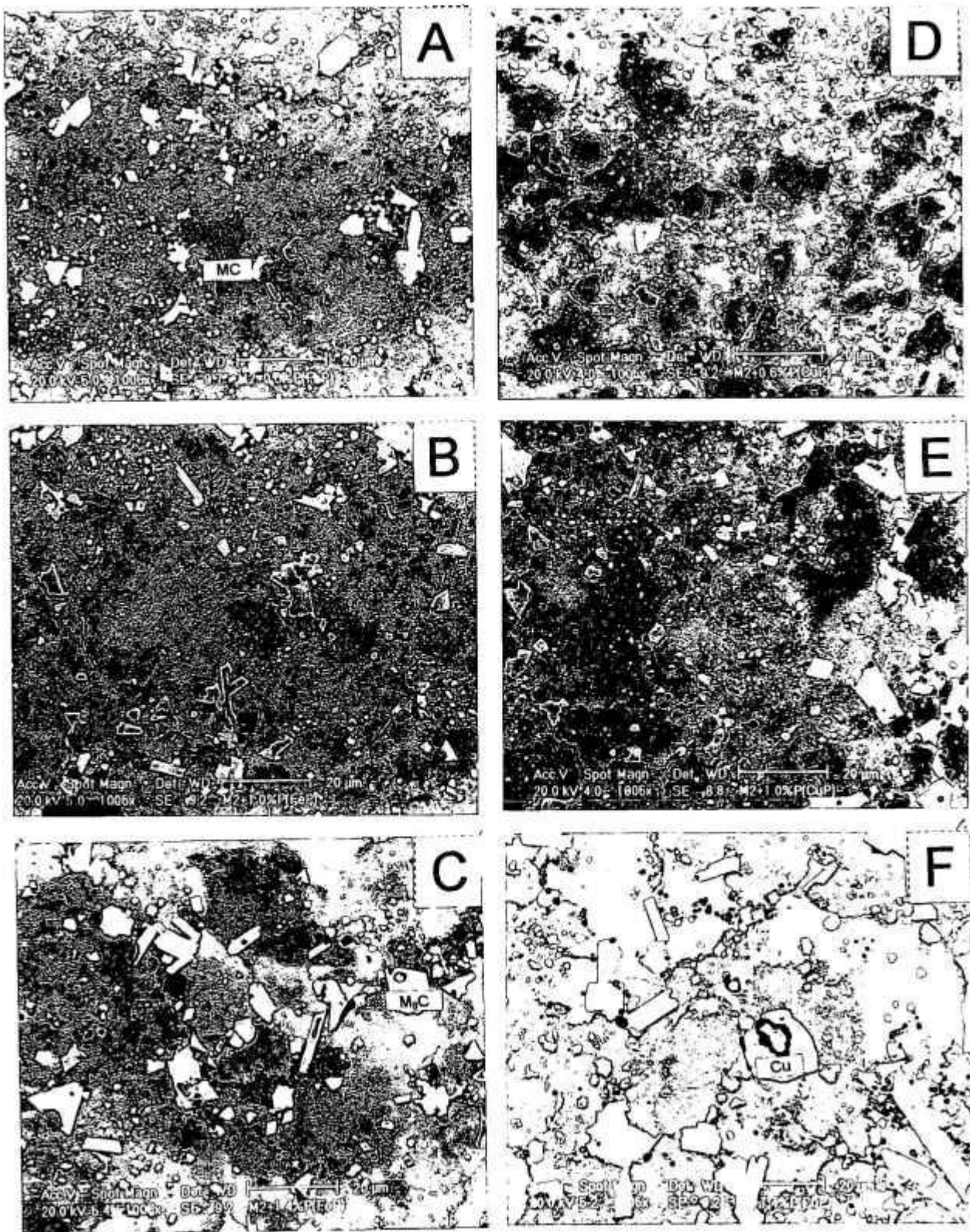


Figura 24 – Microestruturas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) dos sistemas M2/Fe-P: (A) 0,6%P; (B) 1,0%P; (C) 1,4%P e M2/Cu-P: (D) 0,6%P; (E) 1,0%P e (F) 1,4%P.

matriz, não são confiáveis, pois, devido às suas pequenas dimensões, o espectro obtido é um misto entre a sua composição e a da matriz.

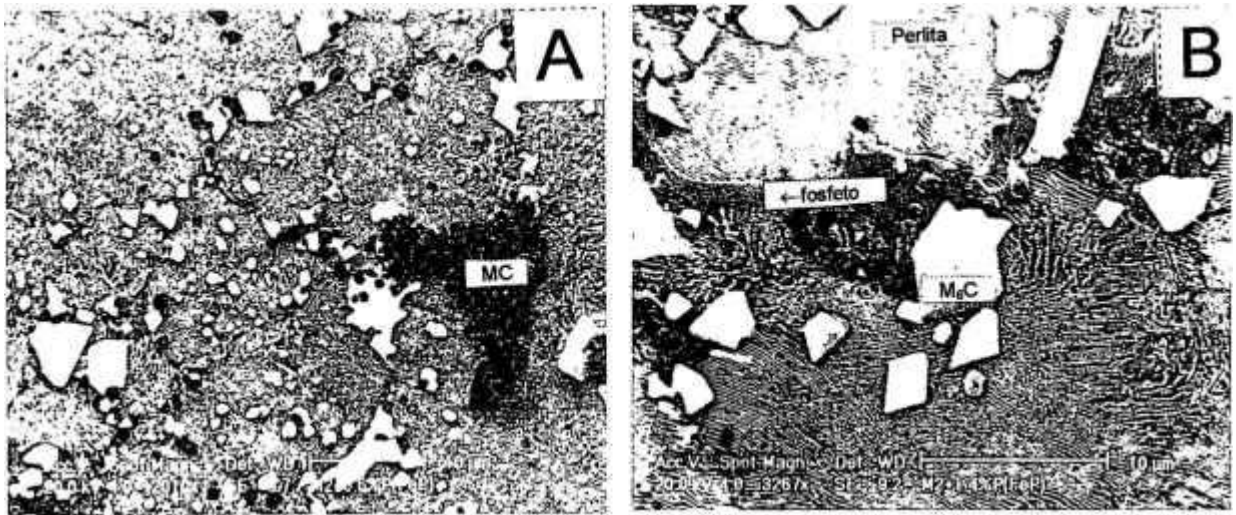


Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) dos aglomerados de carbonetos MC que ocorrem nas ligas M2/Fe-P, sempre associados a fosfetos: (A) M2+0,6%P e (B) M2+1,4%P.

Na Tabela IX, verifica-se também que as composições químicas da matriz e do carboneto M_6C se mantêm praticamente constantes no aço rápido com adições à base de fósforo, ocorrendo a dissolução do fósforo, tanto na matriz (0,5-1,2%), como nos carbonetos M_6C (2,0 a 2,6%).

No sistema M2/Cu-P, observa-se a dissolução de 3,5 a 7% de cobre na matriz dos materiais que o constituem. O cobre se encontra distribuído na matriz, e aparece sob a forma de ilhas para teores de fósforo acima de 1%, o que equivale a 6% em peso de cobre, conforme micrografia da Figura 26. As ilhas de cobre são decorrentes da saturação da matriz do aço rápido em cobre (o teor máximo de cobre que entra em solução no ferro puro é cerca de 8% [JANDESKA, 1982]), e apresentam uma dissolução de ferro de aproximadamente 5%. Os demais constituintes, Mo, V e Cr, não somam 1%.

Para que toda a etapa de sinterização fosse realizada num período de 10h, resfriaram-se rapidamente, a partir de 700°C, as amostras sinterizadas a vácuo. Resultaram aços com matriz martensítica no sistema M2/Cu-P, Figura 27(A), e aços com a matriz formada por uma mistura de perlita e ferrita para o sistema M2/Fe-P, Figura 27(B). Esta diferença entre os constituintes das matrizes ocorre

porque o fósforo, o vanádio, o molibdênio, o cromo e o tungstênio são elementos estabilizadores da ferrita, enquanto o cobre estabiliza a austenita [HOYLE, 1988].

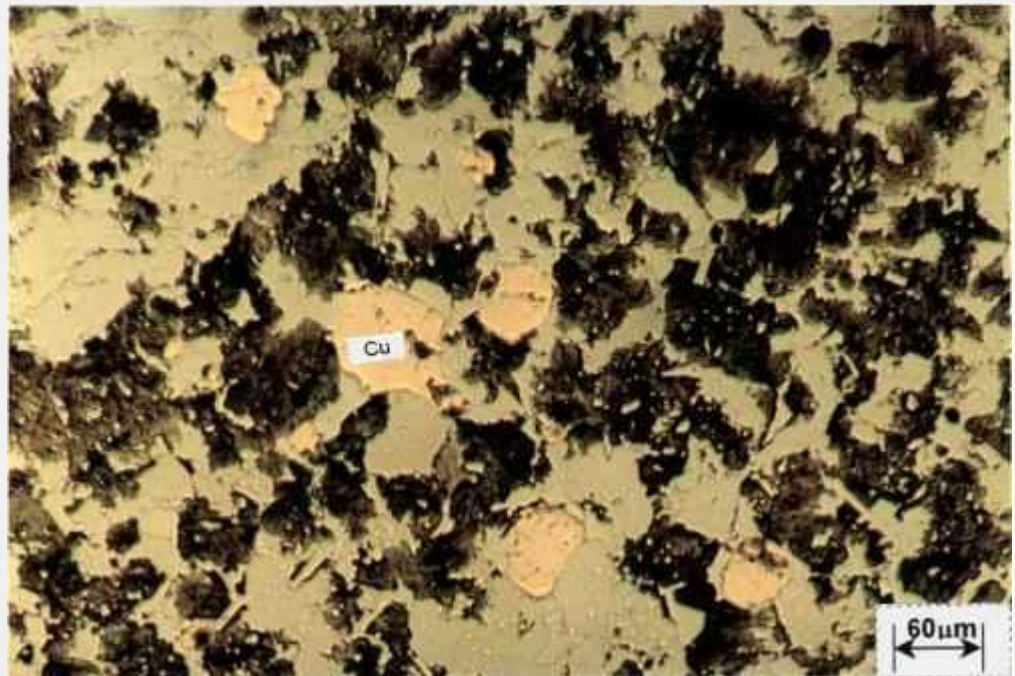


Figura 26 – Micrografia óptica da liga M2+1,4%P (via Cu-P), mostrando ilhas de cobre na matriz composta por ferrita e perlita, ataque nital+picral+HCl.

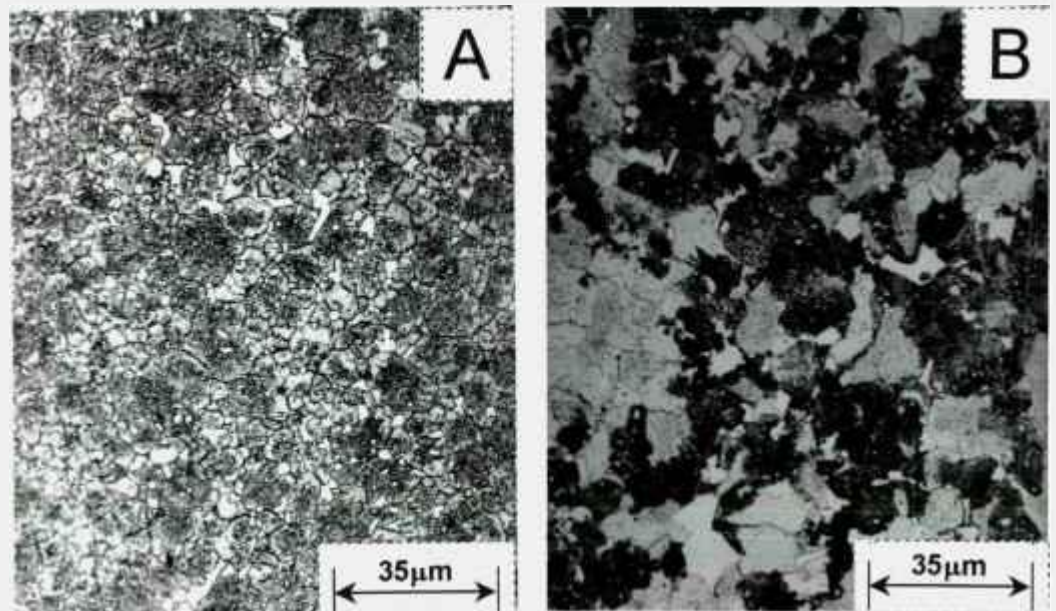


Figura 27 – Microscopia óptica das ligas sinterizadas a vácuo e resfriadas rapidamente a partir de 700°C. As ligas do sistema M2/Cu-P possuem matriz martensítica e, nas ligas do sistema M2/Fe-P, a matriz é constituída de perlita e ferrita. (A) M2+0,6%P(Cu-P) e (B) M2+0,6%P(Fe-P), ataque nital+picral+HCl.

Tabela IX - Análise química por energia dispersiva (% em peso) da matriz e dos carbonetos M₆C para as ligas do sistema M2, M2/Fe-P e M2/Cu-P.

Elem	M2		M2+0,6P		M2+0,6P		M2+1,0P		M2+1,0P		M2+1,4P		M2+1,4P	
	Matriz	M ₆ C	(Fe-P)	Matriz	(Fe-P)	M ₆ C	(Fe-P)	Matriz	(Fe-P)	M ₆ C	(Fe-P)	Matriz	(Fe-P)	M ₆ C
P	-	-	0,5±0,3	0,5±0,3	2,0±0,1	2,0±0,1	1,1±0,7	1,1±0,7	2,0±0,4	2,0±0,4	1,2±0,4	1,2±0,4	2,2±0,5	2,2±0,5
Mo	3,3±0,5	21±1,3	2,7±0,7	2,7±0,7	27,3±0,3	27,3±0,3	2,6±1,1	2,6±1,1	26±2	26±2	2,0±0,7	2,0±0,7	27±2	27±2
V	1,3±0,4	1,9±1	0,5±0,2	0,5±0,2	1,6±0,4	1,6±0,4	0,4±0,2	0,4±0,2	1,5±0,3	1,5±0,3	0,28±0,1	0,28±0,1	1,9±0,6	1,9±0,6
Cr	4,3±0,7	3,9±0,1	4,4±0,2	4,4±0,2	3,27±0,06	3,27±0,06	4,2±0,1	4,2±0,1	3,2±0,3	3,2±0,3	3,8±0,2	3,8±0,2	3,3±0,4	3,3±0,4
Fe	89±1	48±3	91±1	91±1	29,6±0,3	29,6±0,3	91±2	91±2	29,6±0,3	29,6±0,3	92±1	92±1	29,1±0,5	29,1±0,5
W	1,7±0,7	25±2	1,4±0,9	1,4±0,9	36,2±0,6	36,2±0,6	0,4±0,4	0,4±0,4	38±2	38±2	0,4±0,2	0,4±0,2	37±4	37±4
			M2+0,6P		M2+0,6P		M2+1,0P		M2+1,0P		M2+1,4P		M2+1,4P	
			(Cu-P)	Matriz	(Cu-P)	M ₆ C	(Cu-P)	Matriz	(Cu-P)	M ₆ C	(Cu-P)	Matriz	(Cu-P)	M ₆ C
Elem			Matriz	Matriz	M ₆ C	M ₆ C	Matriz	Matriz	M ₆ C	M ₆ C	Matriz	Matriz	Matriz	M ₆ C
P			0,7±0,4	0,7±0,4	2±0,5	2±0,5	0,9±0,4	0,9±0,4	2,5±0,3	2,5±0,3	0,8±0,3	0,8±0,3	2,6±0,2	2,6±0,2
Mo			2,9±0,6	2,9±0,6	25±1	25±1	2,7±0,5	2,7±0,5	24,2±0,3	24,2±0,3	1,9±0,2	1,9±0,2	23,6±0,5	23,6±0,5
V			0,5±0,3	0,5±0,3	1,4±0,1	1,4±0,1	0,4±0,2	0,4±0,2	1,8±0,1	1,8±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	2,3±0,2	2,3±0,2
Cr			3,9±0,1	3,9±0,1	3,5±0,2	3,5±0,2	3,6±0,1	3,6±0,1	3,2±0,1	3,2±0,1	3,6±0,1	3,6±0,1	3,3±0,1	3,3±0,1
Fe			86±1	86±1	31±2	31±2	84±1	84±1	29,5±0,6	29,5±0,6	85±2	85±2	29,0±0,3	29,0±0,3
Cu			3,5±0,1	3,5±0,1	0,7±0,2	0,7±0,2	6,2±0,1	6,2±0,1	0,8±0,2	0,8±0,2	7±1	7±1	0,7±0,3	0,7±0,3
W			2,8±0,3	2,8±0,3	36±3	36±3	2,6±0,2	2,6±0,2	38±1	38±1	1,8±0,6	1,8±0,6	38±1	38±1

IV.3.3 – TRATAMENTO TÉRMICO DO AÇO M2 MODIFICADO POR FÓSFORO

A microestrutura do aço rápido sinterizado pode ser modificada através do aumento da taxa de resfriamento, principalmente no sistema M2/Cu-P, como indicam os resultados de sinterização a vácuo. No entanto, para fornos contínuos de esteira, os aços com adição de fósforo necessitam de tratamentos térmicos de austenitização e têmpera para promover a modificação da matriz.

Assim, neste trabalho, os aços com adição de portadores de fósforo foram submetidos a tratamento de austenitização a 1100°C por 5 minutos e posterior têmpera em óleo, similar ao tratamento térmico utilizado pelo grupo de Aguilera em aços rápidos com adição de fosfeto de cobre [AGUILERA et al., 1996]. A matriz é constituída por martensita e austenita retida, para os sistemas M2/Cu-P e M2/Fe-P, conforme difratogramas da Figura 28. Nota-se também a presença de carbonetos M_6C nos contornos de grãos, ilhas de cobre e pequena quantidade de fase eutética, como apresentado nas micrografias da Figura 29. Esta matriz, devido a sua alta dureza, é mais adequada para a fabricação de peças resistentes ao desgaste.

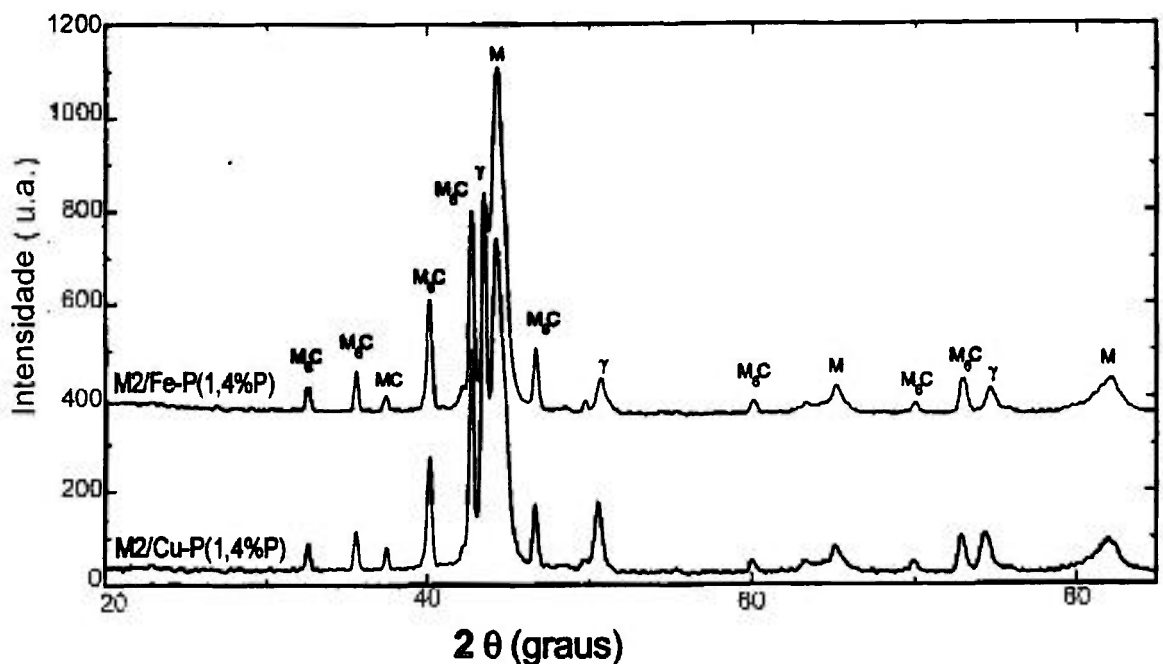


Figura 28 – Difratogramas das amostras de aço rápido com adição de portadores de fósforo após o tratamento térmico de têmpera. Martensita (M), austenita (γ) e carbonetos (M_6C e MC).

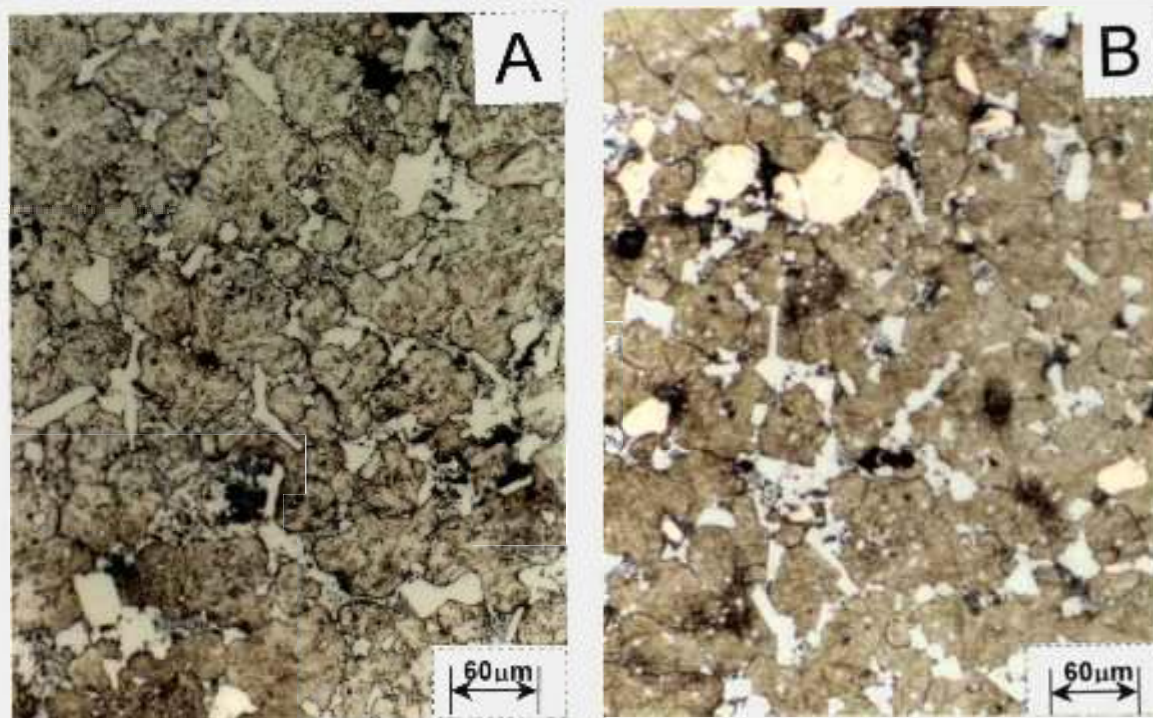


Figura 29 – Microscopia óptica das amostras de aço rápido com adição de portadores de fósforo sinterizadas a 1150°C/1h/N₂-H₂, austenitizadas a 1100°C/5min sob argônio e temperadas em óleo: (A) M2/1,4%P(Fe-P) e (B) M2/1,4%P(Cu-P), ataque nital+picral+HCl

IV.4 – PROPOSIÇÃO DO MECANISMO DE SINTERIZAÇÃO

A partir dos fatos experimentais, apresentados no item anterior, pode-se propor um mecanismo segundo o qual o fósforo é o elemento que provoca o aumento da densidade final na sinterização a 1150°C do aço M2. A fase líquida efetiva para o rearranjo do sistema é basicamente a mesma para o aço M2 com adição de fosfeto de cobre ou com fosfeto de ferro, e se forma pela reação eutética da matriz austenítica com as partículas ricas em fósforo e os carbonetos, principalmente o tipo M₆C, a partir de temperaturas próximas a 950°C.

O volume da fase líquida rica em fósforo aumenta com a elevação da temperatura e do teor de fósforo na liga, até o momento em que as características físico-químicas deste líquido possibilitem penetração nos contornos de partículas e de grão. Isto causa a fragmentação e o rearranjo das partículas originais do aço, fato que é detectado pelo início da contração nas curvas dos ensaios de dilatométrica. Em seguida, a fase líquida serve de via rápida para o transporte de matéria proveniente da dissolução dos elementos químicos dos grãos e

carbonetos menores e sua posterior reprecipitação nos grãos e carbonetos maiores. Este modelo está esquematizado na Figura 30.

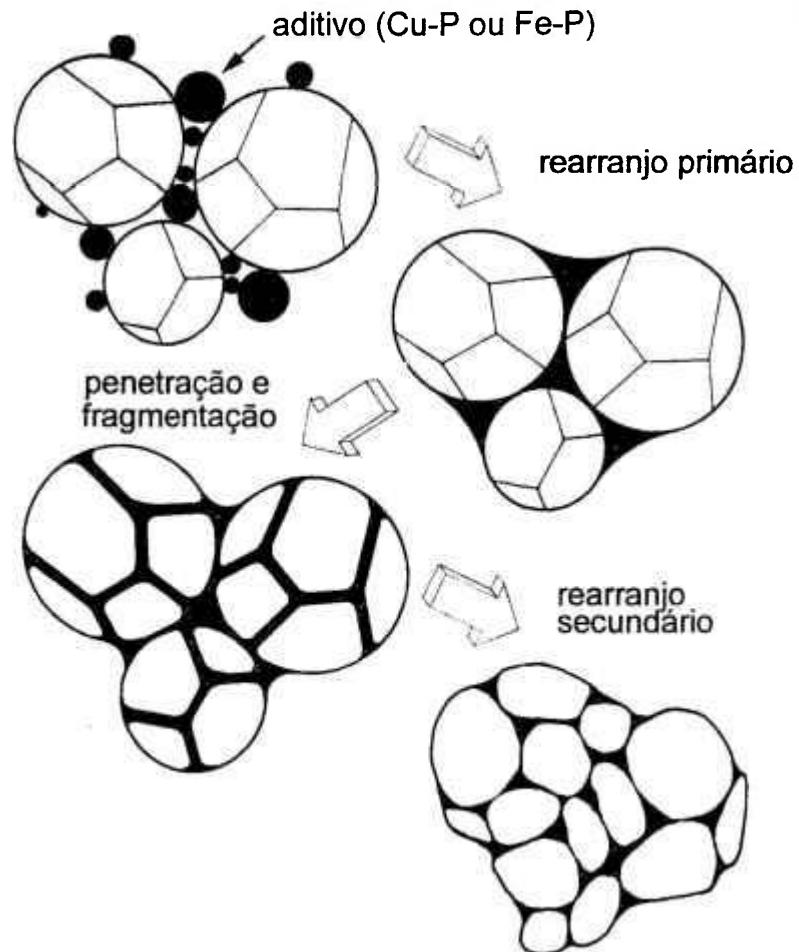


Figura 30 – Modelo de sinterização do sistema aço rápido M2 com adição de portadores de fósforo, mostrando a ação da fase líquida rica em fósforo no rearranjo das partículas e, posteriormente, sua penetração nos contornos de grão, promovendo o rearranjo secundário e o processo de solução-reprecipitação.

A maior efetividade de formação de líquido pela reação da matriz austenítica com as partículas ricas em fósforo e os carbonetos, explica a coincidência entre as temperaturas de início de contração acentuada (C_a) e as densidades após sinterização para ambos os sistemas M2/Cu-P e M2/Fe-P.

Através da análise dos dados referentes às curvas dilatométricas dos sistemas M2/Cu-P e M2/Fe-P, Tabela VIII, observa-se que a temperatura de início da contração das ligas com adição de fosfeto de cobre, representada pelo ponto D, é cerca de 80°C menor que a temperatura onde a contração se torna mais

acentuada (C_a). Este fato sugere uma diferença de composição química nas fases líquidas devido à presença de cobre no sistema. Este elemento teria o efeito de diminuir a temperatura da reação de formação de líquido e, possivelmente, as características físico-químicas do mesmo.

No que se refere às demais fases líquidas que se formam no sistema, pode-se dizer que há pouca possibilidade de haver uma contribuição efetiva do cobre líquido (1080°C - curva 1 da Figura 20 (A)), para a densificação do aço M2, devido à mútua solubilidade entre este metal e o ferro [BOLTON et al., 1991]. A formação de líquido, através da redução da temperatura do eutético supersolidus entre a austenita e o carboneto M_6C por ação do fósforo [BOLTON e BAAH, 1991; BOLTON et al., 1991], não é evidenciada pela curva de DSC da Figura 20(A) e não tem uma grande relevância neste estudo, já que a temperatura necessária para que ocorra essa reação é superior a 1150°C .

No pó de aço rápido M2, há uma fração volumétrica de carbonetos MC bem menor que de carbonetos M_6C . Ambos os carbonetos possuem um tamanho médio próximo e estão homoganeamente distribuídos na matriz do aço.

Portanto, a presença de aglomerados de carbonetos tipo MC, entremeados por uma região com alto teor de fósforo, conforme apresentado nas micrografias do sistema M2/Fe-P, Figuras 24(A-C) e, em detalhe, na Figura 25, é uma evidência metalográfica da penetração da fase líquida nos contornos de grão deste aço. A fase líquida que se forma neste sistema penetra nos contornos de grão, carregando os carbonetos MC ali situados. É interessante notar que não se encontra aglomerados de carbonetos MC no sistema M2/Cu-P, por não haver a mesma interação entre a fase líquida formada e este tipo de carboneto.

Outro ponto a ser destacado na análise das microestruturas dos aços com portadores de fósforo é a pequena variação das dimensões dos carbonetos tipo MC em relação aos carbonetos M_6C , o que indica uma maior dissolução deste último carboneto na formação da fase líquida e no processo de solução-reprecipitação.

IV.5 – A ADIÇÃO DE ALUMINA AO AÇO M2 MODIFICADO POR FÓSFORO

Nesta parte da pesquisa, irá ser estudado o efeito da alumina na sinterização do aço M2 com adição de portadores de fósforo. Deve-se ter sempre em mente que o tamanho da partícula de alumina utilizada nestes ensaios é 70 μ m, sendo esta adicionada ao aço rápido por simples mistura dos pós.

IV.5.1 – DILATOMETRIA

Os resultados dos ensaios de dilatometria, apresentadas nas Figuras 31, 32 e Tabela X, mostram que a sinterabilidade do aço M2, com portadores de fósforo e adição de alumina, possui diferenças significativas em relação às ligas de aço à base de fósforo sem adição de alumina, Figuras 18, 19 e Tabela VIII.

No sistema M2/Cu-P/10%Al₂O₃, apresentado pelas curvas da Figura 31, observa-se que a dilatação térmica provoca a expansão do material durante todo o período de aquecimento. Nota-se duas inflexões nas curvas, ambas também presentes no sistema M2/Cu-P: a primeira, a aproximadamente 700°C, indicada pelo ponto F, é devido à fusão do eutético Cu-P; e a outra, em B, onde ocorre a transformação austenítica, após a qual há uma ligeira diminuição na taxa de expansão dos materiais, que logo torna a crescer, quase que linearmente, com o aumento da temperatura. A aproximadamente 1000°C, ponto D, ocorre uma expansão, cujo máximo é dado pelo ponto de início de retração acentuada C_a, próximo a 1050°C.

No sistema M2/Fe-P/10%Al₂O₃, Figura 32, percebe-se também a expansão provocada pela dilatação térmica dos materiais que, após a transformação austenítica, tem uma leve diminuição, mas em seguida volta a crescer com o aumento da temperatura, até atingir o seu valor máximo em C_a, correspondente a 980°C, para todas as composições deste sistema (Tabela X).

As diferenças apresentadas nas dilatometrias das amostras com portadores de fósforo, com e sem alumina, podem ser explicadas levando-se em conta que, a presença das partículas de alumina, implica em uma redução do número de pontos de contato entre as partículas de aço. Como consequência deste menor número de contatos, tem-se:

- a necessidade de uma menor quantidade de líquido para rompê-los, fazendo com que haja a antecipação do rearranjo, notada principalmente no sistema M2/Fe-P/10%Al₂O₃ em comparação às ligas M2/Fe-P e
- a diminuição da interdifusão no estado sólido entre o cobre e o aço, no sistema M2/Cu-P/10%Al₂O₃ (isto é ilustrado pela menor expansão entre os pontos (A) e (B) das curvas M2/Cu-P/10%Al₂O₃ em relação às curvas do sistema M2/Cu-P). Assim, o líquido que se forma nos compósitos dissolve uma maior quantidade do cobre que não entrou em solução sólida durante o aquecimento. Este líquido rico em cobre, ao penetrar nos contornos de partícula e de grão do aço, provoca a expansão da amostra, mostrada na Figura 31, entre as setas D e C_a, cuja intensidade aumenta com a elevação do teor de fósforo de cobre no aço M2¹.

Em resumo, a expansão após a formação da fase líquida entre as temperaturas indicadas por D e C_a no sistema M2/Al₂O₃/Cu-P, não ocorre nas ligas M2/Cu-P, onde, pelo contrário, há uma contração do material. Já nos sistemas em que o portador de fósforo é o Fe-P, com ou sem a adição de alumina como reforço, o líquido formado sempre provoca a contração. Estes fatos são decorrentes das características do líquido, principalmente da sua composição química, e do menor número de contatos entre as partículas de aço no compósito.

Tabela X - Temperaturas (D) e início de retração acentuada (C_a) para o aço rápido M2 puro, as ligas à base de M2 e o compósito M2/10%Al₂O₃ ambos com adição de portadores de fósforo.

Material	Temperaturas (D) e de início de retração acentuada (C _a) sem Al ₂ O ₃	Temperaturas (D) e início de retração acentuada (C _a) com Al ₂ O ₃
M2	C _a >1150°C	C _a >1150°C
M2+0,6%P(Fe-P)	C _a = 1076°C	C _a = 980°C
M2+1,0%P(Fe-P)	C _a = 1055°C	C _a = 980°C
M2+1,4%P(Fe-P)	C _a = 1030°C	C _a = 980°C
M2+0,6%P(Cu-P)	D = 1000°C, C _a = 1080°C	D = 1000°C, C _a = 1040°C
M2+1,0%P(Cu-P)	D = 980°C, C _a = 1060°C	D = 1000°C, C _a = 1050°C
M2+1,4%P(Cu-P)	D = 955°C, C _a = 1040°C	D = 1000°C, C _a = 1050°C

¹ O fenômeno de expansão de uma fase líquida rica em cobre em sistemas Fe-C é observado na sinterização de misturas Fe-Cu [HUANG e HWANG, 1996]

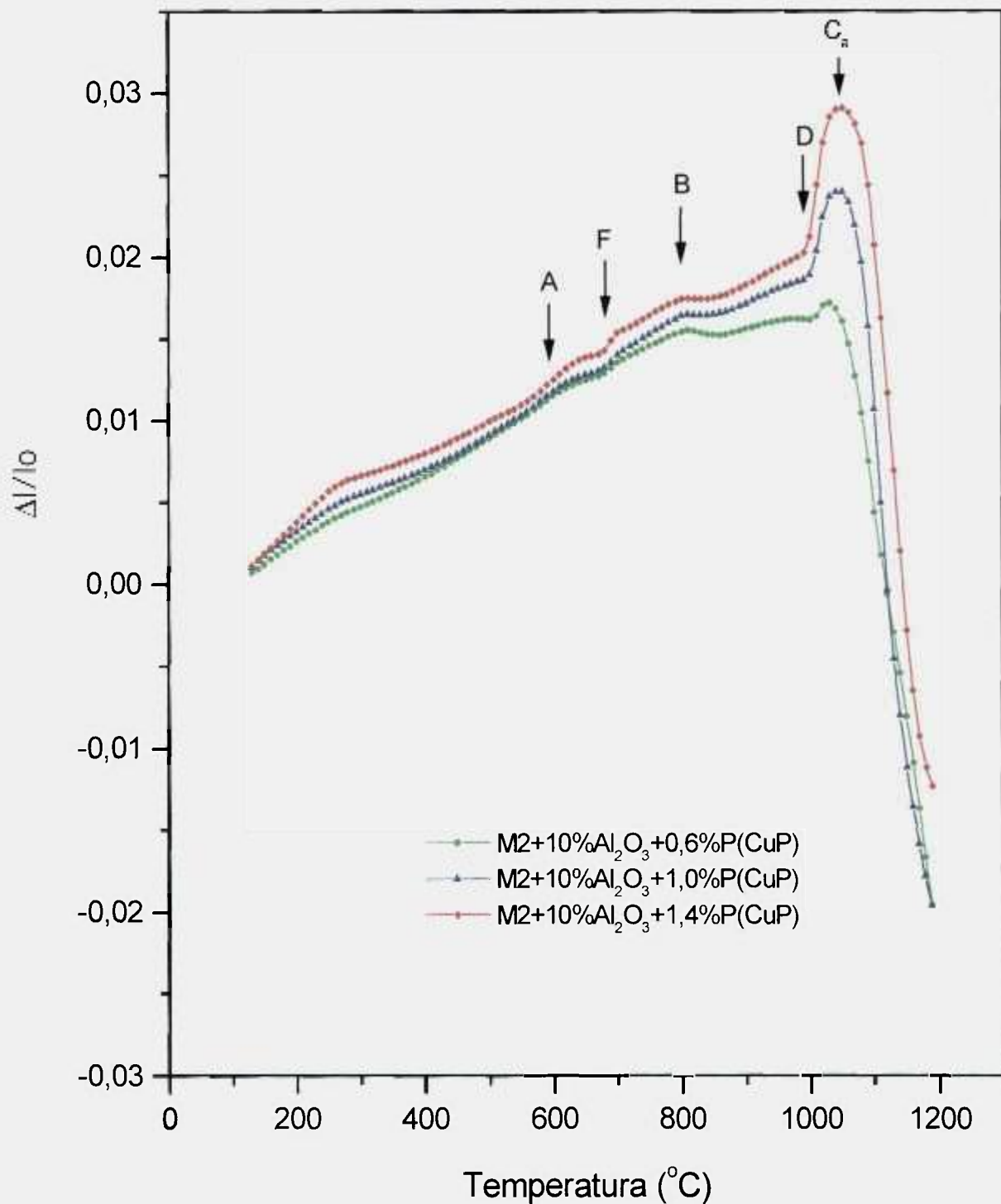


Figura 31 – Curvas dilatométricas dos sistemas M2/Cu-P/10%Al₂O₃ aquecidos até 1200°C em atmosfera de N₂-10%H₂ a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

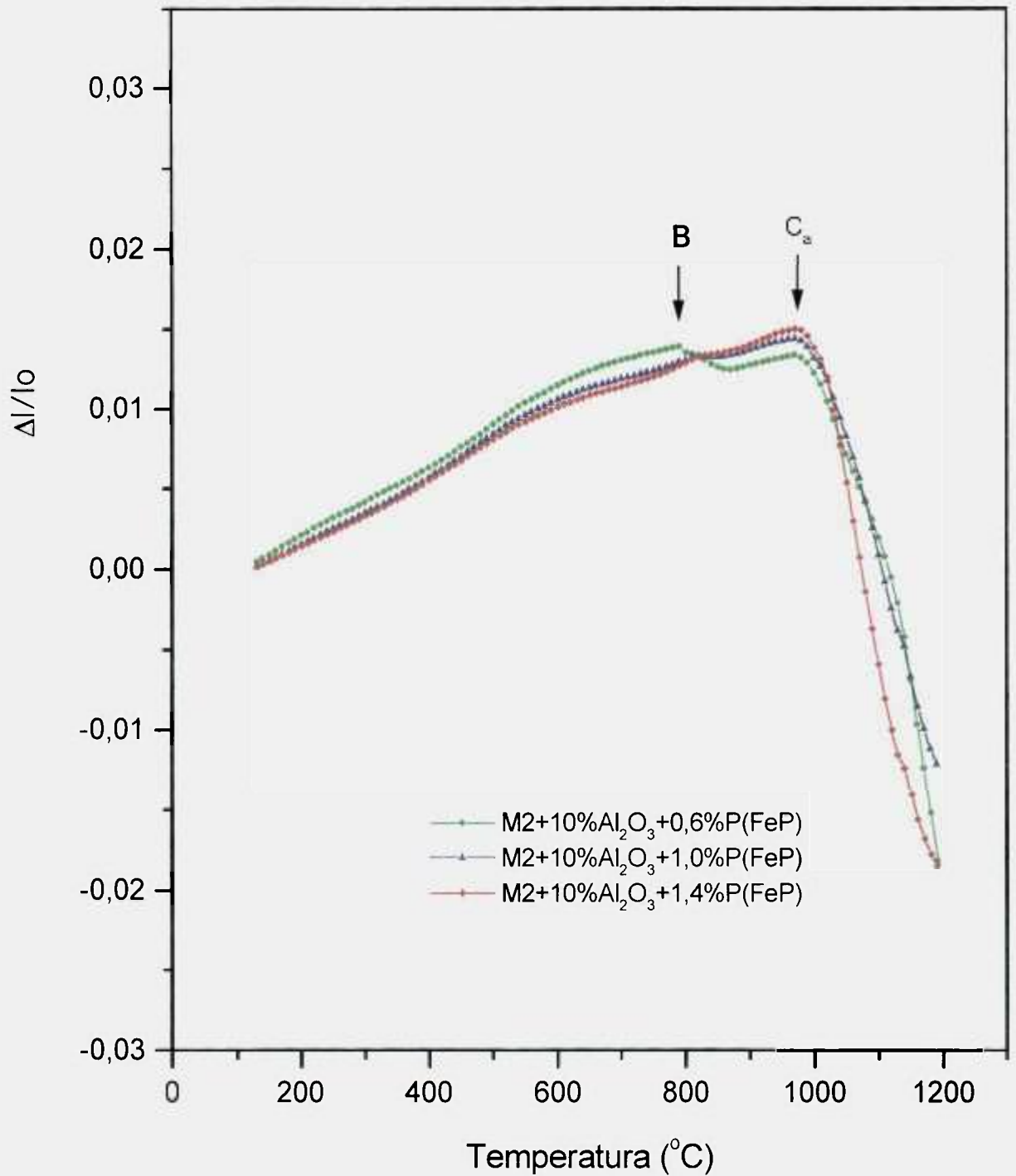


Figura 32 – Curvas dilatométricas dos sistemas M2/Fe-P/10%Al₂O₃ aquecidos até 1200°C em atmosfera de N₂-10%H₂ a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

IV.5.2 – SINTERIZAÇÃO EM FORNOS INDUSTRIAIS

Os experimentos de sinterização, efetuados para se analisar a influência da adição de alumina aos aços com portadores de fósforo, foram realizados em fornos industriais sob atmosfera de 25% H_2 -75% N_2 . Variou-se a temperatura de sinterização (1120°C e 1150°C) e o teor de alumina (0, 5, 10 e 15% em volume) para o aço M2 e para os sistemas M2/Cu-P e M2/Fe-P, estes últimos com teores de fósforo de 0,6, 1,0 e 1,4% em peso. Os resultados destes ensaios estão apresentados na Figura 33.

Observou-se uma grande influência da temperatura de sinterização e dos portadores de fósforo sobre a densidade final dos materiais com ou sem adição de alumina. Nota-se que:

- a densidade de todos os materiais sinterizados a 1150°C foi sempre superior à dos sinterizados a 1120°C. A explicação mais plausível para esta baixa densificação é que o forno da Brassinter não conseguiu atingir 1120°C durante o tempo de permanência das amostras na zona quente.
- há um acentuado aumento na densidade no M2 sem reforço de alumina sinterizado a 1150°C quando são adicionados os portadores de fósforo, conseguindo-se altos valores de densificação (~97% da densidade teórica);
- as amostras contendo 0,6%P têm uma densidade inferior ao valor médio obtido nos materiais com e sem adição de alumina, sinterizados à temperatura de 1120°C. Para a temperatura de 1150°C, a densidade dos materiais com 0,6%P só começa a diferir significativamente do valor médio para frações de alumina acima de 10%. No entanto, para os materiais que possuem 1,4% de fósforo, adicionado na forma de fosfeto de cobre, tem-se uma alta densidade final (~95%DT) tanto a 1120°C, quanto a 1150°C, principalmente para os teores de Al_2O_3 de 10 a 15%.
- o aumento do teor de alumina não implica em uma diminuição significativa do valor da densidade relativa para os compósitos com adição de até 10% de reforço (densidade igual ou superior a 95%DT), mas ocorre um pequeno decréscimo na densidade quando o teor de Al_2O_3 é de 15% em volume, principalmente para os materiais sinterizados a 1150°C.

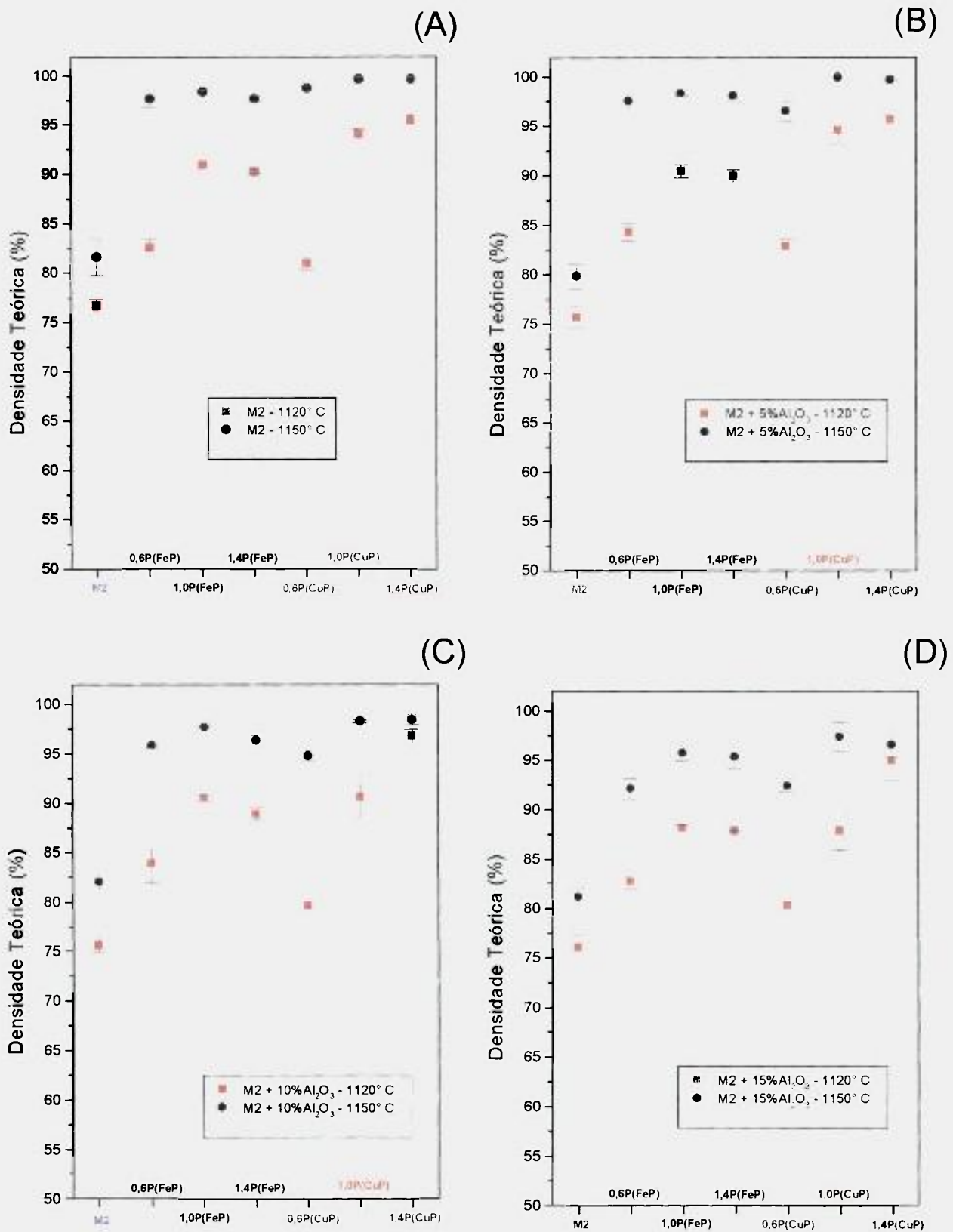


Figura 33 – Densidade em função do teor de alumina do compósito M2-xAl₂O₃. (A) x = 0%; (B) x = 5%; (C) x = 10% e (D) x = 15%, com e sem adição de portadores de fósforo, sinterização realizada em fornos industriais (atmosfera 25%H₂-75%N₂). Brassinter: 1120°C e Metalpó: 1150°C.

IV.5.3 – MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS

A alumina, por ter tamanho médio de partícula grosseiro, $70\mu\text{m}$, não é levada pelo líquido que se forma, mas sim envolta por este, conforme está apresentado nas micrografias das Figuras 34 e 35, o que mantém a homogeneidade de sua distribuição. Contudo, pelo fato de a alumina ser inerte e, principalmente, devido às suas grandes dimensões, estas partículas cerâmicas não impedem o crescimento de grão que se processa normalmente através do mecanismo de solução-reprecipitação.

A matriz do aço rápido com adição de portadores de fósforo não sofre alterações significativas, continuando a ser constituída de perlita e/ou ferrita, apresentando carbonetos M_6C coalescidos, que se localizam preferencialmente nos contornos de grão e ilhas de cobre, para teores de fósforo acima de 1% em peso, como ilustram as micrografias da Figura 35. Nota-se ainda que as partículas de reforço estão, na sua maioria, íntegras e coesas à matriz de aço rápido, mas aparecem uma grande quantidade de trincas na alumina que pode ou não ser preenchida pelo líquido formado na sinterização.

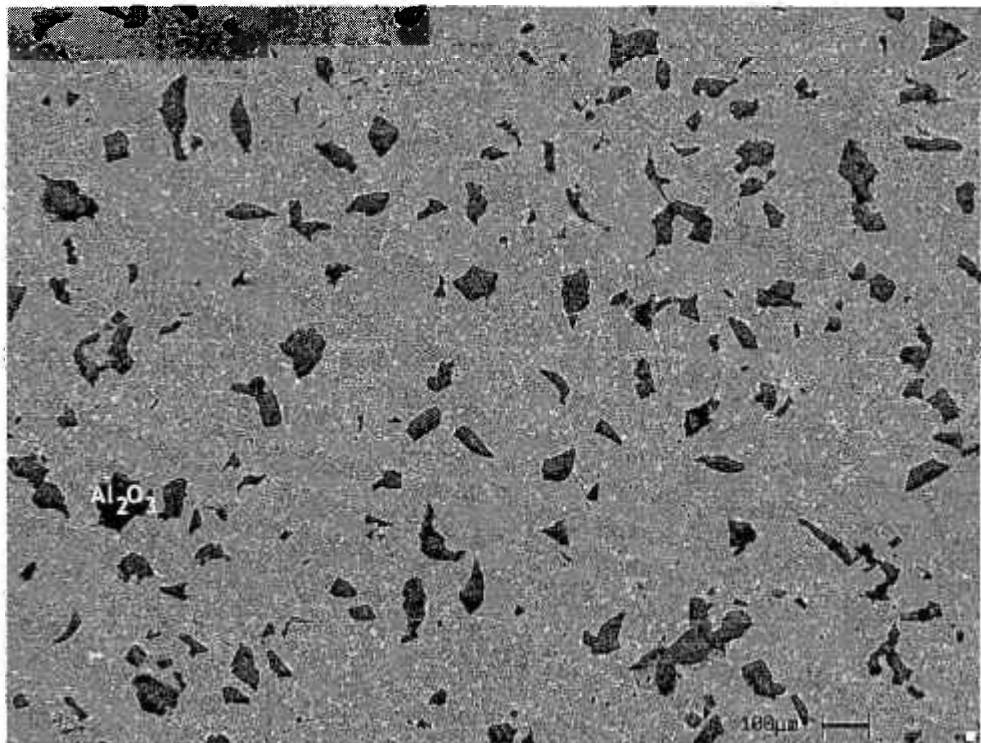


Figura 34 – Dispersão da alumina no compósito M2-10% Al_2O_3 -1,4%P(via Fe-P) processado por mistura simples e sinterizado a $1150^\circ\text{C}/40\text{min}/\text{H}_2\text{-N}_2$. Microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados), sem ataque.

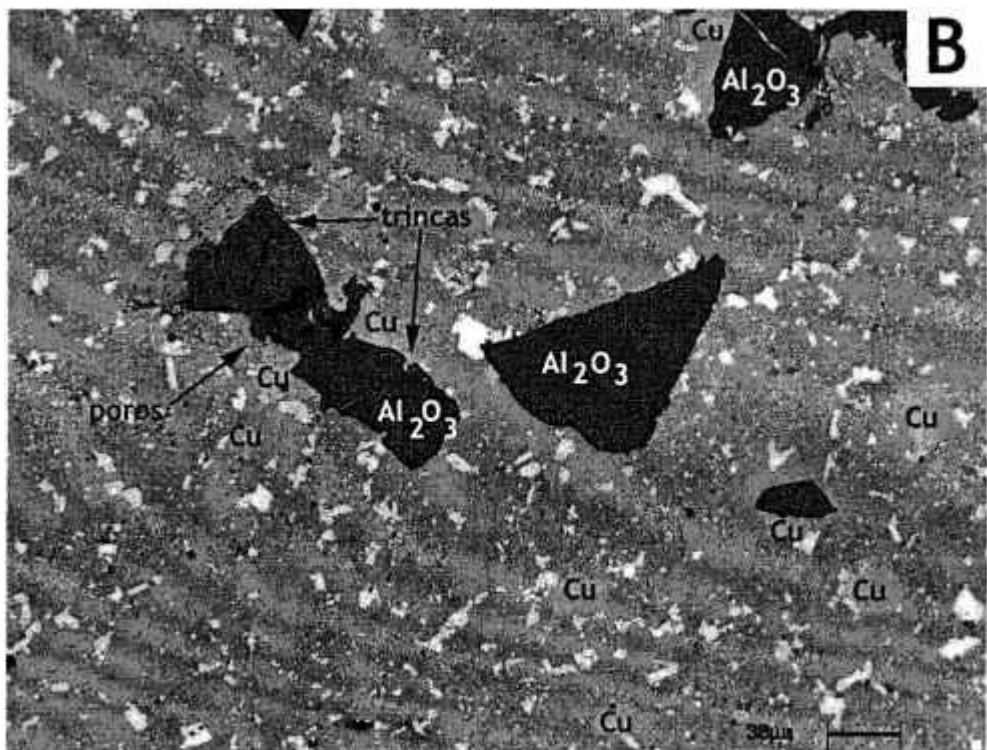
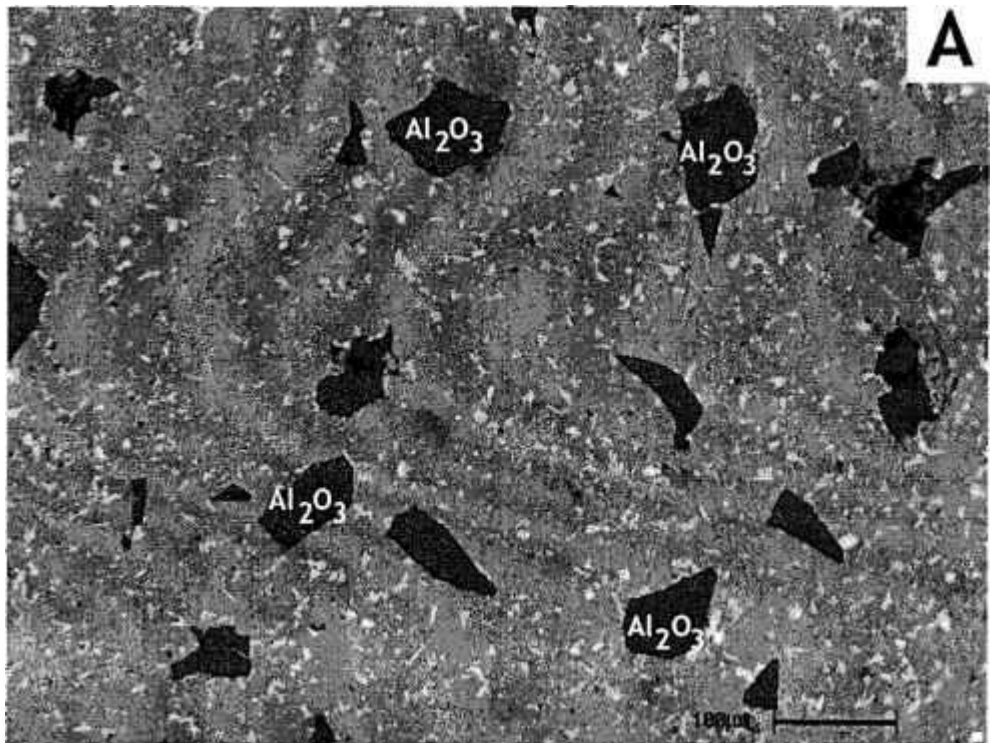


Figura 35 – Microestrutura dos compostos (A) M2-10%Al₂O₃-1,4%P (via Fe-P) e (B) M2-10%Al₂O₃-1,4%P (via Cu-P) processados por mistura simples e sinterizados a 1150°C/40min/H₂-N₂. Microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados), sem ataque.

Quando a adição de alumina no compósito é da ordem de 15%, formam-se aglomerados de alumina. Este fenômeno depende, dentre outros fatores, da fração volumétrica da fase cerâmica adicionada e da relação entre o tamanho do pó da matriz e o da fase de reforço [YOSHIMURA, 1994].

A fase líquida que se forma durante a sinterização não penetra no interior destes aglomerados de alumina, devido à baixa molhabilidade entre o líquido e esta fase cerâmica (ângulo de contato maior que 90° [THÜMMLER e GUTSFELD, 1990]), causando a diminuição da densidade final do compósito e o arrancamento de partículas de alumina, que estão soltas no interior destes aglomerados, conforme Figura 36.

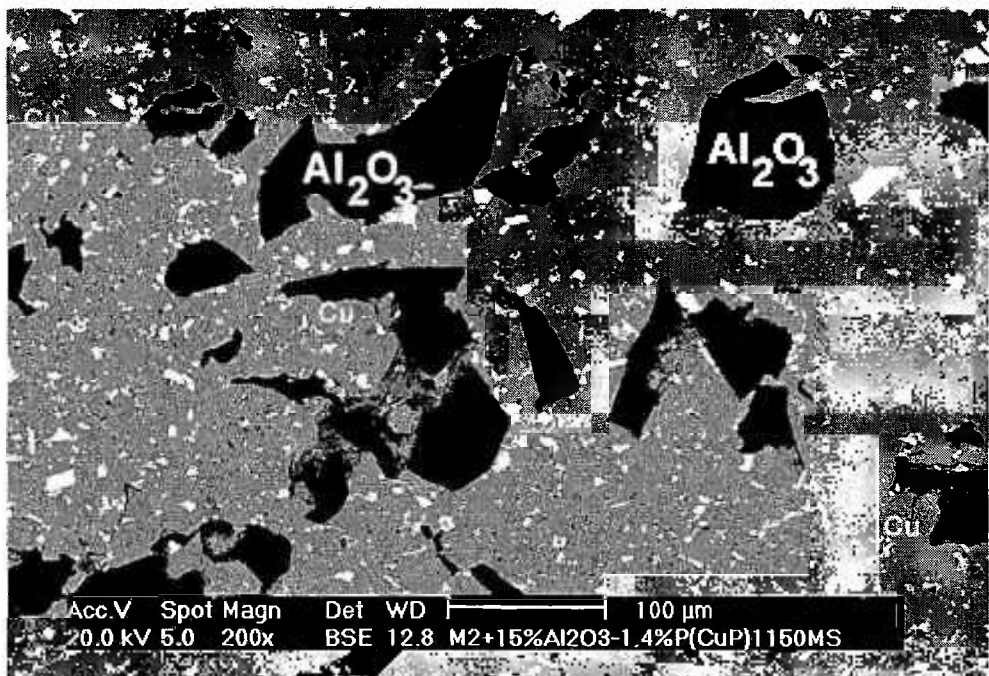


Figura 36 – Microestrutura do compósito M2-15%Al₂O₃-1,4%P (via Cu-P) processado por mistura simples e sinterizado a 1150°C/40min/H₂-N₂, evidenciando as ilhas de cobre que se localizam preferencialmente na interface com as partículas de alumina. Microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados), sem ataque.

V. – PARTE II: MATERIAIS PROCESSADOS EM MOINHO DE ALTA ENERGIA (PMAE) - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na segunda parte desta pesquisa, procurou-se estudar a possibilidade da utilização do processamento em moinho de alta energia (mechanical alloying) na produção de um compósito no qual a fase de reforço, no caso a alumina, tivesse seu tamanho de partícula diminuído e estivesse homogeneamente distribuída na matriz do aço rápido M2. Para tanto, analisou-se a influência desta técnica sobre as características dos pós, a sinterabilidade e a microestrutura final do aço rápido M2 e do compósito M2-10%Al₂O₃, este último, com e sem adição, de portadores de fósforo.

V.1 - MICROESTRUTURA DO M2 COM 0,25%C SINTERIZADO A 1250°C/1h/N₂-10%H₂

Obtiveram-se amostras com densidade final de 97%DT (densidade teórica), partindo-se de uma densidade a verde igual a 77%DT. Quanto à microestrutura, nota-se, pela análise das micrografias da Figura 37, que esta é composta por grãos martensíticos de tamanho médio igual a 30µm, delineados por um filme descontínuo de carboneto M₆C, com carbonetos MC globulares nos contornos e no interior dos grãos.

De acordo com Beltz [BELTZ et al., 1992], os aços rápidos convencionais possuem carbonetos entre 1 e 10µm e tamanho médio de grão entre 5 e 50µm. Todavia, de acordo com Martins [MARTINS et al., 1992] o tamanho médio de grão dos aços rápidos comerciais não deve ser superior a 16µm, para a obtenção de aços com boas propriedades mecânicas. Portanto, conforme o critério de Martins, o aço M2 produzido na condição de sinterização adotada como padrão está super-sinterizado.

A super-sinterização é comum na produção do aço M2 por sinterização na presença de fase líquida, e se deve ao estreito intervalo de sinterização característico deste aço rápido, cerca de 6°C [WRIGHT et al., 1995], que dificulta a obtenção de um material com a microestrutura dentro das especificações comerciais. Assim, para se conseguir uma microestrutura com menores tamanhos de grão e de carbonetos, pode-se selecionar as variáveis de processo de modo a

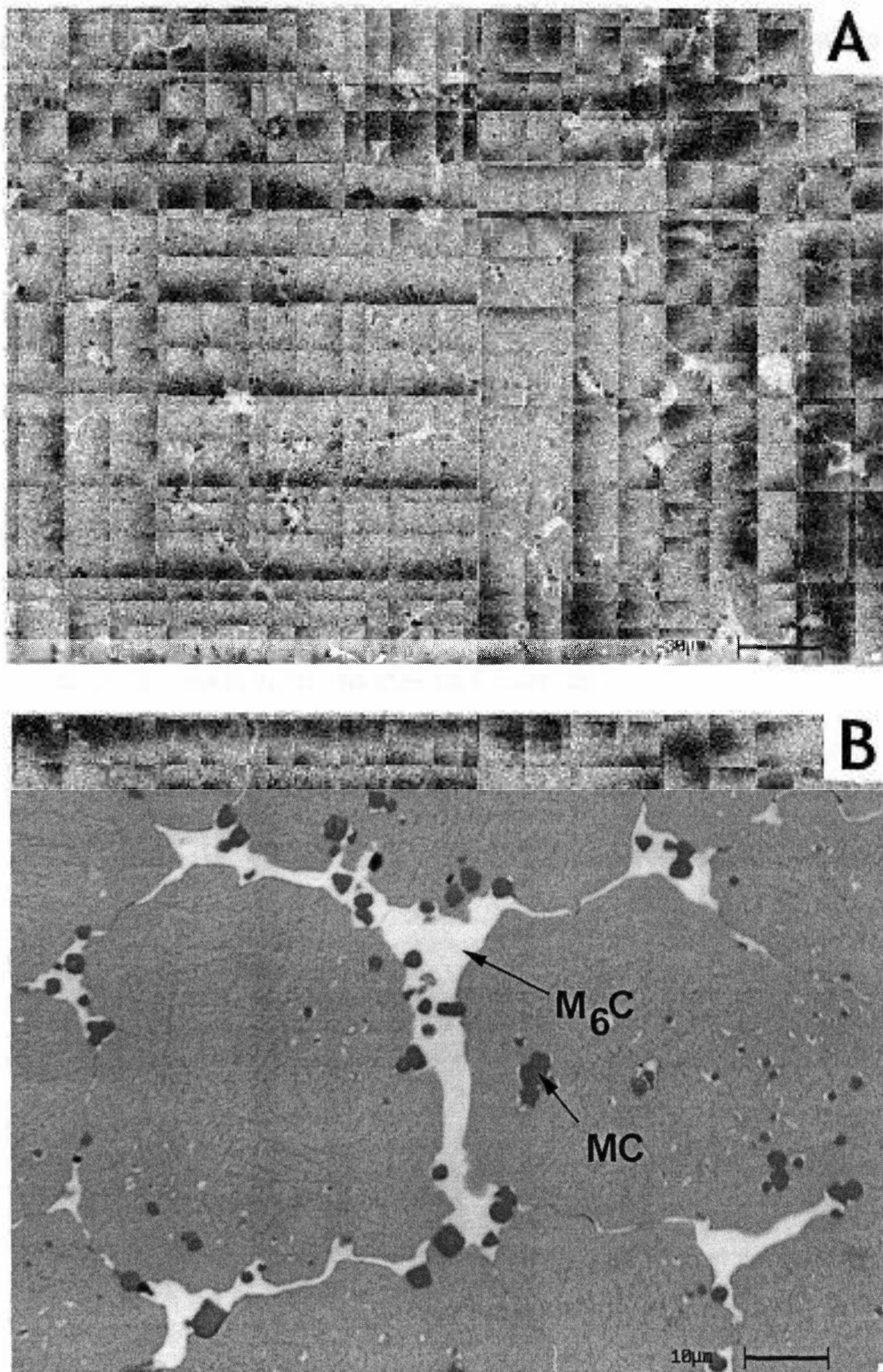


Figura 37 – (A) Microestrutura do aço rápido M2 com adição de 0,25% de carbono, sinterizado a 1250°C/1h/N₂-10%H₂. Microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados), ataque nital 5%. (B) aumento de uma região de (A).

diminuir a temperatura de patamar e/ou o tempo de sinterização, diminuir o teor de carbono inicial do pó [ARAÚJO, 1993] ou incluir patamares de desoxidação no ciclo de sinterização [POWDREX LIMITED, 1975; DAIN e FORD, 1977].

V.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PROCESSADOS EM MOINHO DE ALTA ENERGIA

V.2.1 – GRANULOMETRIA E MORFOLOGIA DOS PÓS

O PMAE do aço M2 e do compósito M2-10%Al₂O₃ foi realizado no moinho atritor com recipiente de moagem de polietileno de alta densidade, material com baixo coeficiente de atrito e resistente ao desgaste, de acordo com o procedimento descrito no item III.3. Durante o processamento, ocorreram modificações físicas nos pós, como a acentuada diminuição do tamanho das partículas do aço M2 e do compósito M2+10%Al₂O₃ apresentadas na Figura 38.

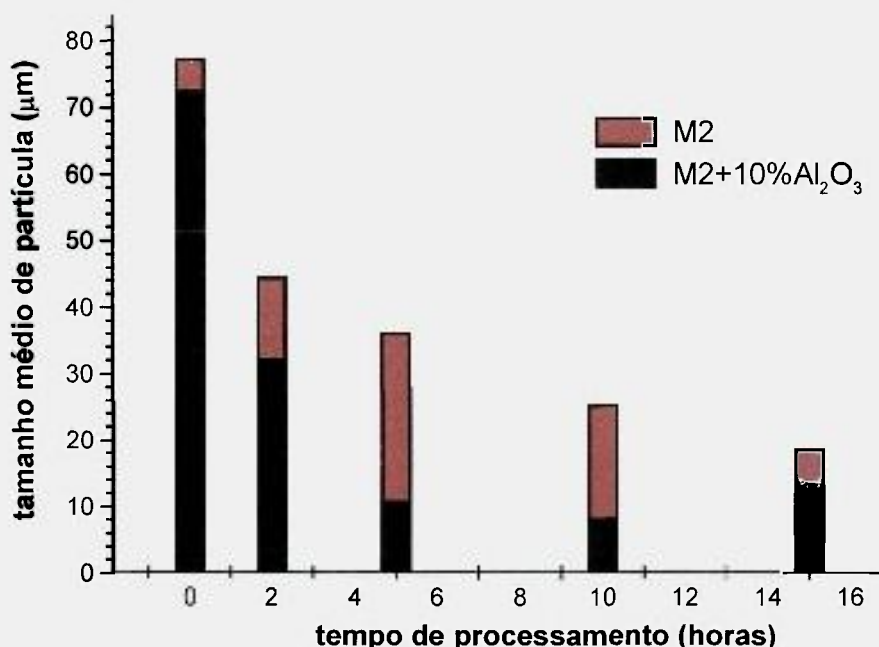


Figura 38 – Tamanho médio de partícula em função do tempo de processamento dos pós de M2 e do compósito M2+10%Al₂O₃. Condições: atmosfera de nitrogênio, rotação da haste 1400rpm, relação esfera/pó = 9:1, esfera de 7,5mm.

Deve-se ressaltar que a principal diferença entre os compósitos fabricados por mistura simples e aqueles processados em moinhos de alta energia é que os primeiros têm alumina de tamanho muito maior (70µm) e situada nos contornos de

partícula no aço, enquanto que nos últimos a alumina foi cominuída (tamanho médio inferior a $1\mu\text{m}$), estando distribuída no interior das partículas, mais especificamente nos contornos produzidos pela soldagem a frio das partículas metálicas, conforme Figura 39.

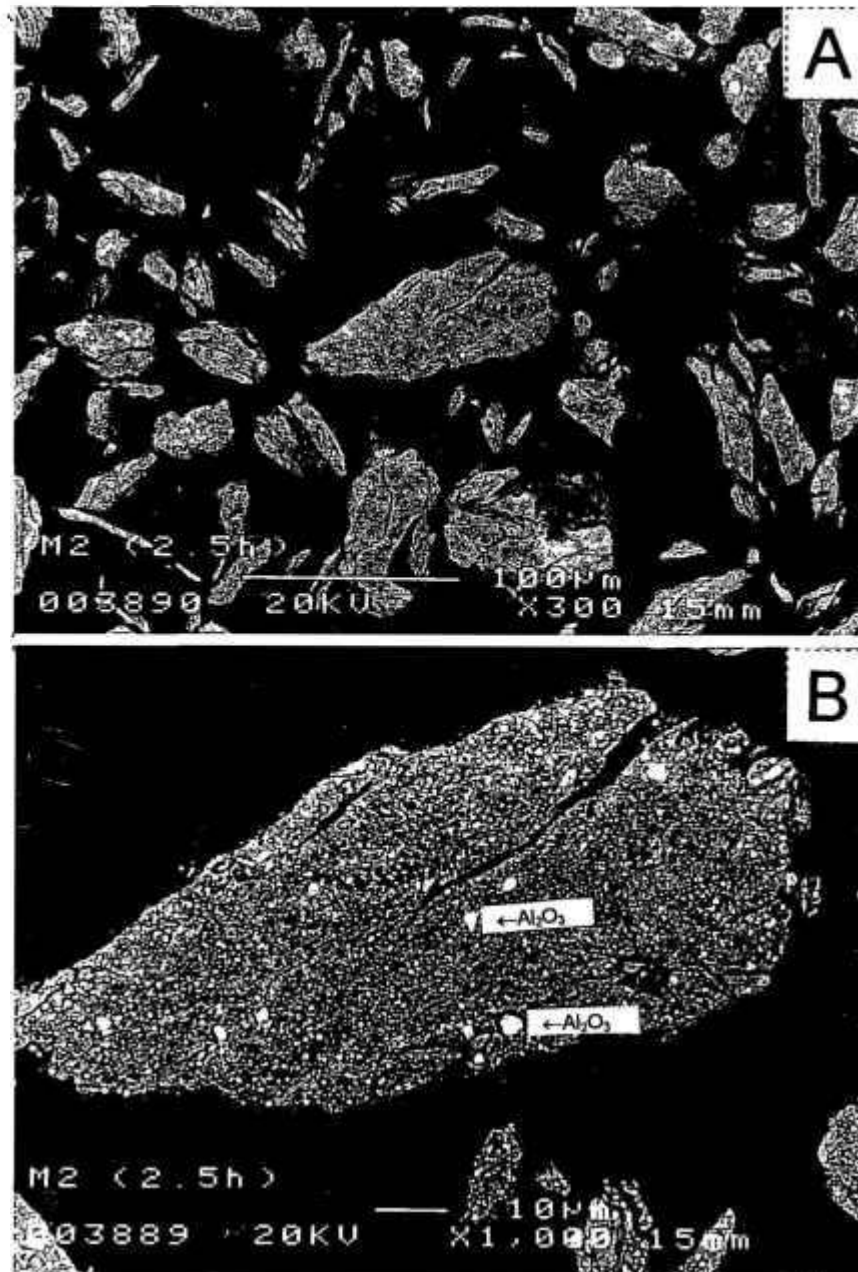


Figura 39 – (A) Morfologia das partículas do compósito M2+10%Al₂O₃ processado por 2,5 horas no moinho atritor, (B) dispersão da alumina no pó do compósito. MEV, imagem de elétrons secundários.

É provável que o polietileno proveniente do recipiente de moagem possa agir como agente controlador de processo, da mesma forma que os lubrificantes orgânicos, como o ácido esteárico, agem nas ligas à base de alumínio [CAIRNS et

al., 1975], diminuindo a soldagem a frio entre as partículas metálicas e, por conseguinte, acarretando um menor tamanho médio das partículas do compósito.

Além disso, as partículas cerâmicas adicionadas a metais também agem como um agente modificador da relação entre soldagem e fratura, diminuindo o tamanho médio das partículas, como por exemplo no sistema Al-SiC [ARAÚJO et al., 1999]. Este mesmo fenômeno também ocorre no aço M2 com adição de alumina, como apresentado na Figura 38, proporcionando uma melhora no comportamento do material na compactação, pois torna a forma das partículas mais arredondada com o aumento do tempo de processamento, inclusive formando alguns aglomerados, como ilustrado na Figura 40.

A Figura 41 apresenta o padrão de difratograma de aço M2 para vários tempos de processamento e pode-se notar que, com o aumento do tempo, muitos dos picos de menor intensidade referentes aos carbonetos M_6C não são mais evidentes e os picos característicos da matriz ferrítica se tornam mais largos, devido à diminuição do tamanho de partícula e elevada dureza decorrentes da alta densidade de discordâncias deste material. O alargamento desses picos de difração de raios-X é muito maior que o observado em outros processos que promovem intensa deformação do material, como a extrusão e trefilação [KIMURA e TAKAKI, 1995].

A utilização da técnica de PMAE cumpriu seu objetivo, pois a alumina ficou homogeneamente dispersa no interior partículas de aço rápido, da mesma forma que nos pós compósitos produzidos por Benjamin e Thümmler (veja itens II.5.2 e II.5.3).

V.2.2 – COMPACTABILIDADE

Os pós de M2 processados em moinho atritor por 5, 10 e 15h não são diretamente compactáveis. No entanto, com a adição de 2% de estearato de zinco a estes pós, obtiveram-se compactados com uma densidade a verde em torno de 63% DT, com grande quantidade de marcas de delaminação e baixa resistência, o que dificultou o seu manuseio.

Na compactação dos pós do compósito M2-10%Al₂O₃ processados em moinho atritor, não houve a necessidade de se adicionar estearato de zinco, pois a forma arredondada do pó foi responsável por uma resistência suficiente para a

manipulação das amostras, apesar da baixa densidade a verde, em torno de 61% da densidade teórica, e de haver algumas marcas de delaminação.

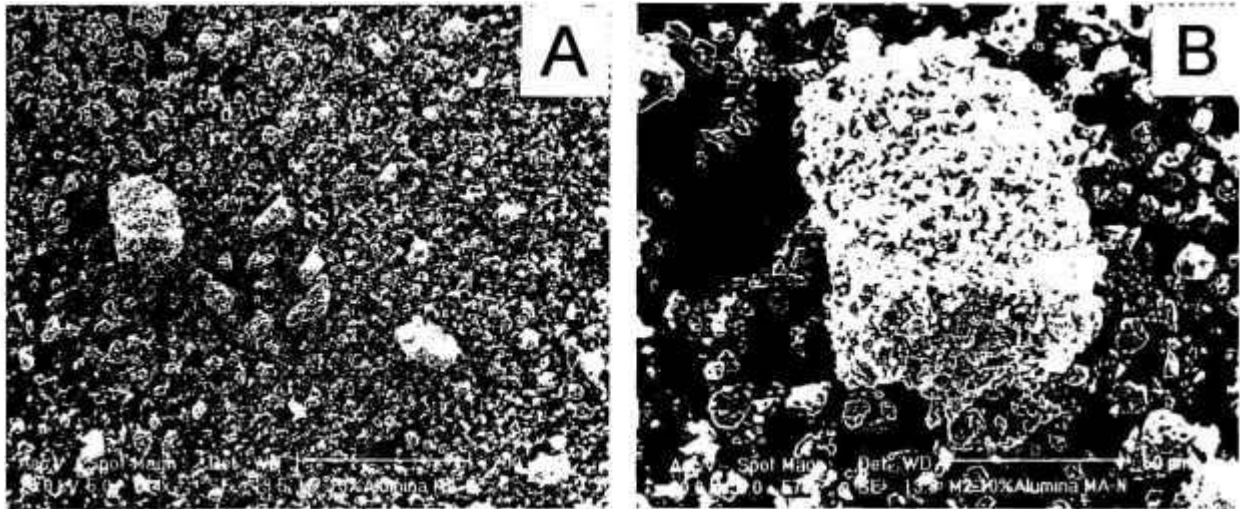


Figura 40 – Morfologia das partículas do compósito M2+10% Al₂O₃ processado por 15h no moinho atritor.

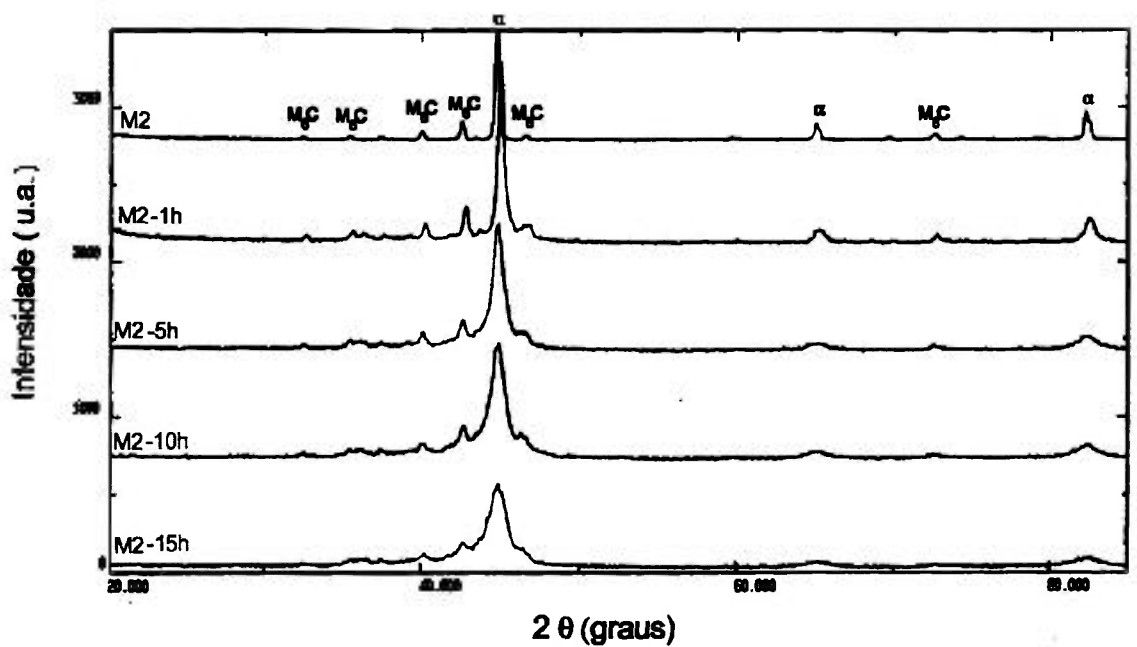


Figura 41 – Difractogramas do aço rápido como recebido e processado por 1, 5, 10 e 15 horas no moinho atritor.

V.2.3 – CONTAMINAÇÃO DOS PÓS OBTIDOS POR PMAE

Um importante efeito decorrente do PMAE é a contaminação do pó por elementos presentes no recipiente, na atmosfera e no meio de moagem, além do próprio manuseio [RADLINSKI et al., 1991].

A composição química das ligas provenientes do PMAE, produzidas nas condições descritas no item III.3, foi alterada pela ação de dois fenômenos que ocorreram durante o processamento: a absorção de oxigênio, proveniente da atmosfera (não se conseguiu uma vedação total do sistema devido à alta rotação da haste), e a contaminação pelo polietileno liberado pelo recipiente de moagem. Assim, como será apresentado mais adiante nos dados da Tabela XI, os pós produzidos no moinho atritor possuem como características altos teores de carbono (2,5 a 3%) e oxigênio (0,42 a 0,55%).

V.2.4 – ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS MATERIAIS OBTIDOS DIRETAMENTE POR PMAE

Durante a etapa de sinterização, uma parte do polietileno, que se desprende do recipiente de moagem durante o processamento, transforma-se em carbono e uma porcentagem significativa deste elemento é absorvida ao incorporar-se ao aço.

A microestrutura dos materiais obtidos diretamente do moinho atritor e sinterizados a 1250°C/1h/N₂-10%H₂ foi considerada insatisfatória. O alto teor de carbono¹ contido, cerca de 2 a 3% em peso, tanto no aço M2, como no compósito M2-10%Al₂O₃, provocou a fusão ou o esboroamento das amostras devido à formação de uma quantidade excessiva de fase líquida, para quaisquer dos tempos de processamento utilizados.

A microestrutura resultante é composta, no caso do M2, de grãos grosseiros (35µm) delineados por filmes de carbonetos tipo M₆C, Figuras 42(A) e 42(B). No compósito, os grãos também são grandes (30µm), sem nenhum tipo de precipitado

¹ Um aspecto interessante no sistema M2 com alto carbono produzido por PMAE, é a possibilidade deste material ser sinterizado a temperaturas da ordem de 1150°C, obtendo-se materiais com densidades próximas à teórica. Este fato, foi observado por Panelli [PANELLI, 1999] em sua dissertação, na sinterização do aço M2 com o teor de carbono da ordem de 2%, valor este bem acima do encontrado na literatura.

em seu interior e delineados por carbonetos, principalmente o M_6C coalescido, em conjunto com partículas de alumina que se segregaram na região intergranular, Figuras 42(C) e 42(D). Em ambos os materiais, M2 e $M2+10\%Al_2O_3$, observou-se a presença de perlita fina nos contornos de alguns grãos e poros grandes e pequenos distribuídos pela amostra.

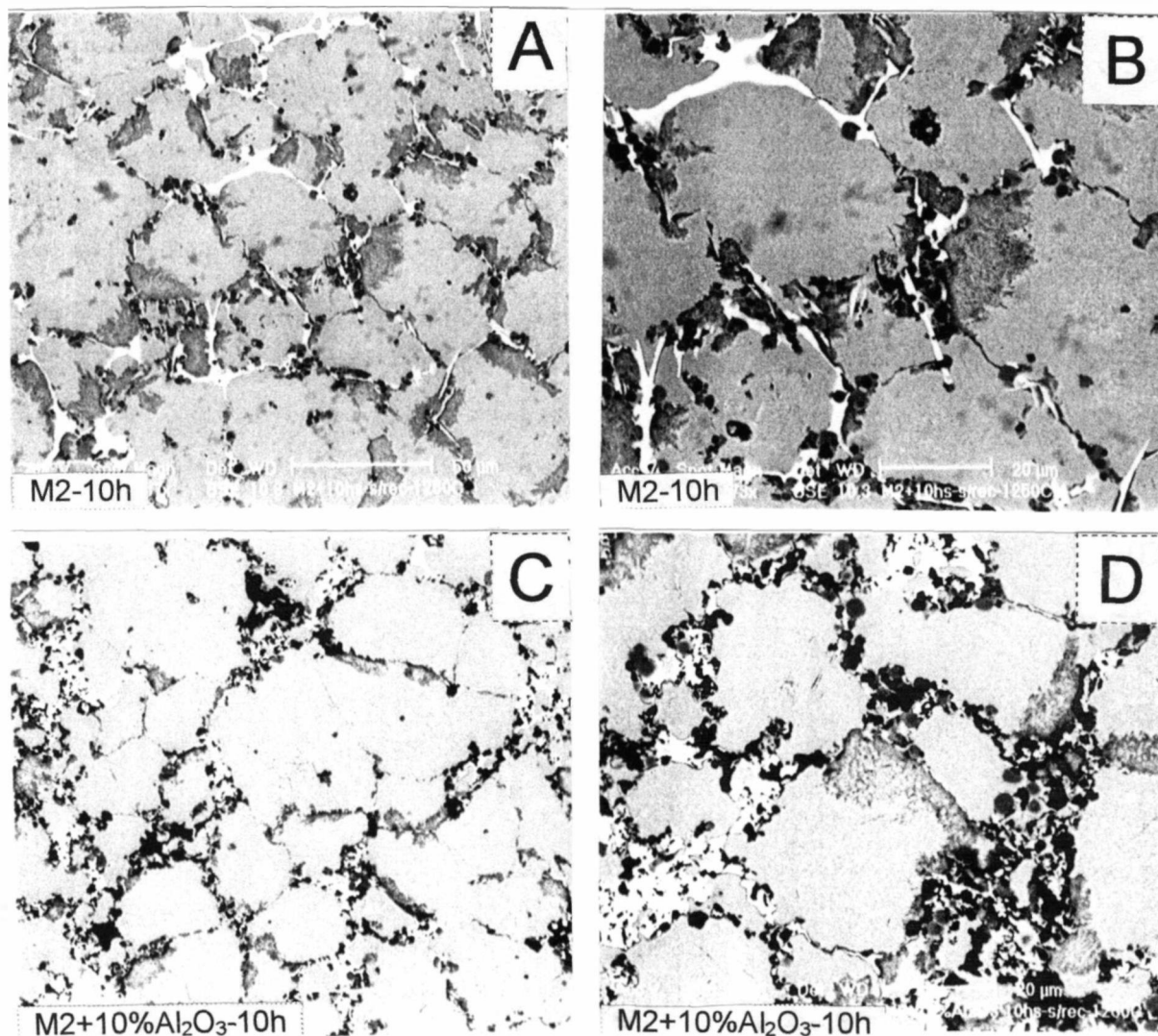


Figura 42 – Microestrutura do aço M2 e do composto $M2-10\%Al_2O_3$ processados por 10h e sinterizados a $1250^{\circ}C/1h/N_2-10\%H_2$. MEV, imagem de elétrons retroespalhados.

A experiência mostra que na sinterização do aço rápido M2, a formação de uma determinada quantidade de líquido depende do ajuste do binômio temperatura de sinterização - teor de carbono final da liga, de modo que o sistema se situe no campo líquido+austenita+carbonetos ($L+\gamma+C$), esquematizado no diagrama pseudobinário da Figura 43 [FISCHMEISTER et al., 1989]. A elevação

da temperatura de sinterização e/ou o aumento do teor de carbono atuam no sistema de modo a aumentar a quantidade de líquido presente.

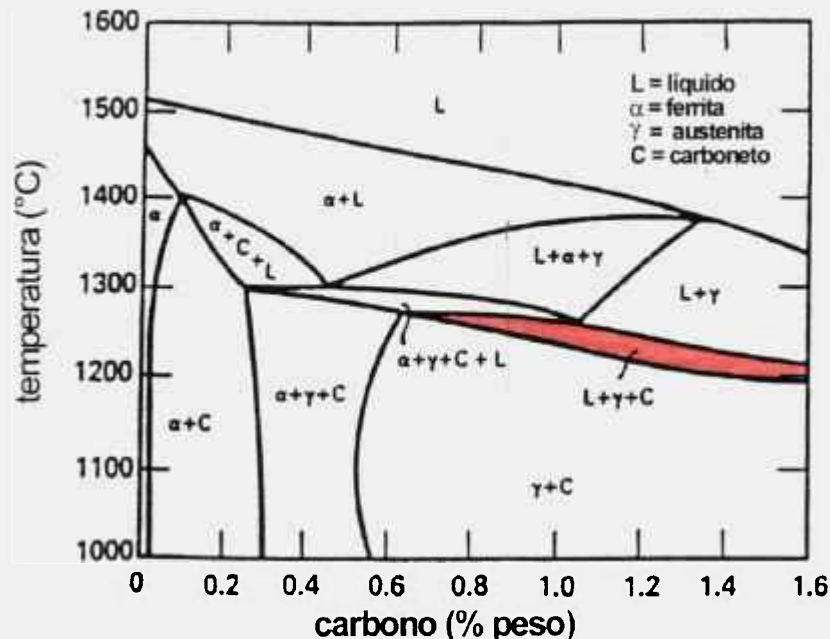


Figura 43 – Diagrama pseudobinário do aço M2, evidenciando o campo (L+γ+C) [FISCHMEISTER et al., 1989]

O carbono age especificamente na diminuição das temperaturas das reações, especialmente da temperatura solidus: a adição de 1% de carbono causa a redução de 111°C na temperatura solidus do aço M2 [HOYLE, 1988].

V.3 – CONDICIONAMENTO DO PÓ PRODUZIDO POR PMAE

De maneira geral, os pós processados em moinhos de alta energia são normalmente finos e extremamente encruados, o que dificulta a sua consolidação por compactação a frio [KIMURA e TAKAKI, 1995], sendo comum a utilização de técnicas especiais de conformação como extrusão, prensagem isostática a quente, processo CERACON ou mesmo moldagem por injeção [BENJAMIN, 1970; BENJAMIN e SCHELLENG, 1981; KIM et al., 1992, BELTZ et al., 1992].

O condicionamento dos pós obtidos por PMAE, através do tratamento térmico de recozimento em atmosfera redutora, aumenta a compactabilidade desses pós pela diminuição do nível de encruamento do material, fazendo com

que seja possível a utilização da rota de compactação a frio seguida de sinterização [ROSSKAMP et al., 1996, KÖHLER et al., 1990; THÜMMLER e GUTSFELD, 1990; GUTSFELD 1991].

V.3.1 - TRATAMENTO TÉRMICO DE RECOZIMENTO

O recozimento de pós metálicos altamente encruados leva à formação de novos grãos, livres de deformação. Este processo pode ser dividido em quatro estágios: recuperação, recristalização primária, crescimento de grão e recristalização secundária. A recuperação é acompanhada pelo alívio local de deformação e diminuição da densidade de discordâncias. Na recristalização ocorre nucleação e crescimento de novos contornos, seguido de crescimento de grão [KIMURA e TAKAKI, 1995].

Na Figura 44, tem-se a ilustração da mudança da microestrutura de pós altamente encruados submetidos ao PMAE e ao tratamento de recozimento. Os pós processados em moinho de alta energia formam, em um primeiro estágio, uma subestrutura ultra-refinada de células de discordâncias, devido ao aumento da deformação local causada pelos impactos sucessivos com o meio de moagem. No decorrer do processamento, estas células de discordâncias podem transformar-se em subgrãos e, quando as células de discordâncias e os subgrãos alcançam um tamanho crítico (cerca de 20nm para pó de ferro puro), inicia-se o processo de formação de novos grãos (policristalização), através de escorregamento dos contornos. Finalmente, há a saturação da deformação local, o tamanho de grão é reduzido gradualmente até um valor limite (3,4 nm para o ferro), completando-se a policristalização do material ao se utilizar a energia absorvida pelo pó durante o processamento em moinho atritor.

Quando um pó processado em moinho de alta energia é recozido, as mudanças na microestrutura dependem do seu grau de encruamento. No caso de o pó ter uma microestrutura inicial formada por células de discordâncias, o recozimento promove a recuperação acompanhada por alívio local de deformação. Não há mudanças de dureza e tamanho de grão neste estágio, mas a maioria das células de discordância se transformam em subgrãos. No segundo estágio, a recristalização prossegue pela formação e rápido crescimento de grãos novos, o que causa um drástico amolecimento do material.

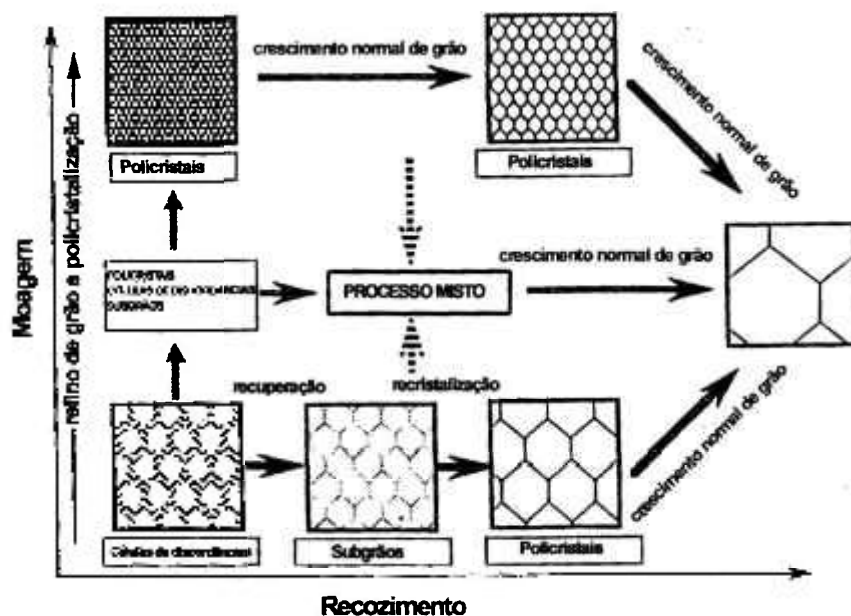


Figura 44 – Mudanças microestruturais em pós metálicos durante o processamento em moedores de alta energia e no recozimento dos pós obtidos por PMAE [KIMURA e TAKAKI, 1995].

Normalmente, as condições de PMAE produzem pós que têm uma estrutura mista, composta de células de discordâncias, subgrãos e policristais, mas o aumento da temperatura de recozimento faz surgir novos grãos recristalizados.

V.3.2 – DEFINIÇÃO DO CICLO DE RECOZIMENTO

O recozimento, sob atmosfera de hidrogênio comercial por 1h, do pó obtido por PMAE representa uma alternativa para se aumentar a compactabilidade e diminuir os teores de carbono e oxigênio destes materiais.

A temperatura de recozimento tem seu limite superior definido pela pré-sinterização do pó e seu limite inferior dado pelo teor final de carbono no pó. No caso em estudo, os pós foram recozidos a 800 e 950°C sob hidrogênio.

Pela análise de carbono dos pós recozidos, veja Tabela XI, verificou-se que aqueles, cuja temperatura de recozimento foi de 800°C, possuíam teores deste

elemento muito elevados: 1,71% em peso para o M2 e 1,64% para o compósito M2+10% Al₂O₃. No entanto, os recozidos a 950°C apresentaram níveis de carbono e oxigênio compatíveis com os valores máximos encontrados na literatura para o processamento de aços rápidos: 1,4%C [WRIGHT et al., 1999] e 0,53%O [PISCHANG e BIRTH, 1994].

Na Figura 45, estão apresentadas as microestruturas das pastilhas do compósito M2+10% Al₂O₃ produzidas com pós processados por 10h, recozidos a 800°C, Fig. 45(A), e a 950°C, Fig. 45(B), ambas sinterizadas a 1250°C/1h/H₂-N₂. Nota-se que a amostra recozida a 800°C possui grãos grosseiros e os carbonetos e a alumina se encontram segregados, delineando os contornos de grão. Por outro lado, na amostra recozida a 950°C, a alumina e os carbonetos estão homogeneamente dispersos na matriz, mas há uma grande quantidade de pequenas porosidades em toda a amostra.

O ciclo de recozimento dos pós produzidos por PMAE foi padronizado em 950°C/1h/H₂, haja vista a obtenção de pós facilmente desagregáveis, com uma boa resistência a verde do compactado, além de teores de carbono e oxigênio, em conformidade com os dados da literatura.

Tabela XI - Análise química de carbono, oxigênio e nitrogênio do aço M2+0,25%C e M2 processado em moinho atritor por 5, 10 e 15h, com e sem recozimento, sinterizados a 1250°C/1h/N₂-10%H₂. rec = recozido.

Amostra	Carbono (%)	Oxigênio (ppm)	Nitrogênio (ppm)
M2	0,99	1057, 1103, 1070	148, 172, 140
M2-5h s/rec	2,67	4200, 4320, 4410	491, 492, 478
M2-10h s/rec	2,51	5520, 4890, 4950	525, 483, 442
M2-15h s/rec	2,99	5000, 4900, 4900	422, 391, 499
M2-10h rec 800°C	1,71	4980, 5100, 4810	330, 323, 356
M2+10% Al ₂ O ₃ 10h rec 800°C	1,64	-	-
M2-5h rec 950°C	1,06	3681, 3750, 3806	197, 187, 203
M2-10h rec 950°C	0,91	5330, 5011, 5037	226, 222, 230
M2-15h rec 950°C	1,34	3367, 3154, 2767	140, 99, 144
M2+10% Al ₂ O ₃ 10h rec 950°C	0,87	-	-

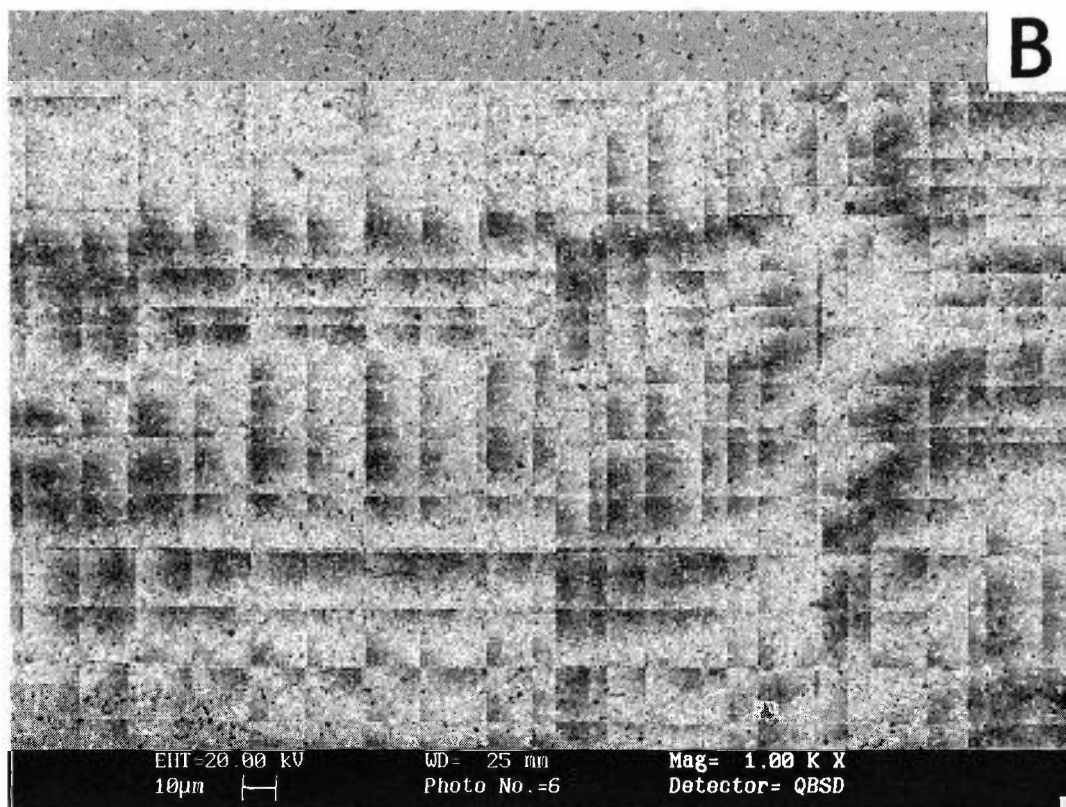
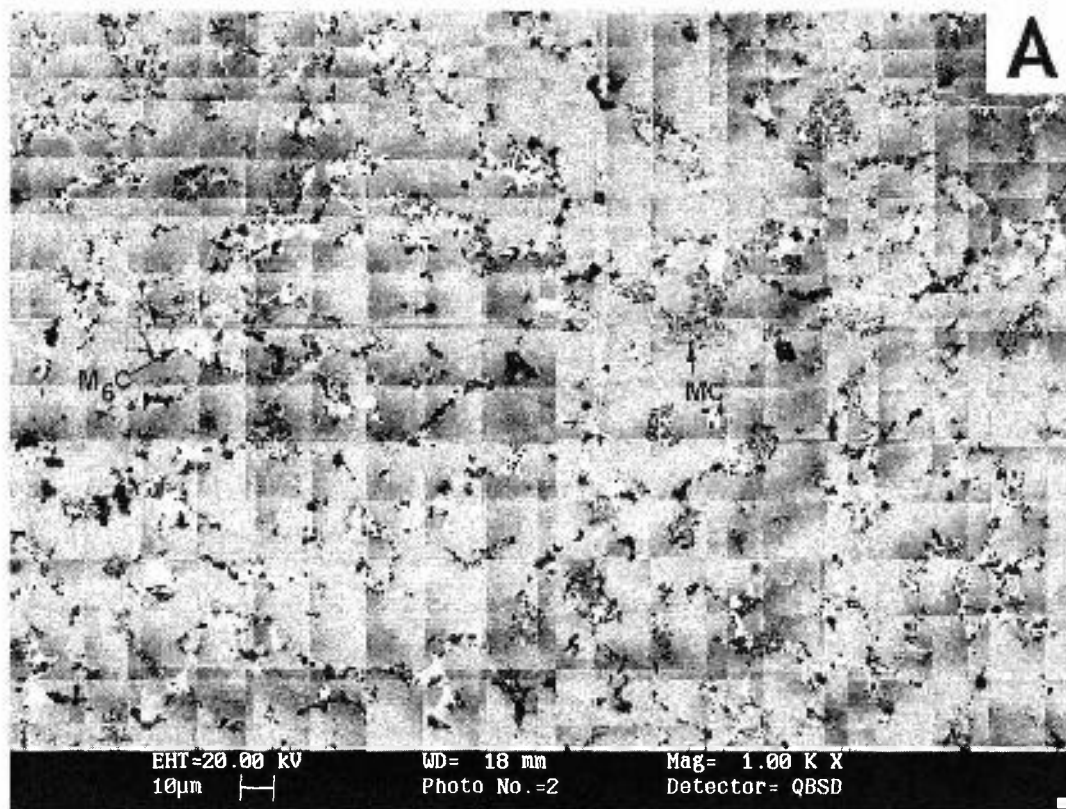


Figura 45 – Microestrutura das pastilhas do compósito M2-10%Al₂O₃ processado por 10h no moinho atritor e recozido sob atmosfera de hidrogênio a: (A) 800°C e (B) 950°C. Microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados), sem ataque.

V.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PROCESSADOS EM MOINHO DE ALTA ENERGIA E SUBMETIDOS AO TRATAMENTO DE RECOZIMENTO

V.4.1 – ANÁLISE DO AÇO M2 OBTIDO POR PMAE E RECOZIDO

As curvas dilatométricas do material padrão e dos aços processados em moinho atritor, e, posteriormente, recozidos a 950°C, estão apresentadas na Figura 46. Observa-se uma diminuição da temperatura onde inicia-se a contração acentuada, entre 1000 e 1060°C, em relação ao aço M2 como recebido, em que uma suave contração se inicia a aproximadamente 1120°C e se torna mais acentuada a 1200°C. Nota-se que a temperatura de início da contração é diretamente proporcional ao tempo de processamento, e a velocidade de contração é maior para tempos de processamento crescentes.

Esta menor temperatura para ocorrência da contração acentuada pode ser atribuída à maior sinterabilidade dos pós com granulometria mais fina, que é consequência do maior número de contatos entre as partículas e do maior potencial termodinâmico para a sinterização [TÜMMLER e OBERACKER, 1993].

A forma encontrada para a confirmação do efeito do tamanho de partícula na antecipação da temperatura de contração acentuada, foi através do estudo do sistema Fe-0,6%P-0,9%C, já que não é comum a produção de pós de aço rápido por atomização com tamanho médio de partícula inferior a 50µm.

Apesar de a sinterização do sistema Fe-0,6%P-0,9%C não ser supersolidus, como será discutido no item V.5, nota-se a grande influência do tamanho de partícula do pó de ferro na sinterização no estado sólido, através dos dados de dilatometria das amostras de pó de ferro carbonila (4,74µm) e pó de ferro comum (97µm) apresentados na Figura 47. A contração na amostra de ferro carbonila ocorre a partir de 720°C, temperatura em que não há a formação de nenhuma fase líquida neste sistema, enquanto que na amostra de ferro comum esta contração começa a partir de 1250°C.

Portanto, pode-se concluir que o menor tamanho de partícula dos pós de aço M2 processados em moinho atritor ativa os mecanismos de sinterização no estado sólido. A hipótese de formação de fases líquidas às temperaturas onde ocorre a contração é descartada, pois o teor de carbono presente nas ligas

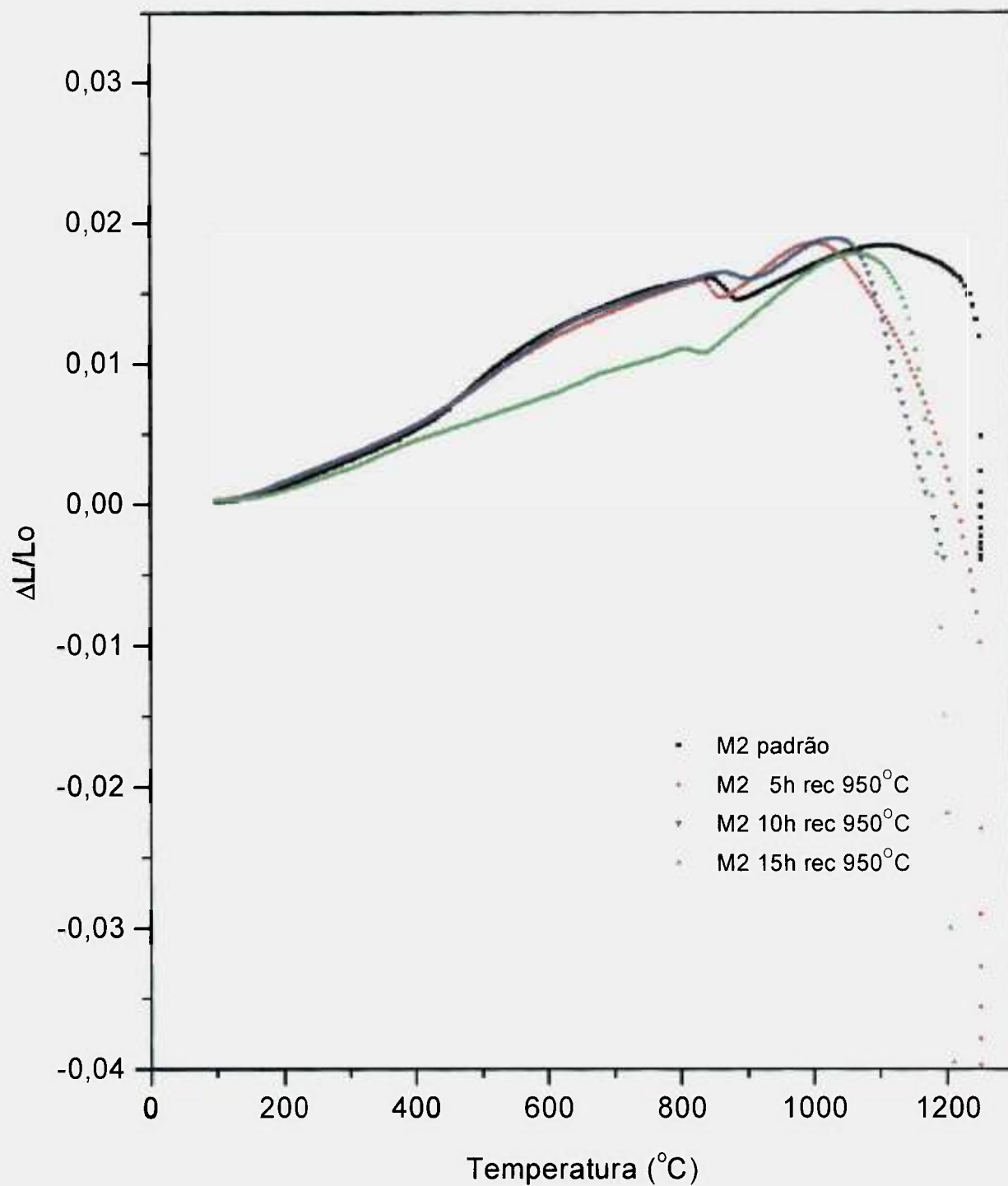


Figura 46 – Dilatometrias do aço rápido M2 como recebido e após processamento no moinho atritor por 5, 10 e 15h e recozido a 950°C/1h/H₂. O ensaio foi realizado sob atmosfera de N₂-10%H₂.

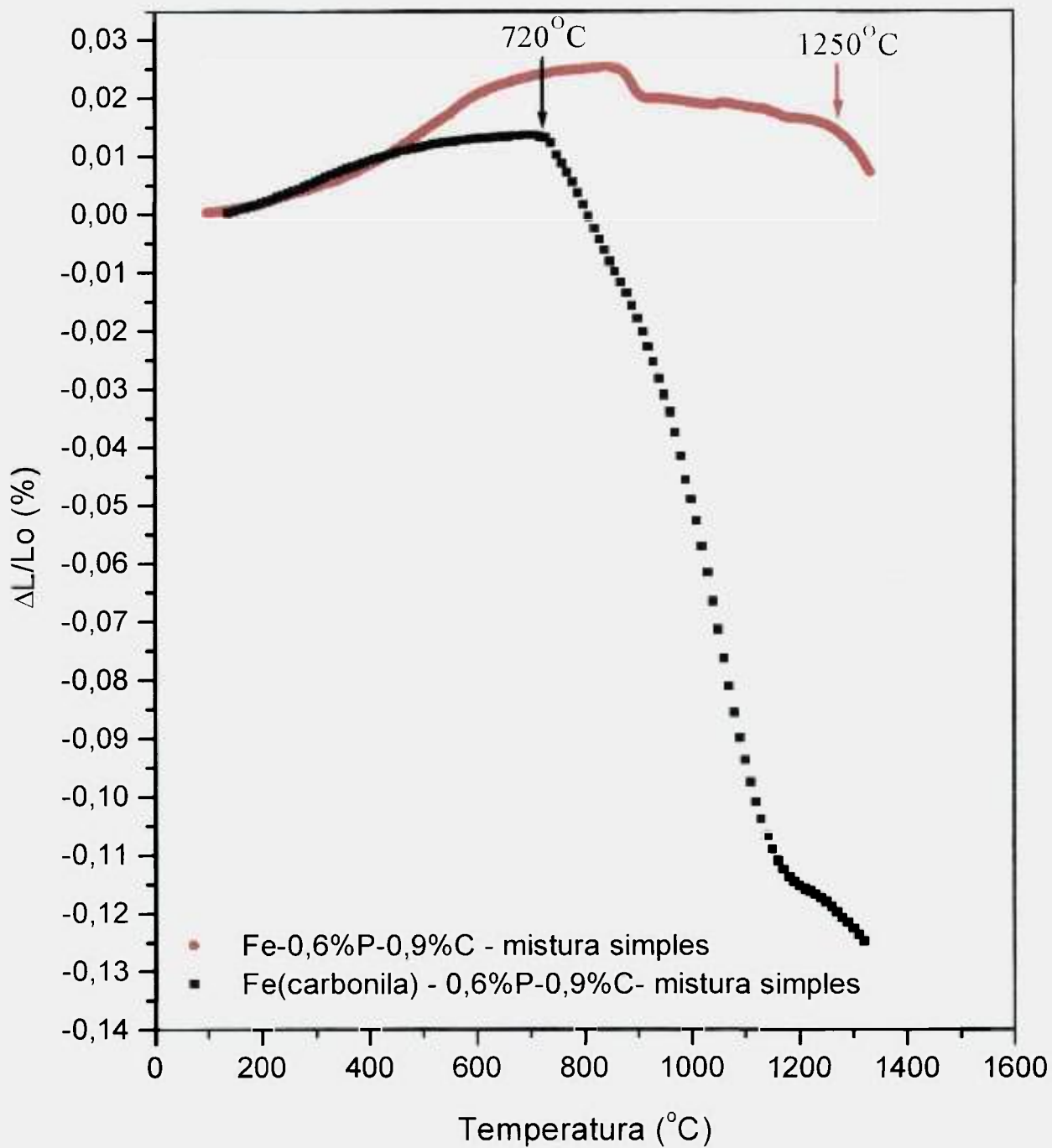


Figura 47 – Dilatometrias da matriz Fe-0,6%P-0,9%C com pó de ferro da Belgo Brasileira e ferro carbonila, ambos processados por mistura simples.

recozidas é relativamente baixo, inclusive o M2 processado por 10h possui um percentagem de carbono menor que o aço rápido como recebido.

Pelos dados apresentados na Tabela XII e através da análise metalográfica das amostras, figura 48, nota-se que as amostras de M2 processadas por mechanical alloying por 5 e 10h e recozidas a 950°C tiveram uma densificação superior a 96% da densidade teórica. No entanto, a amostra de 5h apresentou tamanho médio de grão igual a 40 μ m e filmes de carbonetos M₆C nos contornos, ao passo que, na amostra de 10h, obteve-se um tamanho de grão de 15 μ m, com carbonetos M₆C angulares e MC arredondados, tanto no interior dos grãos, como nos contornos.

Tabela XII - Resultados de densidade, teor de carbono e análise microestrutural do aço M2 e do compósito M2-10%Al₂O₃ processados em moinho atritor, com e sem recozimento, sinterizados a 1250°C/1h/N₂-10%H₂. (%DT: percentagem da densidade teórica).

Amostra	Densidade a verde (g/cm ³) e %DT	Densidade do sinterizado (g/cm ³) e %DT	Teor de carbono no pó (%)	Observações Metalográficas
M2 padrão	6,42±0,7 (77±1,5)	8,09±0,08 (97±1)	0,99	grãos martensíticos grandes com carbonetos M ₆ C delineando os contornos de grão, pouca porosidade, sendo esta arredondada.
M2-5h rec H ₂ - 950°C	6,0±0,1 (72±1)	8,06±0,10 (97±1)	1,06	baixo nível de porosidade, grãos grandes, carbonetos eutéticos M ₆ C em praticamente todos os contornos de grão, matriz martensítica
M2-10h rec H ₂ 950°C	5,9±0,1 (71±1)	7,96±0,07 (96±1)	0,91	porosidades grandes arredondadas, tamanho de grão pequeno, M ₆ C nos contornos e dentro dos grãos.
M2-15h rec H ₂ -950°C	5,8±0,1 (70±1)	6,78±0,25 (82±3)	1,34	A amostra está inteiramente cheia de bolhas. Grãos grandes com carbonetos nos contornos.
M2-10% Al ₂ O ₃ 5h rec H ₂ 950°C	5,6±0,1 (69±1)	7,36±0,13 (91±1,6)	0,98	porosidades grandes dispersas, muita porosidade pequena, grãos grandes com partículas nos contornos (alumina associada ao carboneto M ₆ C contornos).
M2-10% Al ₂ O ₃ 10h rec H ₂ -950°C	5,5±0,1 (68±1)	6,90±0,10 (86±1)	0,87	porosidades grandes, principalmente na borda e pequenas no centro, grão fino com aspecto granular e muita porosidade pequena.
M2-10% Al ₂ O ₃ 15h rec H ₂ -950°C	5,5±0,1 (68±1)	7,04±0,17 (87±2)	1,28	alta quantidade de porosidades grandes, porosidades pequenas bem distribuídas, grãos grandes com partículas nos contornos (alumina associada ao M ₆ C)

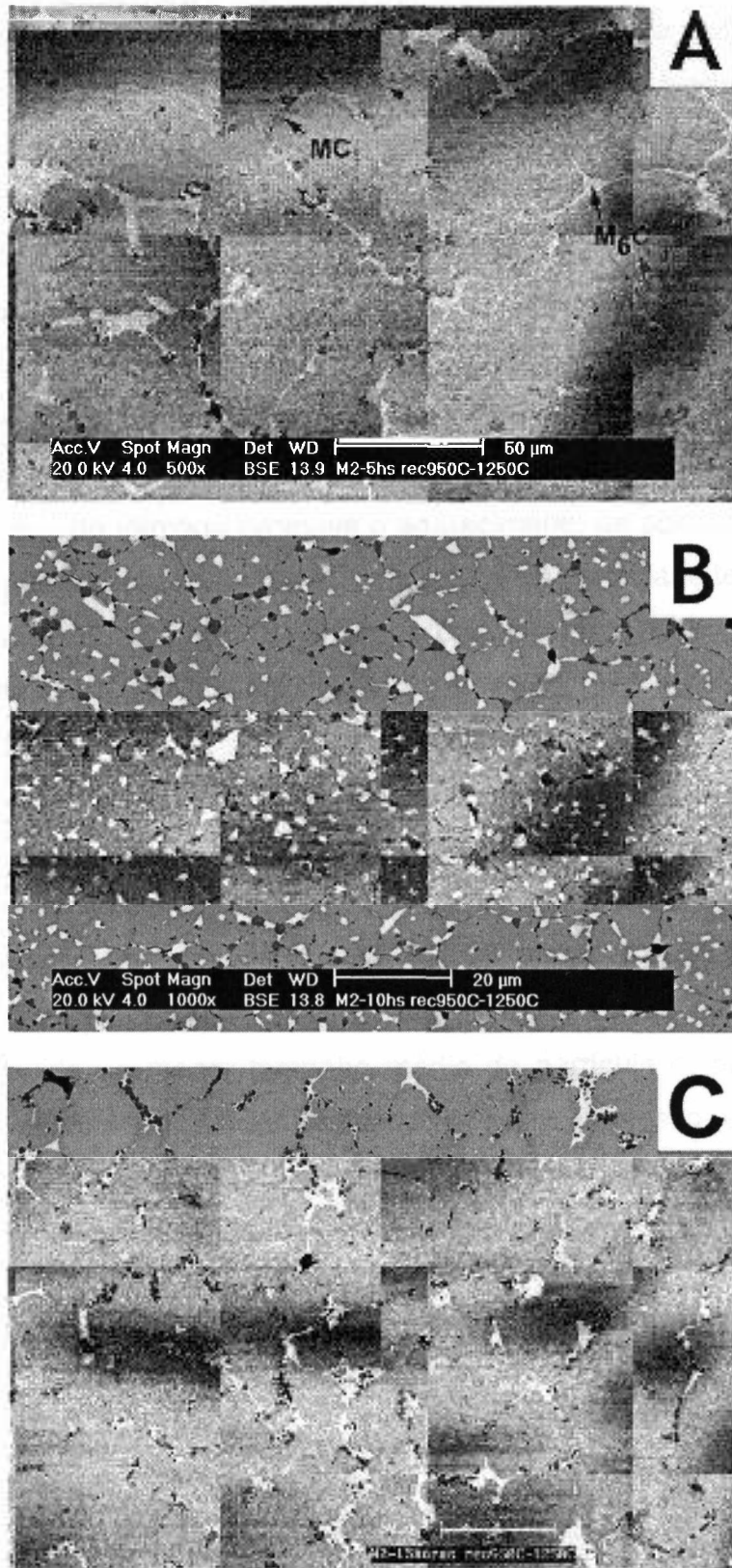


Figura 48 – Aço M2 processado por (A) 5h, (B) 10h, (C) 15h, sinterizados a 1250°C/1h/N₂-10%H₂. Microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados), ataque nital 5%.

A amostra processada por 15h apresentou uma grande quantidade de bolhas macroscópicas no seu interior, provavelmente devido à evolução de gases durante a sinterização, o que levou a um decréscimo acentuado da densidade final do corpo de prova. A microestrutura desta amostra é composta de grãos grandes ($43\mu\text{m}$) com carbonetos coalescidos delineando seus contornos.

O teor de carbono é a variável mais importante na sinterização. Se o teor de carbono do pó recozido estiver entre 1,0 e 1,1% em peso, tem-se densidade final em torno de 96% da densidade teórica, apesar de o tamanho de grão ser relativamente grande, e os carbonetos formarem filmes para 1,1%C.

Contudo, para teores de carbono mais altos, em torno de 1,34%, a grande quantidade de líquido formada promove o aparecimento de porosidades por toda a amostra, e sua densidade final atinge apenas 82% da densidade teórica.

A utilização do ciclo de sinterização com patamar de desoxidação, como indicado nas patentes de Dain [POWDREX LIMITED, 1975; DAIN e FORD, 1977] provoca uma pequena diminuição da porcentagem de carbono da liga, pela reação com o oxigênio presente no pó e na atmosfera de sinterização, o que é suficiente para que haja o refinamento microestrutural devido à diminuição da quantidade de líquido presente no sistema, para uma dada temperatura de sinterização.

O mecanismo de sinterização do aço M2 após o PMAE continua sendo supersolidus, havendo uma alteração da taxa de densificação no estágio inicial da sinterização devido ao menor tamanho médio de partícula e, possivelmente, ao maior grau de encruamento do pó produzido por este processo, em relação ao pó comercial. A microestrutura final permanece altamente dependente da quantidade de fase líquida formada no sistema, que por sua vez é função do teor de carbono.

V.4.2 – ANÁLISE DO COMPÓSITO $\text{M2}+10\%\text{Al}_2\text{O}_3$ OBTIDO POR PMAE E RECOZIDO

A dilatométrica do compactado obtido a partir do pó de $\text{M2}-10\%\text{Al}_2\text{O}_3$ recozido a 950°C e processado por 15h, está apresentada na Figura 49. Nota-se que o início da contração ocorreu a uma temperatura próxima àquela do sistema M2-15h, mas a velocidade de contração foi menor no caso do compósito. A causa desta antecipação da temperatura de início de contração é a redução do tamanho de partícula do material.

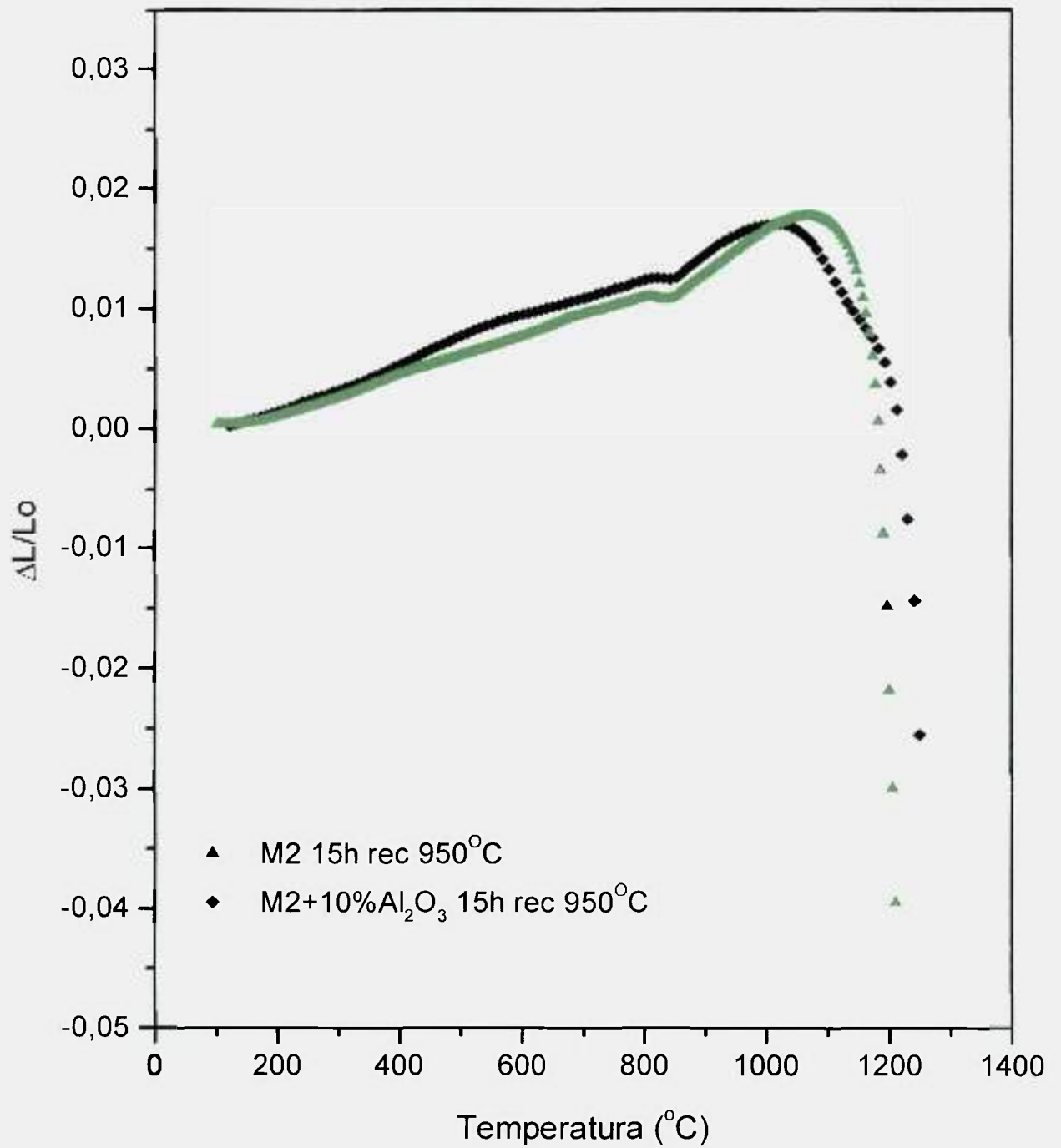


Figura 49 – Dilatometrias do aço rápido M2 e do composto M2+10%Al₂O₃, processados no moinho atritor por 15h e recozidos a 950°C/1h/H₂. O ensaio foi realizado sob atmosfera de N₂-10%H₂.

As amostras do compósito M2-10%Al₂O₃, recozido a 950°C e sinterizado a 1250°C, apresentaram uma queda acentuada na densificação independente do tempo de processamento (Tabela XII) e, portanto, as microestruturas apresentaram um alto nível de porosidade. Para tempos de processamentos de 5 e 15h, houve a formação de grãos delineados por carbonetos M₆C e alumina. Os tamanhos médios de grão encontrados foram de 23µm e 26µm, para 5 e 15h, respectivamente. Verificou-se, novamente, a ocorrência de grãos finos no compósito processado por 10h, e melhor distribuição da alumina na matriz, conforme apresentado na Figura 50.

Para explicar a evolução microestrutural do compósito M2-10% Al₂O₃ foi escolhido o material processado por 15h no moinho de alta energia e recozido a 950°C. Foram realizadas sinterizações a 1100, 1150, 1200 e 1250°C. As microestruturas resultantes destes ensaios estão apresentadas nas Figuras 51 a 53. As densidades a verde e após sinterização estão mostradas na Tabela XIII.

Nas micrografias, pode-se verificar o aumento gradativo do tamanho de grão e a perda da homogeneidade da distribuição da alumina e carbonetos na matriz, com o aumento da temperatura de sinterização.

À temperatura de sinterização de 1100°C, Figura 51(A), é possível observar a presença dos contornos de partícula na microestrutura. Este fato, aliado à baixa densidade, é característico de produtos em que o mecanismo de sinterização predominante é a difusão no estado sólido.

Tabela XIII - Resultados de densidade do compósito M2-10%Al₂O₃ obtido por PMAE após 15h, recozido a 950°C/1h/H₂ e sinterizado por 1h em atmosfera de N₂-10%H₂ a 1100, 1150, 1200 e 1250°C. (%DT: porcentagem da densidade teórica).

Temperatura de sinterização M2+10%Al ₂ O ₃ 15h Recozimento: H ₂ – 950°C	Densidade a verde (g/cm ³) e (%DT)	Densidade do sinterizado (g/cm ³) e (%DT)
1100°C	5,5±0,1 (68±1)	5,62±0,18 (70±1)
1150°C	5,5±0,1 (68±1)	5,98±0,12 (74±1)
1200°C	5,5±0,1 (68±1)	7,00±0,16 (87±1)
1250°C	5,5±0,1 (68±1)	7,04±0,17 (87±1)

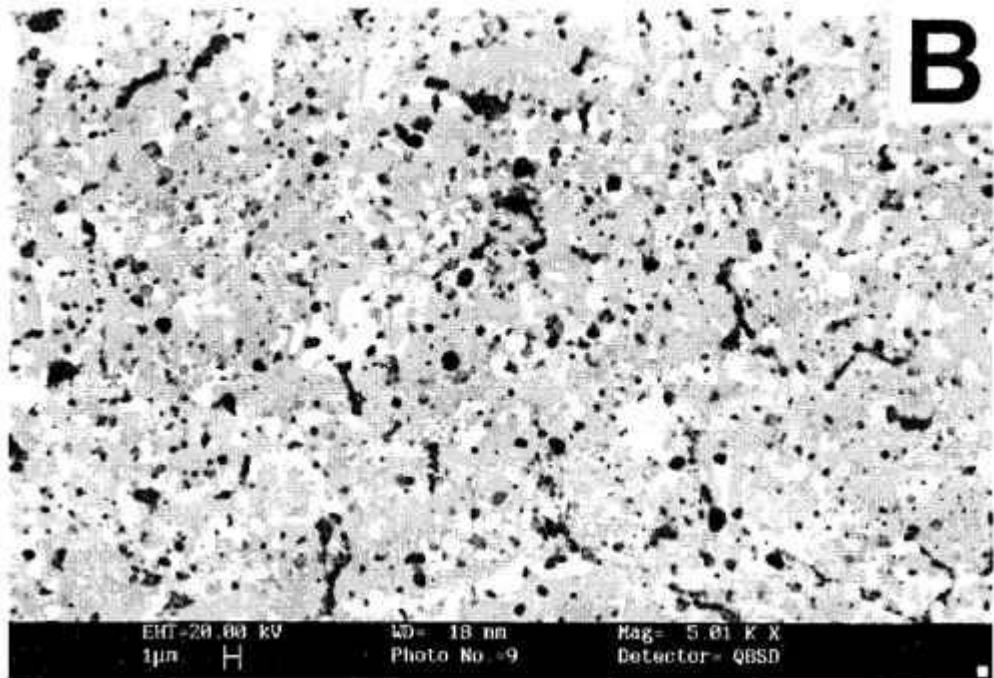
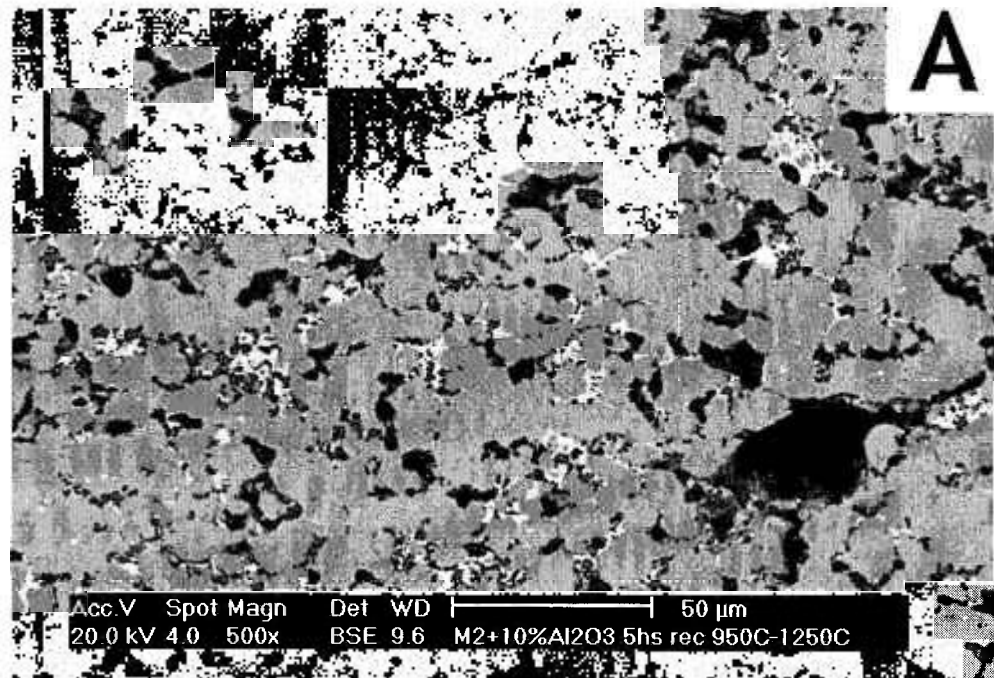


Figura 50 – Compósitos M2+10%Al₂O₃ processado no moinho atritor por: (A) 5h e (B) 10h, recozidos a 950°C e sinterizados a 1250°C/1h/ N₂-10%H₂. Microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados), sem ataque.

A amostra sinterizada a 1150°C apresenta, conforme Figura 51(B), carbonetos M_6C , tamanho médio pouco superior ao do material sinterizado a 1100°C, e alumina dispersa na matriz, mas ainda é possível a visualização dos contornos das partículas.

Observa-se que com a elevação da temperatura para 1200°C, Figura 52, ocorreram o coalescimento mais acentuado dos carbonetos e a aglomeração da alumina, ambos passando a delinear os contornos de grão. O tamanho médio de grão passa a ser aproximadamente 5 μm .

A 1250°C, Figura 53, ocorre um crescimento acentuado do tamanho de grão e os contornos exibem uma estrutura mista de carbonetos coalescidos e aglomerados de alumina. O tamanho médio de grão é 21 μm .

Deve-se ressaltar que a densidade do compósito $M2+10\%Al_2O_3$ processado por 15h e recozido manteve-se praticamente constante em 87% da densidade teórica, a partir de 1200°C. A 1200°C, também se inicia o delineamento dos grãos pelos carbonetos e alumina. Isto significa que o líquido formado a esta temperatura (no interior dos grãos) foi capaz de carregar a alumina para os contornos de grãos. Na amostra sinterizada a 1250°C, a quantidade de líquido formado foi maior e a microestrutura caracteriza-se por aglomerados de carbonetos e alumina nos contornos de grão grosseiros. Portanto, não se conseguiu manter a distribuição original da alumina no pó, nem atingir altas densidades.

Estes dados estão coerentes com aqueles apresentados no trabalho de Kim [KIM et al., 1992], que confirmam a impossibilidade de se obter densidades relativas acima de 91% para o compósito M2 com 2% em volume de alumina ($\phi = 3,83\mu m$), processado em moinho atritor por 42h, recozido sob vácuo a 1050°C/1h e sinterizado a vácuo entre 1200 e 1280°C por 30 minutos.

V.4.3 – A INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE PORTADORES DE FÓSFORO POR MISTURA SIMPLES AO COMPÓSITO $M2-10\%Al_2O_3$ PROCESSADO POR 15 HORAS NO MOINHO ATRITOR E RECOZIDO A 950°C.

Nos compósitos $M2-Al_2O_3$ com adição de alumina, com tamanho médio de partícula (ϕ) igual a 70 μm , e portadores de fósforo, produzidos por mistura simples

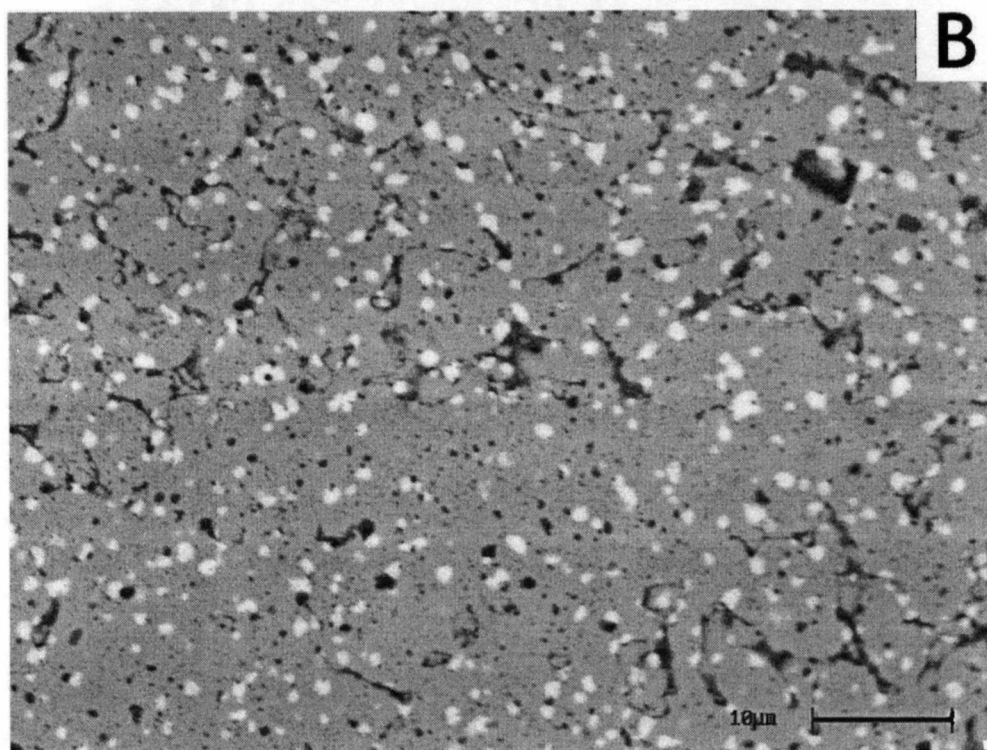
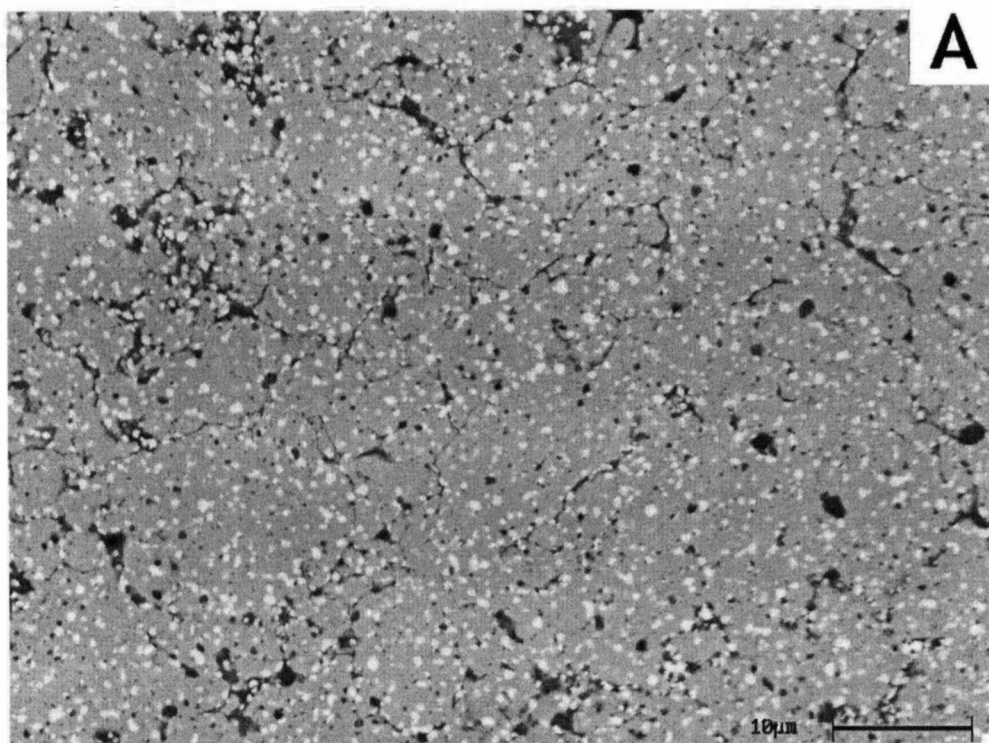


Figura 51 – Microestrutura do compósito M2+10%Al₂O₃ processado por 15h no moinho atritor, recozido por 1h sob H₂ a 950°C e sinterizado sob atmosfera de N₂-10%H₂ a: (A) 1100°C e (B) 1150°C. Microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários), sem ataque.

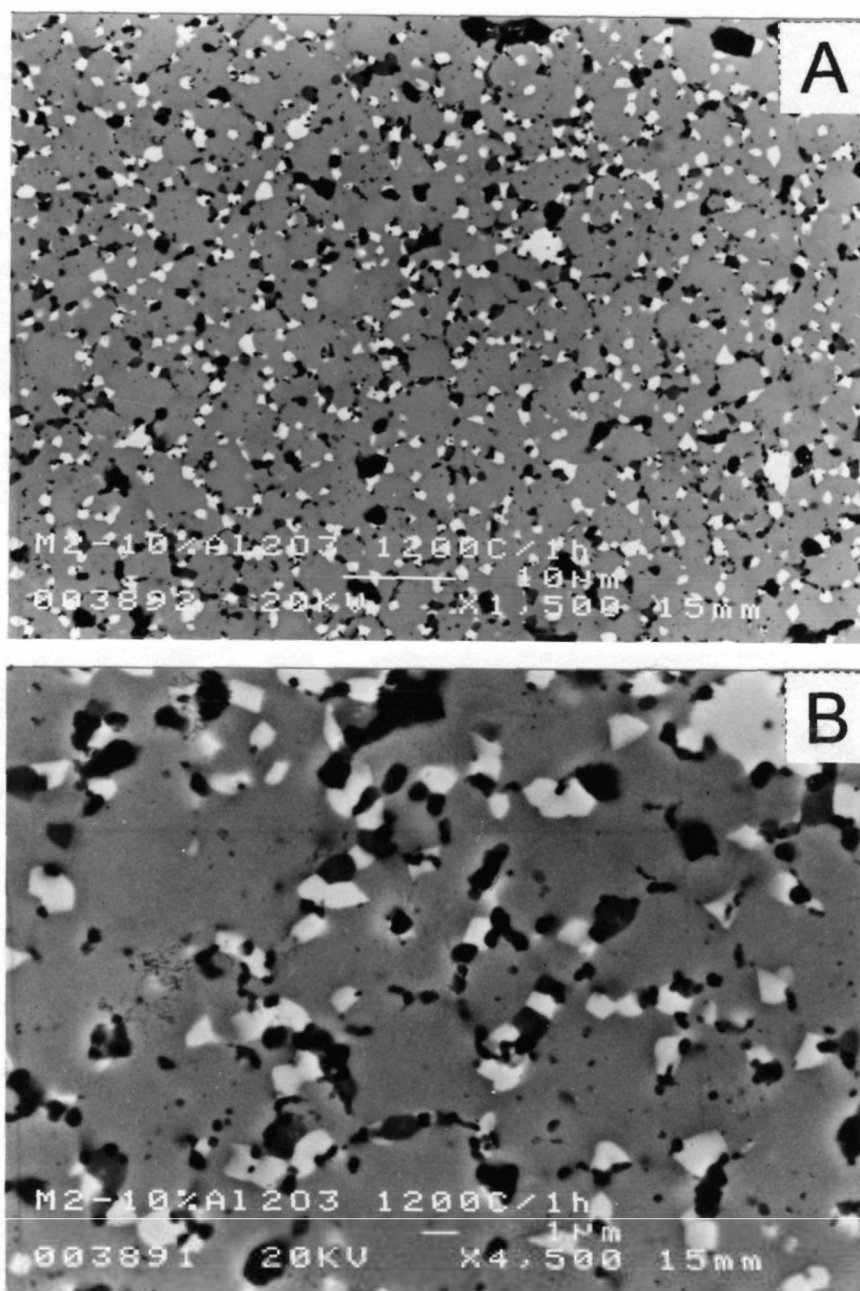


Figura 52 – (A) Microestrutura do composto M2-10%Al₂O₃ processado por 15h no moinho atritor, recozido por 1h sob H₂ a 950°C e sinterizado sob atmosfera de N₂-10%H₂ a 1200°C, (B) aumento de uma região de (A). Microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados), sem ataque.

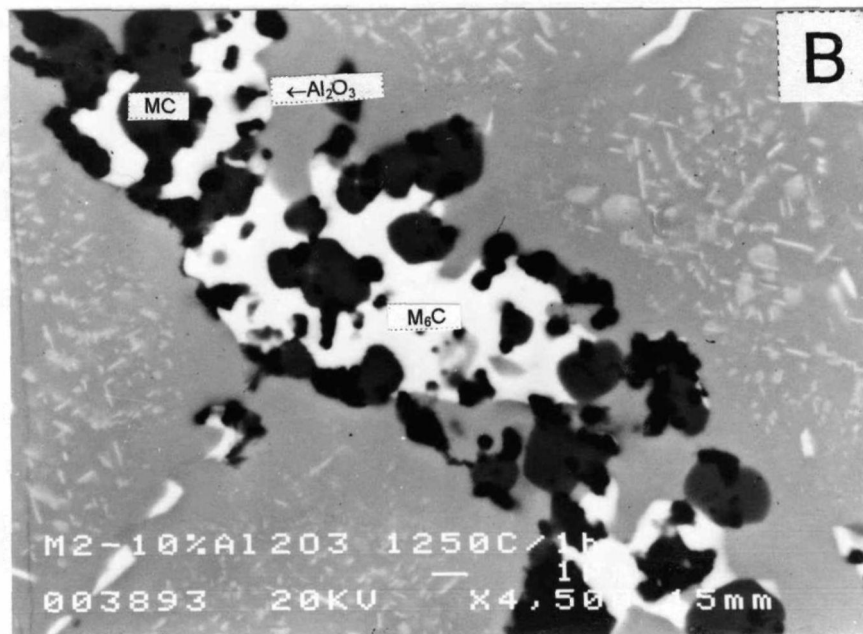
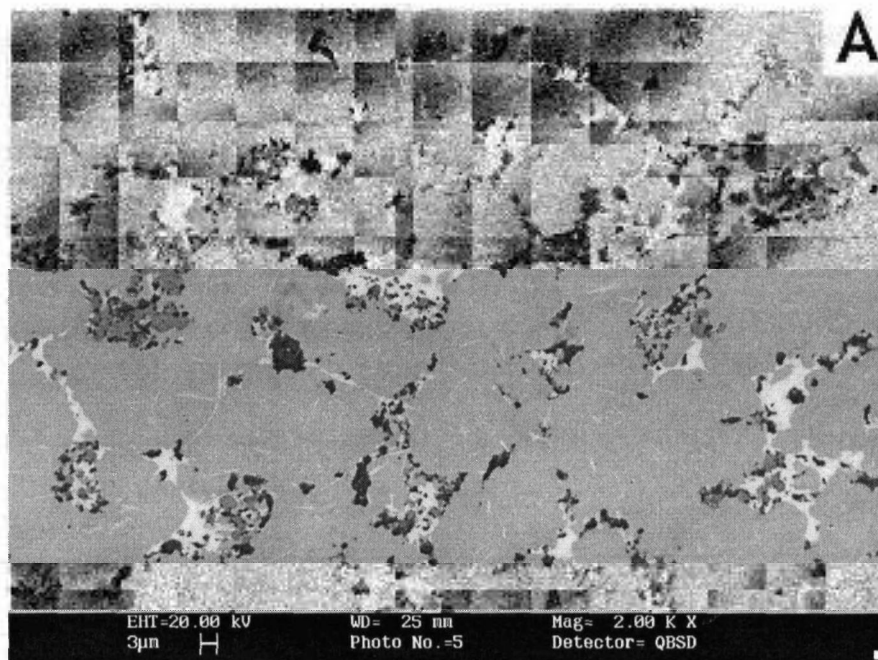


Figura 53 – (A) Microestrutura do compósito M2-10%Al₂O₃ processado por 15h no moinho atritor, recozido por 1h sob H₂ a 950°C e sinterizado sob atmosfera de N₂-10%H₂ a 1250°C. (B) aumento de uma região de (A). Microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados), sem ataque.

Assim, a partir dos dados experimentais desta pesquisa e da literatura, pode-se deduzir que a adição de alumina de baixa granulometria, tanto por mistura simples, como através do PMAE, tem influência negativa na sinterabilidade do aço rápido M2 quando comparado ao aço M2 sem adições, sinterizado a 1250°C ou com adição de portadores de fósforo sinterizado a 1150°C.

Tabela XIV - Resultados de densidade do compósito M2-10%Al₂O₃ processado por 15h em moinho atritor, recozido a 950°C/1h/H₂, sem adições e com adição de 1,4%P via Cu-P ou Fe-P. Sinterização por 1h em atmosfera de N₂-10%H₂ a 1150°C. (%DT: porcentagem da densidade teórica).

Amostra	Densidade a verde (g/cm ³) e (%DT)	Densidade do sinterizado (g/cm ³) e (%DT)
M2+10%Al ₂ O ₃ 15h Recozimento: H ₂ – 950°C	5,5±0,1 (68±1)	5,98±0,12 (74±1)
M2+10%Al ₂ O ₃ 15h Recozimento: H ₂ – 950°C +1,4%P (via Fe-P)	5,5±0,1 (68±1)	6,89±0,10 (87±1)
M2+10%Al ₂ O ₃ 15h Recozimento: H ₂ – 950°C +1,4%P (via Cu-P)	5,6±0,1 (69±1)	7,22±0,15 (90±1)

V.4.4 – MECANISMO DE SINTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO M2+10%Al₂O₃

O mecanismo proposto neste trabalho para a melhor compreensão do processo de sinterização do compósito está esquematizado na Figura 56 e leva em consideração que:

- No compósito e com posterior adição de portadores de fósforo, a fase líquida que se forma no exterior das partículas tem a propriedade de penetrar nos contornos de grão das partículas do aço, Figura 56 (A-B). Nos compósitos M2-10%Al₂O₃ processado no moinho atritor e sem adições, ocorre a sinterização supersolidus onde, por definição, a fase líquida se forma nos contornos de grão e, necessariamente, penetra nos grãos, Figura 56 (C-D). Em ambos os casos os grãos são desintegrados pelo líquido.
- As forças que mantêm a alumina no aço rápido são fracas, já que não há nenhuma reação entre a matriz e o reforço durante a etapa de aquecimento e nem entre o reforço e a fase líquida formada na sinterização;

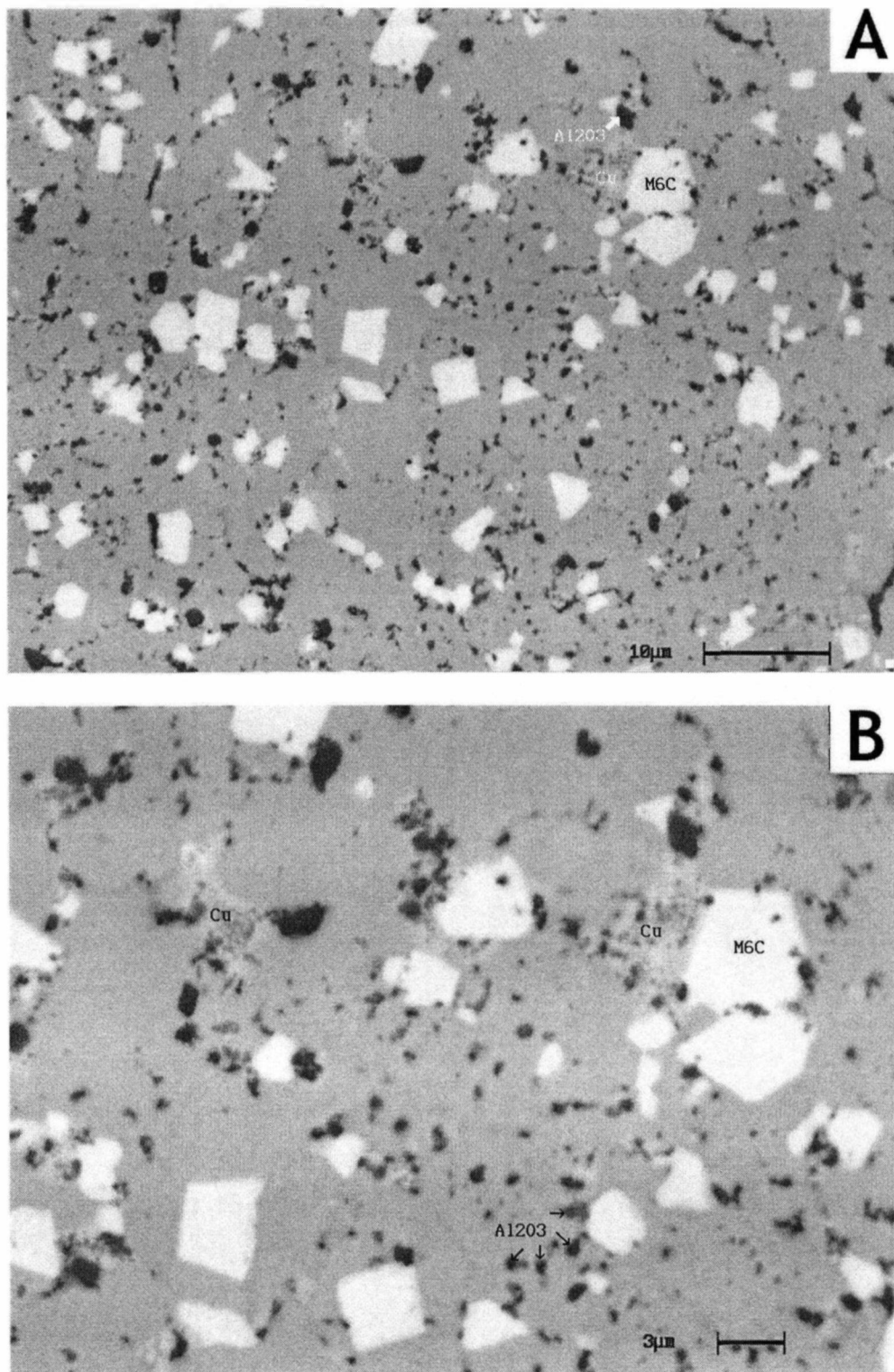


Figura 54 – (A) Microestrutura do compósito M2-10%Al₂O₃ processado por 15h no moinho atritor, recozido por 1h sob H₂ a 950°C, com posterior adição de 1,4%P (via Cu-P) e sinterizado sob atmosfera de N₂-10%H₂ a 1150°C. (B) aumento de (A). Microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários), sem ataque.

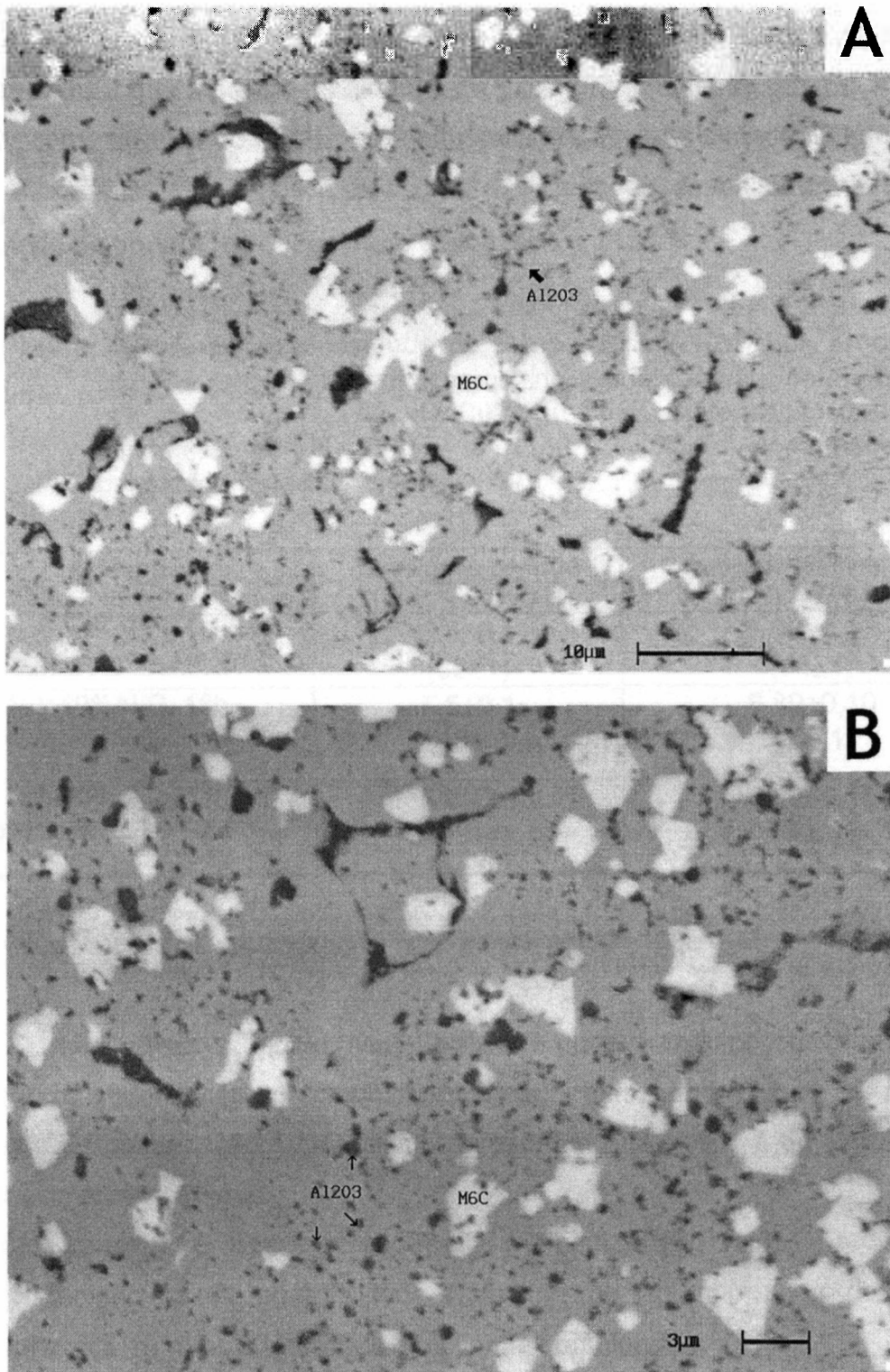


Figura 55 – (A) Microestrutura do composto M2-10%Al₂O₃ processado por 15h no moinho atritor, recozido por 1h sob H₂ a 950°C, com posterior adição de 1,4%P (via Fe-P) e sinterizado sob atmosfera de N₂-10%H₂ a 1150°C. (B) aumento de (A). Microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários), sem ataque.

Assim, a partir dos dados experimentais desta pesquisa e da literatura, pode-se deduzir que a adição de alumina de baixa granulometria, tanto por mistura simples, como através do PMAE, tem influência negativa na sinterabilidade do aço rápido M2 quando comparada à do aço M2 sem adições, sinterizado a 1250°C ou com adição de portadores de fósforo e sinterizado a 1150°C.

Tabela XIV - Resultados de densidade do compósito M2-10%Al₂O₃ processado por 15h em moinho atritor, recozido a 950°C/1h/H₂, sem adições e com adição de 1,4%P via Cu-P ou Fe-P. Sinterização por 1h em atmosfera de N₂-10%H₂ a 1150°C. (%DT: porcentagem da densidade teórica).

Amostra	Densidade a verde (g/cm ³) e (%DT)	Densidade do sinterizado (g/cm ³) e (%DT)
M2+10%Al ₂ O ₃ 15h Recozimento: H ₂ – 950°C	5,5±0,1 (68±1)	5,98±0,12 (74±1)
M2+10%Al ₂ O ₃ 15h Recozimento: H ₂ – 950°C +1,4%P (via Fe-P)	5,5±0,1 (68±1)	6,89±0,10 (87±1)
M2+10%Al ₂ O ₃ 15h Recozimento: H ₂ – 950°C +1,4%P (via Cu-P)	5,6±0,1 (69±1)	7,22±0,15 (90±1)

V.4.4 – MECANISMO DE SINTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO M2+10%Al₂O₃

O mecanismo proposto neste trabalho para a melhor compreensão do processo de sinterização do compósito está esquematizado na figura 56. A base é o modelo de sinterização supersolidus apresentado na figura 7 do item II.3.3, e leva em consideração que:

- (a) Nos compósitos à base de aço rápido M2 com adição de Al₂O₃ processados no moinho de alta energia, toda a alumina (de tamanho médio de partícula inferior a 1µm) está localizada nas linhas de soldagem a frio.
- (b) A fase líquida se forma entre os grãos e, necessariamente, penetra nos contornos de grão, desintegrando-os. As forças que mantêm a alumina no aço rápido são fracas, já que não há nenhuma reação entre a matriz e o reforço durante a etapa de aquecimento e nem entre o reforço e a fase líquida formada na sinterização;

- (c) A baixa molhabilidade entre o líquido e a alumina cria forças de repulsão capazes de retirarem as partículas de reforço da matriz. A alumina é levada pelo fluxo de líquido dos contornos de soldagem. A incorporação da alumina pelo líquido acaba por aumentar a viscosidade deste, prejudicando a etapa de rearranjo, o que faz com o sistema não alcance uma alta densidade final.
- (d) A alumina, por estar suspensa na fase líquida e ser quimicamente inerte, não interfere no processo de solução-reprecipitação. A microestrutura resultante é composta por aglomerados que são formados pelo produto da solidificação da fase líquida com alumina em suspensão.

No compósito $M_2+Al_2O_3$ processado em moinho atritor e com posterior adição de portadores de fósforo por mistura simples, o mecanismo é análogo. A diferença é que, na sinterização realizada a $1150^\circ C$, a fase líquida é formada no exterior das partículas, mas possui a característica de penetrar nos contornos de grão, desintegrando-os. Neste caso também não se consegue atingir uma alta densidade final, novamente por causa do aumento da viscosidade do líquido provocada pela presença de alumina fina em suspensão.

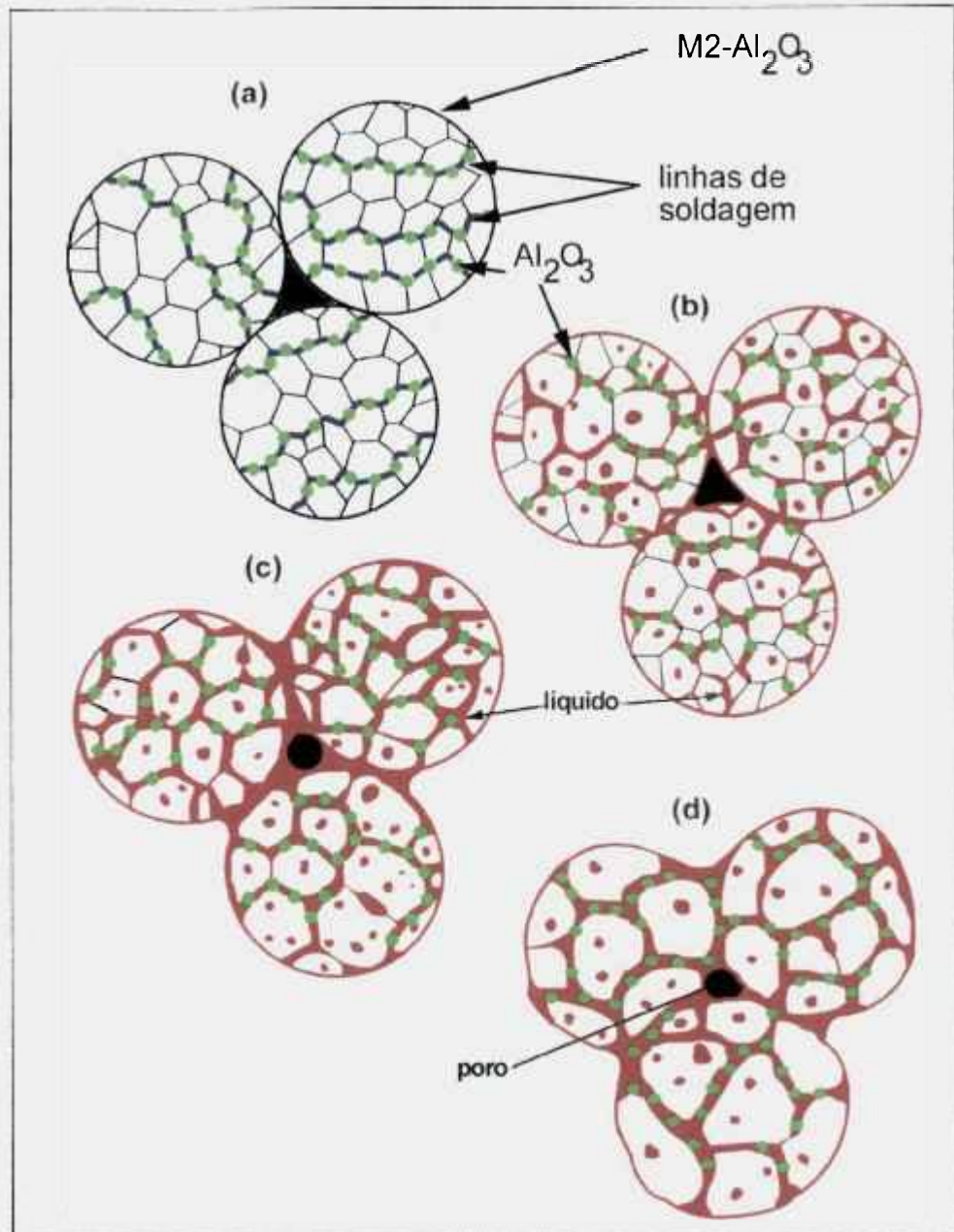


Figura 56 – Modelo de sinterização do composto M2-Al₂O₃ processado em moinho de alta energia.

- (A) A alumina está fina (tamanho médio inferior a 1 μ m), distribuída no interior das partículas de composto, especificamente nas linhas de soldagem a frio;
- (B) A fase líquida se forma entre os grãos e, necessariamente, penetra nos contornos de grão, desintegrando-os;
- (C) A alumina é levada pelo fluxo de líquido dos contornos de soldagem. A incorporação da alumina pelo líquido acaba por aumentar a viscosidade deste, prejudicando a etapa de rearranjo, o que faz com o sistema não alcance uma alta densidade final;
- (D) A alumina não interfere no processo de solução-reprecipitação. A microestrutura resultante é composta por aglomerados que são formados pelo produto da solidificação da fase líquida com alumina em suspensão.

V.5 – CONSIDERAÇÕES SOBRE A INFLUÊNCIA DO TIPO DE SINTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS OBTIDOS POR PMAE

Neste item apresenta-se um resumo das três vias para a produção de compósitos utilizando-se a técnica de processamento em moinhos de alta energia.

1. O primeiro caso é a sinterização no estado sólido, aplicada nas ligas elaboradas por Benjamin (item II.5.2).
2. A segunda possibilidade é representada pelos compósitos M2-Al₂O₃, estudados no item V.4 desta Tese, onde o líquido penetra nos contornos de grão e carrega a fase de reforço, desde que esta tenha uma granulometria fina e baixa molhabilidade em relação ao líquido formado.
3. A última opção são os sistemas em que a fase líquida não penetra nos contornos de grão, caso estudado pelo grupo de Thümmler (item II.5.3) e reproduzidas nesta Tese a seguir, no item V.5.3.

V.5.1 – SINTERIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

A sinterização realizada sem a presença de fase líquida, caso da prensagem isostática a quente ou extrusão, é uma prática industrial bastante comum utilizando pós processados em moinhos de alta energia. Neste caso, não há uma modificação significativa na distribuição das fases e no tamanho de partícula das fases de reforço, conseguindo-se materiais altamente densificados e com excelentes propriedades mecânicas. No entanto, uma das considerações que deve ser feita a respeito deste tipo de processamento é a dificuldade de se fabricar peças com a forma próxima à final, já que, normalmente, são obtidas pré-formas que são usinadas posteriormente.

V.5.2 – FASE LÍQUIDA PENETRANDO NOS CONTORNOS DE GRÃO

Um ponto importante a se destacar neste estudo é o de que, em todos os materiais à base de aço rápido M2 (M2 e M2-Al₂O₃, processados em moinho atritor ou por mistura simples), independentemente da fase líquida se formar no interior

dos grãos (sem adição de portadores de fósforo) ou entre as partículas de pó (com adição de portadores de fósforo), há a penetração da fase líquida nos contornos de grão, conforme modelo apresentado na Figura 30 e 56.

A penetração da fase líquida em contornos de grão é característica dos sistemas com sinterização supersolidus. Todavia, quando o líquido é formado por adição de pós com baixo ponto de fusão, há uma série de fatores que interfere na capacidade do líquido penetrar nos contornos de grãos de um dado material (propriedade definida pelo ângulo diédrico - vide item II.3.2.3), como a composição química do líquido e da matriz sólida, temperatura de sinterização, entre outras.

No que se refere a adição da alumina como partícula de reforço no aço M2 observou-se que, após processamento no moinho atritor, a alumina se torna fina. A interação entre as partículas de alumina e o líquido formado causa o carregamento da alumina que se encontra nos contornos de soldagem a frio. A alumina modifica as propriedades do líquido, prejudicando a etapa de rearranjo, resultando compósitos com segregação da fase de reforço e baixa densidade.

V.5.3 – FASE LÍQUIDA QUE NÃO PENETRA NOS CONTORNOS DE GRÃO: SISTEMA Fe-0,6%P-0,9%C

O estudo do sistema Fe-0,6%P-0,9%C teve como objetivos definir o efeito do tamanho de partícula na densificação dos pós à base de ferro (discutido no item V.4.1) e estabelecer uma comparação entre a sinterização do aço M2 e a deste material.

Para a análise deste sistema, foram realizados ensaios dilatométricos do Fe-0,6%P-0,9%C e de dois compósitos com composição Fe-0,6%P-0,9%C-10%Al₂O₃, tendo sido um deles produzido por mistura simples dos pós e o outro processado no moinho atritor (as condições de ambos os ensaios estão descritas no item III.3.1). Os resultados estão apresentados na Figura 57.

Na figura 57, nota-se que o Fe-0,6%P-0,9%C e o compósito Fe-0,6%P-0,9%C-10%Al₂O₃, produzido por mistura simples, apresentaram comportamentos idênticos, com o início da contração ocorrendo a aproximadamente a 1250°C. Todavia, ao se processar o compósito Fe-0,6%P-0,9%C-10%Al₂O₃ no moinho atritor, fazendo o recozimento a 800°C sob hidrogênio e sinterizando-o a

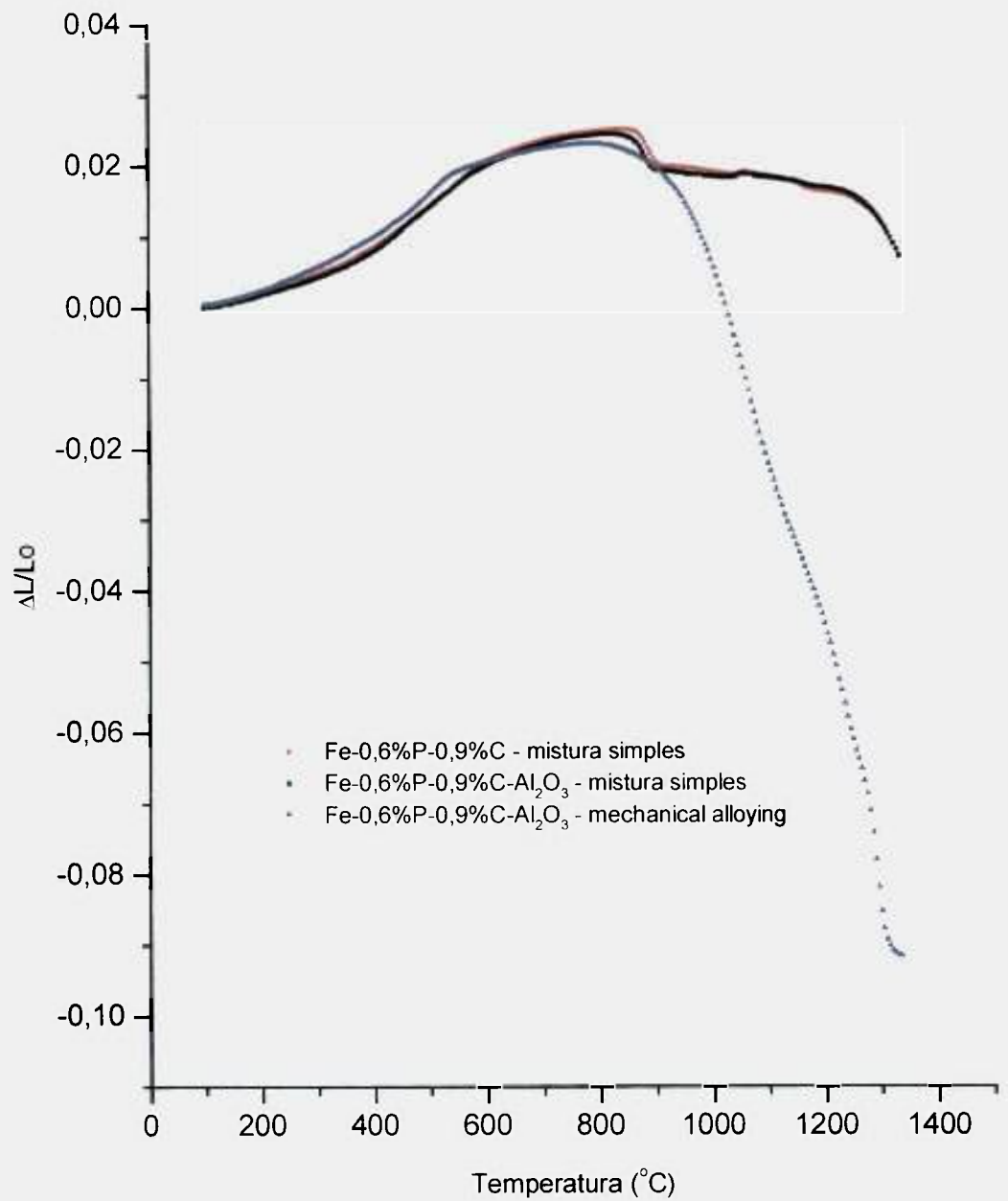


Figura 57 – Dilatometrias do Fe-0,6%P-0,9%C processado por mistura simples e do composto Fe-0,6%P-0,9%C-10% Al_2O_3 processado por mistura simples e em moinho atritor

1320°C/1h/N₂-10%H₂, ocorre uma contração que se inicia a 920°C. Este fenômeno pode novamente ser atribuído ao aumento de sinterabilidade causado pela diminuição do tamanho médio de partícula.

No que se refere à microestrutura do compósito obtido por mistura simples e sinterizado a 1320°C, pode-se notar, pelas micrografias da Figura 58, que a matriz é composta de ferrita e perlita.

A distribuição da alumina nesta matriz é homogênea, ocorrendo a formação de poucos aglomerados. A microestrutura deste compósito é análoga à do compósito M2-10%Al₂O₃-(Cu-P ou Fe-P), apresentada no item IV.5.3.

Na Figura 59, estão apresentadas as micrografias do Fe-0,6%P-0,9%C-10%Al₂O₃ processado em moinho atritor. Constata-se que esta microestrutura é muito diferente daquela observada no material produzido por mistura simples. Pode-se observar a ocorrência de grãos relativamente grosseiros (30µm) com partículas finas de alumina homoganeamente dispersa no seu interior. Há também regiões um pouco mais escuras que a matriz, indicadas pelas setas A, que supõe-se que sejam resultantes da solidificação da fase líquida, devido ao fato de seu teor de fósforo, 1,1%, ser maior do que o teor médio deste elemento na matriz, que é 0,5%. O nível de porosidade não é elevado, cerca de 4%, e os poros são, em sua maioria, arredondados.

Conclui-se que a sinterização do compósito Fe-0,6%P-0,9%C-10%volAl₂O₃ processado em moinho atritor ocorre com presença de uma fase líquida que se forma externamente às partículas, e tem a característica de praticamente não penetrar em seus contornos de grão. Este tipo de sinterização é esquematizado no modelo apresentado na figura 60.

Neste caso a quantidade de alumina incorporada ao líquido é menor, já que grande quantidade do reforço ainda está dispersa no interior das partículas, fora do alcance da fase líquida.

Os resultados são compósitos Fe- Al₂O₃ com boas propriedades mecânicas e resistência ao desgaste comparável aos aços rápidos convencionais. Estas características são atribuídas à alta densidade relativa e à distribuição homogênea da fase de reforço deste tipo de compósitos [KÖHLER et al., 1990].

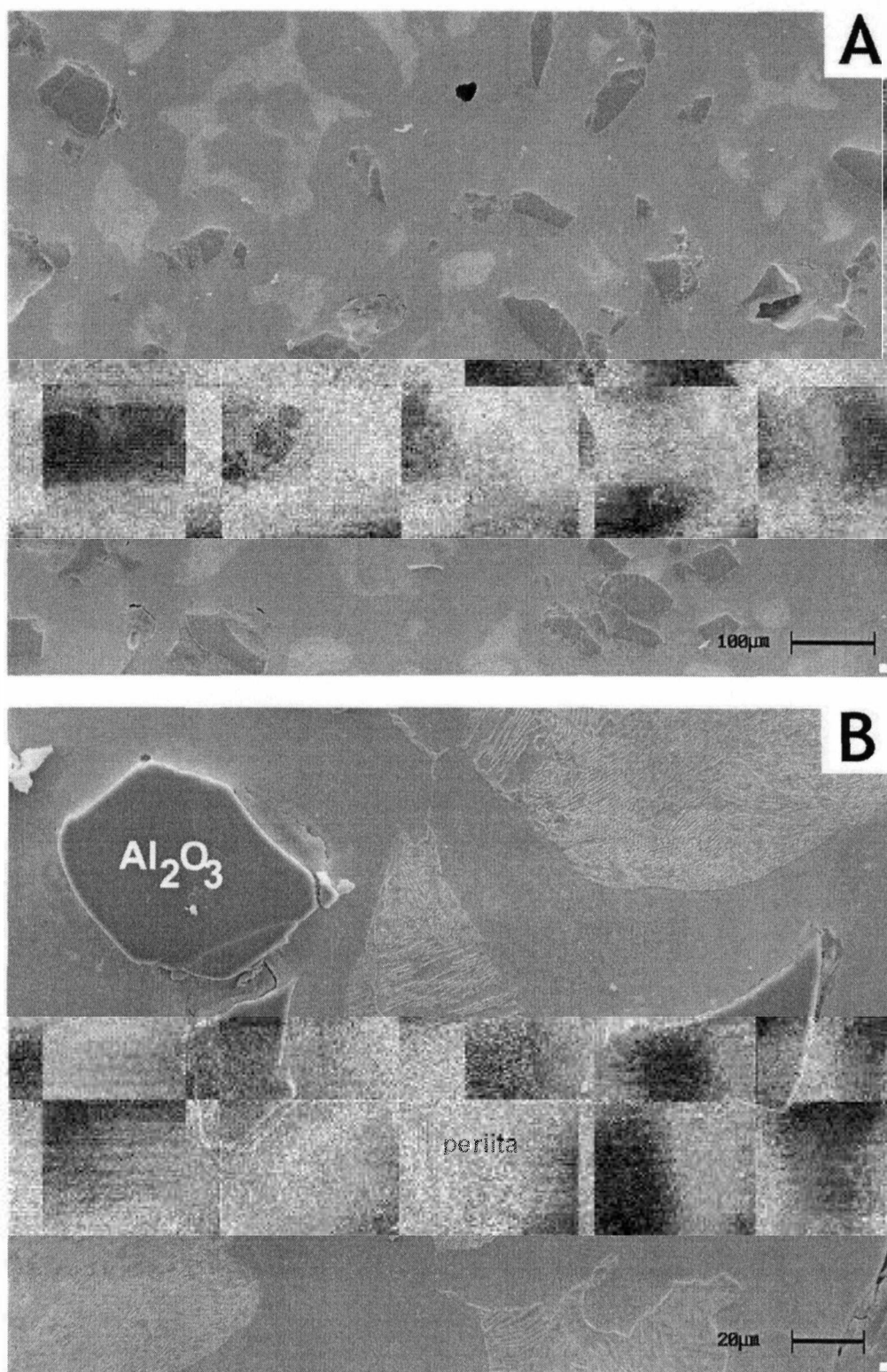


Figura 57 – Microestrutura do compósito compósito Fe-0,6%P-0,9%C-10% Al_2O_3 processado por mistura simples e sinterizado a 1320°C/1h/ H_2 . MEV, elétrons secundários. Ataque: Nital+Picral+HCl.

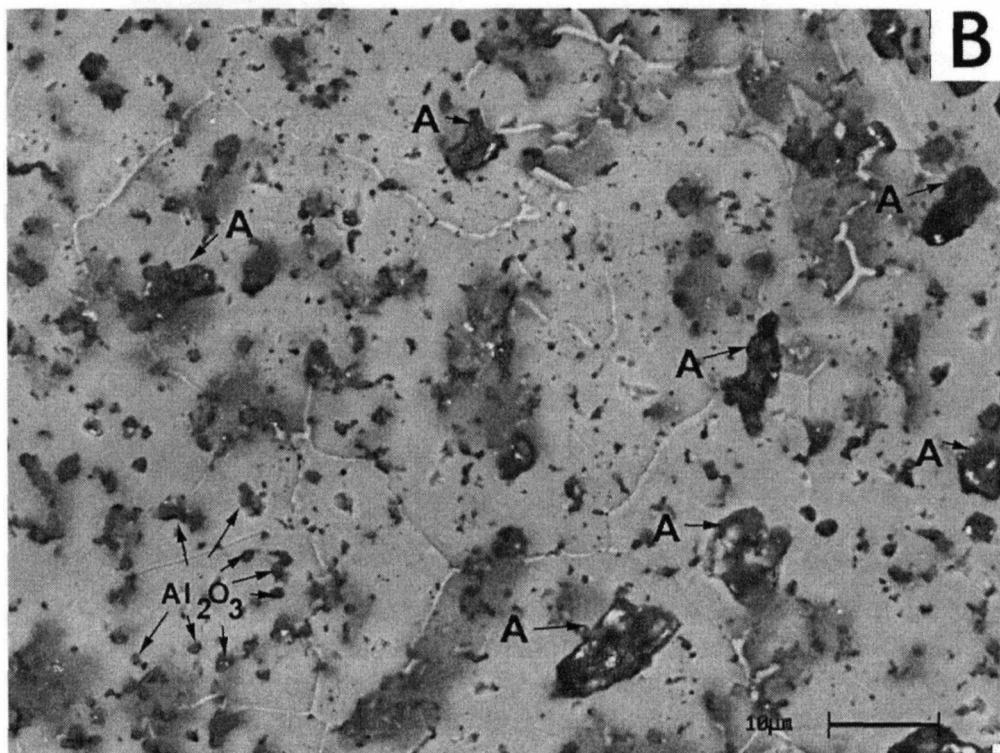
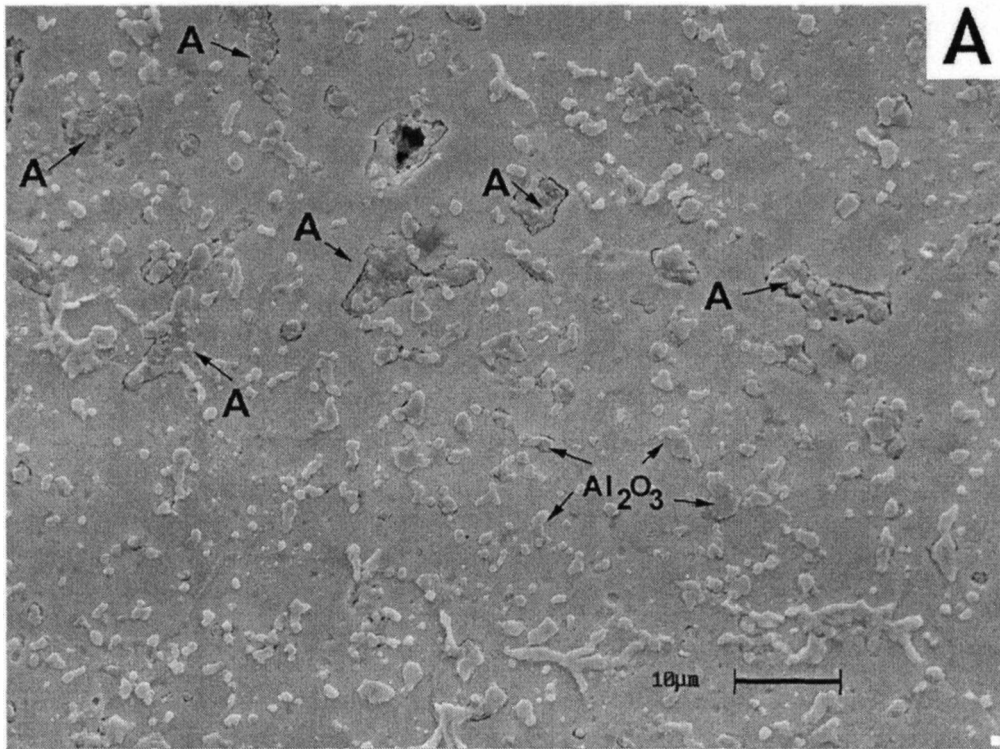


Figura 58 – Microestrutura do compósito compósito Fe-0,6%P-0,9%C-10% Al_2O_3 processado por 15 horas no moinho atritor, recozido a 800°C sob hidrogênio e sinterizado a $1320^\circ\text{C}/1\text{h}/\text{H}_2$. (A) MEV, elétrons secundários e (B) MEV, elétrons retroespalhados. Ataque: Nital.

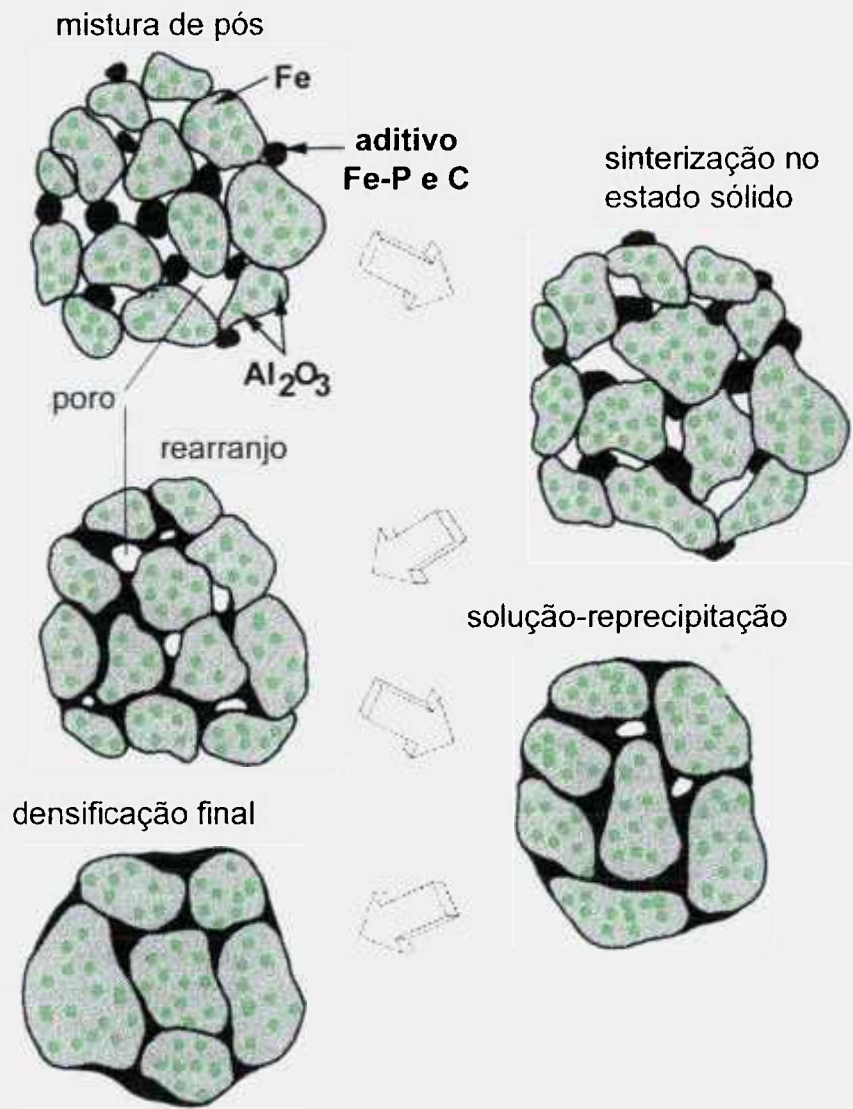


Figura 60 – Modelo de sinterização do compósito compósito Fe-0,6%P-0,9%C-10% Al_2O_3 processado em moinho atritor. A fase líquida se forma externamente às partículas e praticamente não penetra em seus contornos de grão. Esta característica permite que a homogeneidade da distribuição da fase de reforço se mantenha. Modificado de GERMAN, 1996.

VI. CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são relativas aos mecanismos propostos para explicar a sinterização dos materiais à base de aço rápido M2, e podem ser resumidas da seguinte forma:

1. A 1250°C, o aço M2 como recebido e o M2 processado no moinho atritor têm sinterização supersolidus. O líquido se forma entre os grãos, penetra nos contornos de grão, promove o rearranjo e, por solução-reprecipitação, o crescimento de grãos e carbonetos;
2. A 1150°C, no M2 com portadores de fósforo processado por mistura simples, há a formação de uma fase líquida devido a reação eutética entre a matriz austenítica, as partículas ricas em fósforo e os carbonetos. Este líquido se forma entre as partículas do aço, penetra nos contornos de grão e produz uma microestrutura análoga àquela obtida por sinterização supersolidus;
3. A 1150°C, nos compósitos M2+Al₂O₃ (alumina grosseira, tamanho médio de partícula igual a 70 μm) com portadores de fósforo, processados por mistura simples, o mecanismo é idêntico ao apresentado para o sistema M2 com adição de portadores de fósforo. Há uma alta densificação, para adições de alumina menores ou iguais a 10% em volume. A alumina é química e fisicamente inerte e, devido a suas grandes dimensões, não é carregada pela fase líquida.
4. Nos compósitos M2+ Al₂O₃ processados em moinho de alta energia com e sem adição de portadores de fósforo e sinterizados a 1150 e 1250°C, respectivamente, há a diminuição acentuada do tamanho de partícula da alumina (alumina fina, < 1μm). Em ambos os casos, não se consegue altas densidades finais, pois a fase líquida que se forma tem suas propriedades físicas, principalmente a viscosidade, alteradas pela alumina em suspensão. Devido a baixa molhabilidade entre o líquido e a alumina, ocorre o carregamento desta fase de reforço pela fase líquida. A alumina, quimicamente inerte, não interfere no processo de solução-reprecipitação e é segregada para os contornos de grão. A microestrutura resultante é composta por aglomerados que são formados pelo produto da solidificação da fase líquida com alumina em suspensão.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILERA, L. A., GARIN, J. L., MARTINEZ, V. P. In: CADLE, M. T., NARASIMHAN, K. S. (Comps.). Heat treatment of sintered high speed steels with Cu-P additions. **Advances in powder metallurgy and particulate materials**. Washington D.C.: Metal Powder Industries Federation, 1996, v. 5, p. 203-211.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Test method for determining average grain size. (ASTM 112-88). In: 1991 Annual book of ASTM standards. Section 3: Metals test methods and analytical procedures. v. 03.01. p. 280-305.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Test method for density of cemented carbides. (ASTM 311-86). In: 1991 Annual book of ASTM standards. v. 02.05. p. 100-101.
- ARAÚJO, E. G., AMBROZIO FILHO, F., SOUSA, V. A. Sinterização de pó de aço rápido M2. III Seminário de Metalurgia do Pó da Associação Brasileira de Metais, ABM, 23 a 25 de outubro de 1991, São Paulo - SP. **Proceedings**. p. 245-259.
- ARAÚJO, E. G., SICILIANO, F., AMBROZIO FILHO, F., FILHO, D. A. ALMEIDA FILHO, NEVES, M. D.M. In: CAPUS, J. M., GERMAN, R. M. (Comps.). **Advances in powder metallurgy and particulate materials**. Princeton, NJ.: Metal Powder Industries Federation, 1992, v. 3, p. 397-410.
- ARAÚJO, E. G. **Influência das adições de NbC e ligas à base de fósforo na sinterização do aço rápido M2**. São Paulo, 1993. 67 p. Dissertação de Mestrado - IPEN.
- ARAÚJO, E. G., MOURISCO, A. YOSHIMURA, H. N., GOLDENSTEIN, H., AMBROZIO FILHO, A. PM aluminum matrix composite produced by high energy ball milling. ICCE\6. **Sixth International Conference on Composite Engineering**, 27/6 – 3/7, 1999. Florida –USA, p. 271-272.
- BAYER, M. A., WLATON, L.R. **Wrought tool steels**. ASM Metals Handbook. 10^o ed. Metals Park, ASM, 1991. v.1, p. 757-779.
- BEE, J. V., WOOD, J. V., NURTHEN, P.D. Phase distributions during the sintering of high speed steel powder. In: **Progress in Powder Metallurgy**, San Francisco, 1985, v. 41, p. 217-233.
- BELTZ, R. J., DANKOFF, J. D., HEACOX, R. A., McCLELLAN, M. L. Microstructure and properties of high speed steels produced from solid state microblended powders. In: CAPUS, J. M., GERMAN, R. M. (Comps.). **Advances in powder metallurgy and particulate materials**. Princeton, NJ.: Metal Powder Industries Federation, 1992, v. 7, p. 369-381.
- BELTZ, R. J., DANKOFF, J. D., QUEENEY, R.A. **Progress in Powder Metallurgy**, v. 41, p. 235-250, 1985 apud MARTINS, I. M., OLIVEIRA, M. M., CARVALHINHOS, H. Wear resistant high speed steel matrix composites. In: CAPUS, J. M., GERMAN, R. M. (Comps.). **Advances in powder metallurgy and particulate materials**. Princeton, NJ.: Metal Powder Industries Federation, 1992, v. 6, p. 213-222.
- BENJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. **Metall. Trans.**, v. 1, 2943-2951, 1970.

- BENJAMIN, J. S., VOLIN, T. E. Mechanism of mechanical alloying. **Metall. Trans.**, v. 5, p. 1929-1934, 1974.
- BENJAMIN, J. S. Mechanical alloying. **Scientific American**, v. 234, n. 5, p. 40-48, 1976.
- BENJAMIN, J. S., BOMFORD, M. J. Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying. **Metall. Trans. A**, v. 8A, p. 1301-1305, 1977.
- BENJAMIN, J. S., SCHELLENG, R. D. Dispersion strengthened aluminum -4% magnesium alloy made by mechanical alloying. **Metall. Trans. A**, v. 12A, p. 1827-1832, 1981.
- BENJAMIN, J. S. Mechanical Alloying - A perspective. In: ARZT, E., SCHULTZ, L. (Eds.). **New materials by mechanical alloying techniques**. Calw-Hirsan (FRG), 1988, p. 3-18.
- BLICKWEDE, D. J.; COHEN, M. The isolation of carbides from high speed steel. **Journal of Metals**. Warandale, v. 1, n. 9, p.578-584, 1949.
- BOLTON, J. D; JEANDIN, M; JOUANNY-TRÉSY, C. Mechanisms of sintering in high speed steels with phosphorus alloying additions. **Powder Metall.**, v. 33, n. 2, p. 126-132, 1990.
- BOLTON, J. D; BAAH, H.O. Liquid phase sintering of various high speed steels with copper-phosphorus addition. **Powder Metall.**, v. 34, n. 4, p. 273-279, 1991.
- BOLTON, J. D; GANT, A.J; HAGUE, J. M. Liquid phase sintering of high speed steels. **J. Mat. Sci.**, v. 26, n. 4, p. 5203-5211, 1991
- BOLTON, J. D; GANT; Microstructural development and sintering kinetics in ceramic reinforced high speed steel metal matrix composites. **Powder Metall.**, v. 40, n. 2, p. 143-151, 1997.
- CAIRNS, R. L., CURWICK, L. R., BENJAMIN, J. S. Grain growth in dispersion strengthened superalloys by moving zone heat treatments. **Metall. Trans. A**, v. 6A, p. 179-188, 1975.
- CARNEIRO, T. **Efeito 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.
- CESCON, T. **Desenvolvimento e caracterização de aço rápido contendo nióbio a partir da matriz do aço M2**. São Paulo, 1990, 237p. Tese (Doutoramento) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- CHIDAMBARAM, P. R., EDWARDS, G. R., OLSON, D. L. Thermodynamic criterion to predict wettability at metal-alumina interfaces. **Metall. Trans. B**, v. 23 B, p. 215-222, 1992.
- DAIN, J. R., FORD, H. **Making of articles from metallic powder**. Int. Cl.² B22F 1/00. USA 4,063,940. 20/12/1977.
- FISCHMEISTER, H. F., RIEDL, R., KARAGÖZ, S. Solidification of high speed tool steels. **Metall. Trans. A**, v. 20 A, p. 2133-2148, 1989.
- GERMAN, R. M. Supersolidus liquid phase sintering. Part I: Process Review. **Int. J. Powder Metall.**, v. 26, n. 1, p. 23-34, 1990 (a).
- GERMAN, R. M. Supersolidus liquid phase sintering. Part II: Densification Theory. **Int. J. Powder Metall.**, v. 26, n. 1, p. 35-43, 1990 (b).
- GERMAN, R. M. **Liquid phase sintering**. New York, NY:Plenum, 1985, 240 p.
- GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice** . New York, John Wiley & Sons, 1996, 550 p.

- GERMAN, R. M. Supersolidus liquid-phase sintering of prealloyed powders. **Metall. Mater. Trans. A**, v. 28 A, p. 1553-1567, 1997.
- GRADESS, S. F., QUEENEY, R. A. Wear resistance in a reinforced functionally gradient high speed steel. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**. Princeton, NJ.: Metal Powder Industries Federation, 1994, v. 5, p. 401-409.
- GREETHAM, G. High density high speed steels. In PM'90 International Powder Metallurgy Conference. **Proceedings**. London 1990. p.206-216
- GUTSFELD, C. **Herstellung und eigenschagten mechanisch legierter interstähle mit hartstoffeinlagerungem**. Karlsruhe, 1991. 121p. PhD. Thesis, Universität Karlsruhe.
- HOYLE, G. **High Speed Steels**. Cambridge, Butterworths, 1988. 222 p.
- HUANG, C. T., HWANG, K. S. Properties of injection moulded Fe-Cu parts made from composite and elemental powders. **Powder Metall.**, v.39, n. 2, p. 119-123, 1996.
- HUPPMANN, V. J. Sintering to high density. **Int. J. Powder Metall.**, v. 21, n. 3, p. 183-191, 1985.
- HUPPMANN, J. The elementary mechanisms of liquid phase sintering. II Solution-precipitation. **Z. Metallkde.**, v. 70, n. 12, p. 792- 797, 1979.
- IGHARO, M., WOOD, J. V. Effects of consolidation parameter on properties of sintered high speed steel. **Powder Metall.**, v. 23, n° 1, p. 70-76, 1990.
- JANDESKÁ, W. F. Strength and ductility enhanced of low temperature sintered iron powder structures. **Metal Powder Report**, p. 461-466, 1982.
- JAUREGI, S., FERNANDEZ, F., PALMA, R.H., MARTINEZ, V., URCOLA, J. J. Influence of atmosphere on sintering of T15 e M2 steel powders. **Metall. Trans. A**, v. 23A, p. 389-400, 1992.
- JOUANNY-TRÉSY, C; VARDAVOULIAS, M.; JEANDIN, M. Microstructural evolution during liquid phase sintering of high speed steel based composites containing TiN-coated Al₂O₃, TiC or Al₂O₃ particles: influence on wear properties. **J. Mat. Sci.**, v. 28, n. 22, p. 6147-6154, 1993.
- KAINER, K. U., OPOKU-ADUSEI, M. High speed steel sludge waste as a starting material for wear resistant components. **Key Eng. Mater.** v. 127-131, p. 533-540, 1997.
- KIM, Y., CHUNG, H. KIM, B., AHN, J. Process and properties of mechanically alloyed high speed tool steels. In: CAPUS, J. M., GERMAN, R. M. (Comps.). **Advances in powder metallurgy and particulate materials**. Princeton, NJ.: Metal Powder Industries Federation, 1992, v. 7 p. 383-396.
- KIMURA, Y., TAKAKI, S. Microstructural changes during annealing of work-hardened mechanically milled metallic powders (Overview). **Mater. Trans., JIM**, v. 36, n. 2, p. 289-296, 1995.
- KOIZUMI, M., NISHIHARA, M. **Isostatic Pressing - Technology and Applications**. New York, Elsevier Applied Science, 1991, p. 195.
- KÖHLER, E., GUTSFELD, C., THÜMMLER, F. Sintered steels with dispersed oxide phase through mechanical alloying. **Powder Metall. Int.**, v. 22, n. 3, p. 11-14, 1990.
- LIU, Y., TANDON, R., GERMAN, R. M. Modeling of supersolidus liquid phase sintering: I. Capillary force. **Metall. Mater. Trans. A**, v. 26A, p. 2415-2422, 1995.

- LIU, Y., TANDON, R., GERMAN, R. M. Modeling of supersolidus liquid phase sintering: II. Densification. **Metall. Mater. Trans. A**, v. 26A, p. 2423-2430, 1995.
- MARTINS, I. M., OLIVEIRA, M. M., CARVALHINHOS, H. Wear resistant high speed steel matrix composites. In: CAPUS, J. M., GERMAN, R. M. (Comps.). **Advances in powder metallurgy and particulate materials**. Princeton, NJ.: Metal Powder Industries Federation, 1992, v. 6, p. 213-222.
- MATTEAZZI, P.; LE CAËR, G.; MOCELIN, A. Synthesis of nanostructured materials by mechanical alloying. **Ceram. Int.**, v. 23, p. 39-44, 1997.
- MATTEAZZI, P., WOLF, F. Mechanomaking of high speed steel AISI M2: powder consolidation. **Mater. Sci. Eng.**, v. A 248, p. 19-34, 1998.
- McCORMICK, P. G. Application of mechanical alloying to chemical refining (Overview). **Mater. Trans., JIM**, v. 36, n. 2, p. 161-169, 1995.
- MORTENSEN, A., JIN, I. Solidification processing of metal matrix composites. **Int. Mat. Rev.**, v. 37, n.3, p. 101-128, 1992.
- MURTY, B. S., RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. **Int. Mat. Rev.**, v. 43, n.3, p. 101-141, 1998.
- NOGUEIRA, R. A., ARAÚJO, E. G., ROCHA, C. J., AMBROZIO FILHO, F. Morphology of monel powder processed by high energy mill. **Acta Microscopica**. v. 6, supl. A, p. 206-207, 1997.
- OLIVEIRA, M. M.; BOLTON, J. D; High speed steel matrix composites with TiC e TiN additions. In: PM'94 Powder Metallurgy World Congress, June, 6-9, 1994, Paris. **Proceedings**. Les Ulrs: Les éditions de physique, 1994, v.1, p. 459-462.
- OLIVEIRA, M. M; BOLTON, J. D; Sintering of M3/2 high speed steel modified by additions of copper phosphide and titanium based ceramic compounds. **Powder Metall.**, v. 38, n. 2, p. 131-140, 1995.
- OLIVEIRA, M. M; BOLTON, J. D; Effect of ceramic particles on the mechanical properties of M3/2 high speed steel. **Int. J. Powder Metall.** v. 32, n. 1, p. 37-49, 1996.
- PANELLI, R., ARAÚJO, E. G., AMBROZIO FILHO, F. Estudo do efeito de variáveis de processo na mecano-síntese. **Revista da ABM**, v. 53, n. 471, p. 676-680, 1997.
- PANELLI, R. **Processamento do aço AISI M2 com adição de 10%vol. NbC utilizando a técnica de "Mechanical Alloying"**. São Paulo, 1999. 84 p. Dissertação de Mestrado - IPEN.
- PINNOW, K. E., STASKO, W. P/M tool steels. **ASM Metals Handbook**. 10° ed. Metals Park, ASM, 1991. v.1, p. 781-792.
- PISCHANG, K., BIRTH U. Sintering behaviour of a titaniumcarbide and niobiumcarbide strengthening high speed steel T42 produced by mechanical alloying. In: PM'94 Powder Metallurgy World Congress, June, 6-9, 1994, Paris. **Proceedings**. Les Ulrs: Les éditions de physique, 1994, p. 954-968.
- POWDREX LIMITED, Richard James Dain, Peter Ronald Brewin. **Production of metal articles from tool steel or alloy steel powder**. Int. CI³ B22F 3/00. UK 1 526 788. 26/7/1975.
- QUEENEY, R.A., BELTZ, R. J., DAKOFF, J. D. Mechanical behaviour of ceramic reinforced high speed tool steels. In: PM'90 INTERNATIONAL POWDER METALLURGY CONFERENCE. **Proceedings**. London, 1990, p. 107-112.
- RADLINSKI, P., CALKA, A., NINHAM, B. W., KACZMAREK, W. A. Application of surface active substances in mechanical alloying. **Mater. Sci. Eng.**, v. A 134, p. 1346-1349, 1991.

- 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.
- RIBEIRO, O. C. S, ARAUJO, E. G., AMBROZIO FILHO, F. Aços rápidos sinterizados. *Metalurgia e Materiais*, p. 426-431, 1995.
- ROBERTS, G., CARY, R. **Tool Steels**. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 4° ed., 1980, p. 1-50.
- ROHATGI, P. K., ASTHANA, R., DAS, S. Solidification, structures, and properties of cast metal-ceramic particles composites. **Int. Mat. Rev.**, v. 31, n.3, p. 115-139, 1986.
- ROLL, K. H. **History of powder metallurgy**. ASM Metals Handbook. 9° ed. Metals Park, ASM, 1984. v.7, p. 18.
- ROSSKAMP, H.; OSTGATHE, M.; THÜMLER, F.; ENGSTRÖM, U.; VÄNNMAN. Sintered steels with inert hard phase produced by mechanical alloying in ball mill. **Powder Metall.**, v. 39, n. 1, p. 37-43, 1996.
- SCHWARZ, R. B. Introduction to the viewpoint set on: mechanical alloying. **Scripta Met. Mater.**, v. 34, n.1, p. 1-4, 1996.
- STEFANESCU, D. M., DHINDAW, B. K.: in **Metals Handbook**, 9 ed, vol. 15, p. 142-147, 1988. Metal Park, OH, ASM International.
- TAKAJO, S., NITTA, N. Observation of liquid phase sintering of a high speed steel powder. In: KUCZYNSKI, G. C., USKOKOVIC, D. P. PALMOUR III, H., RISTIC, M. M. (Eds.). **Sintering' 85**. New York. Plenum Press, 1987, p. 189-196.
- TAKIGAWA, H. Properties of high speed steels produced by powder metallurgy. **Powder Metallurgy**, n°4, p. 196-202, 1981.
- TANDON, R., GERMAN, R. M. Supersolidus-transient liquid phase sintering using superalloy powders. **Int. J. Powder Metall.**, v. 30, n. 4, p. 435-443, 1994.
- TAYA, M.; ARSENAULT, R. J. **Metal Matrix Composites - Thermo-mechanical Behavior**. Pergamon Press, 1989, p. 1-8
- THÜMLER, F., GUTSFELD, C. Mechanically alloyed sintered steels with a high hard phase content. In: PM'90 International Powder Metallurgy Conference. **Proceedings**. London, 1990, p. 25-30.
- THÜMLER, F., GUTSFELD, C. Sintered steels with high content of hard phases: A new class of wear resistant materials. **Powder Metall. Int.**, v.23, n. 5, p. 285-290, 1991.
- THÜMLER, F., OBERACKER, R. **Introduction to powder metallurgy**. The University Press, Cambridge, 1993, p.181-240.
- UHLMANN, D. R., CHAMERS, B., JACKSON, K. A. Interaction between particles and a solid-liquid interface. **J. Appl. Phys.**, v. 35, n. 10, p. 2986-2993, 1964.
- 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.
- URRUTIBEASKOA, I., JAUREGI, S., FERNANDEZ, F., TALACCHIA, S. PALMA, R., MARTINEZ, V., URCOLA, J. Improved sintering response of vanadium rich high speed steels. **Int. J. Powder Metall.**, v. 29, n. 4, p. 367-378, 1993.
- WRIGHT, C. S., OGEL, B., LEMOISSON, F., BIENVENU, Y. Supersolidus sintering of high speed steels. Part 2: Sintering of tungsten based alloys. **Powder Metall.**, v. 38, n. 3, p. 221-229, 1995.
- WRIGHT, C. S., YOUSEFFI, M., WRONSKI, A. S. ANSARA, I. DURAND-CHARRE, M. MASCARENHAS, J. OLIVEIRA, M. M., LEMOISSON, F.,

- BIENVENU, Y. Supersolidus sintering of high speed steels. Part 3: Computer aided design of sinterable alloys. **Powder Metall.**, v. 42, n. 2, p. 131-146, 1999.
- YOSHIMURA, H. N. **Produção e caracterização de compósitos de matriz de Al reforçada com partículas de SiC obtidos por extrusão de pós.** São Paulo, 1994. 112p. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- ZAPATA, W. C.; COSTA, E. C.; TORRALBA, J. M. Wear and thermal behaviour of M2 high speed steel reinforced with NbC composite. **J. Mat. Sci.**, v. 33, n. 12, p. 3219-3225, 1998.
- ZHUM-GAHR, K. **Microstructure and wear materials.** Amsterdam, Elsevier Science. 560 p., 1987.