

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA - MESTRADO

**ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DO AÇO UDDEHOLM VANADIS® 8
SUPERCLEAN PELA ROTA DA METALURGIA DO PÓ A PARTIR DA
TÉCNICA DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA (*MECHANICAL
MILLING*)**

Pedro Henrique Gonçalves

Itajubá, 03 de agosto de 2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA - MESTRADO

Pedro Henrique Gonçalves

ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DO AÇO UDDEHOLM VANADIS® 8
SUPERCLEAN PELA ROTA DA METALURGIA DO PÓ A PARTIR DA
TÉCNICA DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA (*MECHANICAL*
***MILLING*)**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de Concentração: Materiais Metálicos

Orientador: Prof. Dr. Gilbert Silva

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Augusto Araújo Pinto da Silva

Itajubá, 03 de agosto de 2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA - MESTRADO

Pedro Henrique Gonçalves

ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DO AÇO UDDEHOLM VANADIS® 8
SUPERCLEAN PELA ROTA DA METALURGIA DO PÓ A PARTIR DA
TÉCNICA DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA (*MECHANICAL*
***MILLING*)**

Banca examinadora:

Prof. Dr. Gilbert Silva (Orientador) - UNIFEI

Prof. Dr. Antonio Augusto Araújo Pinto da Silva (Coorientador) – UNIFEI

Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa - UNIFEI

Prof. Dra. Kátia Regina Cardoso - UNIFESP

Itajubá, 03 de agosto de 2021

DEDICATÓRIA

*À Deus pela sabedoria, saúde e fé;
Aos meus pais que são minha base, alicerce e inspiração;
À minha noiva pelo amor e carinho;
Aos meus irmãos pelo companheirismo;
E a todos que contribuíram de todas as formas
para o desenvolvimento deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus pela saúde, serenidade, perseverança e por sempre estar comigo enfrentando os desafios;

Aos meus pais Norberto e Nazareth por todo apoio, amor e carinho durante toda minha vida, especialmente durante este momento, sempre me dando suporte e forças para conquistar meus objetivos.

À minha noiva Nathalia, que aceitou encarar esse momento tão especial. Obrigado por todo apoio, companheirismo, paciência, amor e carinho. Sua companhia me fortaleceu a cada dia;

Aos meus irmãos Ana Paula e Daniel, pela irmandade e pelos ótimos momentos. Sempre preocupados comigo e procurando maneiras para me fazer feliz;

Ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. Gilbert Silva, que primeiramente me acolheu com tanto carinho, além de transmitir seus conhecimentos que contribuiu para o meu desenvolvimento pessoal e acadêmico. Obrigado por toda paciência, amizade e apoio;

Ao meu coorientador e amigo, Prof. Dr. Antonio Augusto, que aceitou a desenvolver este trabalho, sempre estando presente em todos os momentos, orientando-me, sugerindo novas ideias, compartilhamento seus conhecimentos e acreditando em nossa pesquisa. Obrigado por toda contribuição, conselhos, motivação e principalmente pela amizade.

Aos amigos técnicos do laboratório de metalurgia e materiais, Claudemiro, Jonas, Marcão, pelos conhecimentos transmitidos;

Aos técnicos da oficina José Cláudio, Vlamir e Arlei pela ajuda na confecção das amostras;

Aos irmãozinhos da salinha da pós que a UNIFEI me deu, Marcela, Ágata, Serrano e Levi. Obrigado por tudo, por todo apoio, risadas, cafés, os papos, ajuda prestada, conselhos, força e pelo companheirismo nos “perrengues” e nos bons momentos. Foi muito bom conhecer vocês!

À Uddeholm, pela doação do material utilizado no desenvolvimento desta pesquisa;

À FAPEMIG e CAPES pelo apoio financeiro;

À UNIFEI por todo auxílio.

“Jamais desista das pessoas que ama. Jamais desista de ser feliz. Lute sempre pelos seus sonhos. Seja profundamente apaixonado pela vida, pois a vida é um espetáculo imperdível.”

Augusto Cury

RESUMO

GONÇALVES, P. H. (2021), *Estudo da Reutilização do Aço Uddeholm Vanadis®8 Superclean pela rota da Metalurgia do Pó a partir da técnica de Moagem de Alta Energia (Mechanical Milling)*, Itajubá, 174 p. Dissertação de Mestrado (*Materiais para Engenharia*) – Instituto de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá.

O aço Uddeholm Vanadis®8 Superclean corresponde à classe de aços ferramenta para trabalho a frio contendo altos teores de carbono, vanádio, cromo e molibdênio apresentando alta resistência ao desgaste, elevada resistência mecânica e dureza, estabilidade dimensional e boa tenacidade, sendo utilizados em diversas aplicações como na fabricação de matrizes para conformação mecânica, extrusoras, cutelaria. São fornecidos para a demanda em forma de lingotes e tarugos na qual precisam ser usinados para dar forma no produto final. Os cavacos gerados no processo de usinagem muitas vezes são refundidos e/ou talvez até descartados o que prejudica o meio ambiente, além da perda do valor agregado do material. Com o intuito de reutilizar os resíduos metálicos, a rota de Metalurgia do Pó (MP) tem mostrado ser uma alternativa eficiente por ter elevado aproveitamento da matéria-prima, baixo consumo energético, produção de peças / componentes de homogeneidade estrutural e mecânica e bom acabamento superficial. Deste modo, este trabalho teve como objetivo a produção de pós metálicos pelo processo de moagem de alta energia (MAE) a partir da reutilização dos cavacos do aço Vanadis®8 com e sem adição de carbetos. Como efeito comparativo na eficiência da MAE, determinou-se três séries: com adição de carbetos de vanádio (V8VC), mistura de carbetos de vanádio, cromo e molibdênio - V8(VMoCr)C e sem adição de carbetos (V8SC). As análises de morfologia e granulometria dos pós em diferentes tempos de moagem foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura e análise de tamanho de partículas por difração a laser. A caracterização estrutural e mecânica das amostras sinterizadas, temperadas e revenidas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica, difratograma de raios X, densidade aparente via Arquimedes e por MO, microdureza Vickers e ensaio de compressão. Os resultados revelam que todas condições estabelecidas na MAE foram eficientes com destaque da série V8(VMoCr)C, com tamanho médio de partícula de 11,48 µm. Os parâmetros de sinterização se mostraram eficientes, apresentando densificação média de 86,31% em relação ao material CR, com destaque para a série V8SC (87,46%), evidenciado pela menor porosidade aparente. Os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento promoveram um aumento da dureza e resistência à compressão dos novos materiais desenvolvidos, principalmente após o revenimento, onde a dureza foi próxima do material CR, também tratado. Em relação aos resultados de resistência máxima à compressão e módulo de elasticidade, as três séries apresentaram valores aproximadamente iguais, considerando o desvio padrão, com destaque para as amostras com adição de V8VC que apresentou resistência máxima à compressão de 1710,29 MPa e das amostras V8(VMoCr)C que apresentaram um módulo de elasticidade de 17945,28 MPa. As transformações microestruturais das amostras desenvolvidas neste trabalho foram semelhantes àquelas do aço Vanadis®8 como recebido. Logo, o processo de MP com a utilização da técnica de MAE se mostrou ser uma rota alternativa eficiente na reutilização dos cavacos do aço ferramenta Vanadis®8.

Palavras-chave: Vanadis®8; Reciclagem de Cavacos; Adição de Carbetos; Metalurgia do Pó; Moagem de Alta Energia; Sinterização; Tratamentos Térmicos

ABSTRACT

GONÇALVES, P. H. (2021), *Study of the Reuse of Vanadis®8 Superclean Steel through the Powder Metallurgy Route using the High Energy Milling technique (Mechanical Milling)*. Itajubá, 174 p. Master's dissertation (*Materials Engineering*) – Institute of Physics and Chemistry, Federal University of Itajubá.

Uddeholm Vanadis®8 Superclean steel corresponds to the grade of cold work tool steels containing high contents of carbon, vanadium, chromium and molybdenum, high wear resistance, high mechanical strength and hardness, dimensional stability and good toughness, being used in various applications as in the manufacture of dies for mechanical forming, extruders, cutlery. They are supplied to demand in the form of ingots and billets which need to be machined to form the final product. The chips generated in the machining process are often remelted and/or maybe even discarded, which harms the environment, in addition to the loss of the material's added value. In order to reuse metallic waste, the Powder Metallurgy (PM) route has proven to be an efficient alternative for having high use of raw material, low energy consumption, production of parts / components with structural and mechanical homogeneity and good superficial finish. Thus, this work had as objective the production of metallic powders by the process of high energy ball milling (HEBM) from the reuse of Vanadis®8 steel chips with and without addition of carbides. As a comparative effect on the efficiency of the HEM, three series were determined: with addition of vanadium carbides (V8VC), a mixture of vanadium, chromium and molybdenum carbides - V8(VMoCr)C and without addition of carbides (V8SC). The morphology and granulometry analyzes of the powders at different milling times were performed by scanning electron microscopy and particle size analysis by laser diffraction. The structural and mechanical characterization of the sintered, quenched and tempered were performed by scanning electron microscopy, optical microscopy, X-ray diffraction, bulk density via Archimedes and by MO, Vickers microhardness and compression testing. The results reveal that all the usual conditions in the HEBM were efficient, with an emphasis on the V8(VMoCr)C series, with an average particle size of 11.48 μm . The sintering parameters improve, increasing the average density by 86.31% in relation to the CR material, with an emphasis on a V8SC series (87.46%), evidenced by the lower apparent porosity. The quenching and tempering heat treatments promoted an increase in the microhardness and compressive strength of the new materials developed, mainly after the tempering, where the microhardness was close to the CR material, also treated. Regarding the results of maximum compressive strength and modulus of elasticity, as three series presented approximately equal values, considering the standard deviation, with emphasis on the additions of V8VC, which presented high compressive strength of 1710.29 MPa, and for the samples V8(VMoCr)C wich presented an elastic modulus of 17945.28 MPa. The microstructural transformations for the materials developed in this work were similar to Vanadis®8 steel as received. Therefore, the PM process using the HEBM technique proves to be an efficient alternative route in the reuse of Vanadis®8 tool steel chips.

Keywords: Vanadis®8 steel; Chip recycling; Addition of carbides; Powder Metallurgy; High Energy Milling; Sintering; Heat treatments.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração esquemática dos pilares que definem os aços ferramenta.....	27
Figura 2 - Morfologia das partículas de pós	36
Figura 3 - Etapas do processo de fabricação de aços ferramenta pela rota da metalurgia do pó	37
Figura 4 - Micrografias do aço ferramenta T15 (estado temperado). a) metalurgia convencional; b) Metalurgia do pó	39
Figura 5 - Micrografia do aço Vanadis [®] 8 após tratamento térmico (têmpera seguida de triplo revenido). Imagem obtida do MEV. Matriz composta de (Fe- α) com carbeto do tipo MC distribuídos na matriz	40
Figura 6 - Comparação entre as propriedades mecânicas dos aços da família Vanadis e AISI D2.....	41
Figura 7 - Dureza de diferentes carbeto complexos comparada com a martensita em aços ferramenta.....	44
Figura 8 - Micrografias obtidas pelo MEV das microestruturas após TT de têmpera e revenido. Os carbeto mais escuros são do tipo MC enquanto os mais claros do tipo M ₇ C ₃ . a) Vanadis [®] 8; b) Vanadis [®] 10.....	46
Figura 9 - Micrografia do aço Vanadis [®] 30 obtidos via MEV. a) Estado recozido. b) estado temperado. Carbeto: 1 e 4 (M ₆ C); 2 (MC); 3 (M ₇ C ₃)	51
Figura 10 - Curvas de revenimento dos aços ferramenta	52
Figura 11 – Mecanismo de moagem do pó. Colisão entre as esferas de moagem e corpos moedores.....	57
Figura 12 - Moinho planetário e demonstração do mecanismo do movimento dos corpos moedores dentro do recipiente de moagem	60
Figura 13 - Formação de loops de Orowan em partículas de segunda fase.....	66
Figura 14 - Representação esquemática da prensagem uniaxial dos pós.	68
Figura 15 - Sequência dos estágios de sinterização.....	69
Figura 16 - Fluxograma esquemático da rota experimental do trabalho	71
Figura 17 – Bloco Aço Vanadis [®] 8	72
Figura 18 - Processo de usinagem do aço Vanadis [®] 8. (a) Vista frontal da fresa; (b) usinagem do bloco metálico	74
Figura 19 - Cavacos do aço Vanadis [®] 8 provenientes do processo de usinagem. Observação via estereoscópio	75

Figura 20 - Moinho planetário de alta energia. (a) Moinho em operação. (b) Disposição dos jarros de moagem.....	78
Figura 21 - Configuração das peneiras no agitador eletromagnético	79
Figura 22 – Representação do CP de 1,5g de pós V8SC obtido após prensagem.....	81
Figura 23 - Forno tubular (Nabertherm).....	82
Figura 24 - Ilustração do ciclo térmico do processo de sinterização de todas as amostras	83
Figura 25 - Representação esquemática final dos ciclos térmicos dos processos térmicos utilizados nas amostras obtidas pelo processo de MAE e compactação	84
Figura 26 - Analisador de tamanho de partículas	85
Figura 27 - Microscópio Eletrônico de Varredura.....	87
Figura 28 - Difratorômetro de Raios X.....	88
Figura 29 - Desenho esquemático do ensaio de Microdureza Vickers.....	91
Figura 30 - Desenho esquemático da análise de fração de porosidade via MO	93
Figura 31 - Micrografia do aço Vanadis [®] 8 no estado CR obtido via MO. Presença de carbeto arredondados dispersos na matriz ferrítica. Ataque químico Nital (5%) durante 30s.....	94
Figura 32 - Difratorograma de Raios X. Condição: amostra como recebida (“bulk”).....	96
Figura 33 - Cálculo termodinâmico das fases presentes entre 300 a 1300°C. Fração molar versus Temperatura (°C).....	97
Figura 34 - Micrografia do aço Vanadis [®] 8 no estado CR obtido via MEV-ERE. Presença de carbeto esferoidizados dispersos na matriz ferrítica e presença de poros.....	98
Figura 35 - Análise pontual da amostra no estado CR via energia dispersiva de raios X. (a) Micrografia da amostra via MEV-ERE. Análise química pontual (b) Ponto 1; (c) Ponto 2 e (d) Ponto 3.....	99
Figura 36 - Microdureza (HV) do material no estado CR (recozido)	101
Figura 37 - Volume de Partículas com granulometria superior a 150 um em função do tempo de moagem nas rotações de 350 e 400 rpm. a) Série de cavacos sem adição de carbeto; b) Série de cavacos com adição de 5%p. de VC; c) Série de cavacos com adição de 5%p. (VC + Mo ₂ C + Cr ₃ C ₂)	103
Figura 38 - Distribuição volumétrica em função do tamanho de partícula da série V8SC via difração a laser. Tempo de moagem: 10, 20 e 30 horas	106
Figura 39 -Morfologia das partículas V8SC (MEV-SE) após 10 h de moagem.....	107
Figura 40 - Micrografias (MEV-ES) e distribuição volumétrica das partículas da série V8SC (difração a laser). (a) e (b) 10 horas; (c) e (d) 20 horas; (e) e (f) 30 horas.....	108

Figura 41 - Distribuição volumétrica em função do tamanho de partícula. Série com adição de carbeto de vanádio (V8VC) via difração a laser. Tempo de moagem: 10, 20 e 30 horas.....	111
Figura 42 - (a) Mapeamento via EDS dos pós do aço Vanadis [®] 8 com adição de 5%p. de carbeto de vanádio (V8VC) após 30 horas de moagem. (b) Mapeamento para identificação de partículas de vanádio.....	112
Figura 43 - Micrografias (MEV-ES) e distribuição volumétrica das partículas da série V8VC (difração a laser). (a) e (b) 10 horas; (c) e (d) 20 horas; (e) e (f) 30 horas	114
Figura 44 - Distribuição volumétrica em função do tamanho de partícula da série V8(VMoCr)C com adição de carbeto de vanádio (VC), cromo (Cr ₃ C ₂) e molibdênio (Mo ₂ C) via difração laser. Tempo de moagem: 10, 20 e 30 horas	116
Figura 45 - (a) Mapeamento via EDS dos pós do aço Vanadis [®] 8 com adição de 5%p. de carbeto de vanádio (VC), cromo (Cr ₃ C ₂) e molibdênio (Mo ₂ C) após 30 horas de moagem. Mapeamento para identificação de partículas: (b) vanádio; (c) molibdênio; (d) cromo.	117
Figura 46 - Micrografias (MEV-ES) e distribuição volumétrica das partículas da série V8(VMoCr)C. (a) e (b) 10 horas; (c) e (d) 20 horas; (e) e (f) 30 horas via difração a laser. .	119
Figura 47 - Distribuição trimodal simétrica. (a) representação genérica da estrutura do particulado. (b) representação estatística.....	120
Figura 48 - Representação esquemática do mecanismo de moagem dos cavacos do aço Vanadis [®] 8 com adição de carbeto. Sistema dúctil-frágil.....	121
Figura 49 - Difratogramas de raios X após 10, 20 e 30 horas de MAE. (a) e (b) V8SC; (c) e (d) V8VC; (e) e (f) V8(VMoCr)C.....	123
Figura 50 - Tamanho médio de cristalito. a) Fe- α ; b) VC	124
Figura 51 - Representação esquemática dos estágios de sinterização. Micrografia da amostra V8VC sinterizada via MO.	126
Figura 52 - Comparação entre as densidades: a verde, sinterizada e aparente das amostras V8SC, V8VC e V8(VMoCr)C	126
Figura 53 - Relação entre porosidade aparente, densificação e contração volumétrica das séries V8SC, V8VC e V8(VMoCr)C	128
Figura 54 - Micrografias via MO das amostras sinterizadas. a) V8SC; b) V8VC; c) V8(VMoCr)C. Poros (região destacada em vermelho).	129
Figura 55 - Comparação dos resultados de porosidade das amostras sinterizadas pelo método de densidade de Arquimedes (aparente) e via MO.....	130
Figura 56 - Micrografia (MEV-ERE) do material como recebido (recozido).....	131

Figura 57 - Micrografia (MEV-ERE) do material como recebido temperado.	132
Figura 58 -Micrografia (MEV-ERE) do material como recebido após duplo revenido.....	133
Figura 59 - Difratomia de raios X das amostras CR (recozida), temperada e revenida.....	135
Figura 60 - Micrografia (MEV-ES) da série V8SC sinterizado.	136
Figura 61 - Micrografia (MEV-ES) da série V8SC sinterizado + temperado.	136
Figura 62 - Micrografia (MEV-ERE) da série V8SC sinterizado + temperado + duplo revenido.	137
Figura 63 - Difratomia de raios X das amostras V8SC (sinterizada, temperada e revenida)	138
Figura 64 - Micrografia (MEV-ES) da série V8VC sinterizado.	140
Figura 65 - Micrografia (MEV-ERE) da série V8VC sinterizado + temperado.	140
Figura 66 - Micrografia (MEV-ERE) da série V8VC sinterizado + temperado + duplo revenido.	141
Figura 67 - Difratomia de raios X das amostras V8VC (sinterizada, temperada e revenida)	142
Figura 68 - Micrografia (MEV-ES) da série V8(VMoCr)C sinterizado.	144
Figura 69 - Micrografia (MEV-ERE) da série V8(VMoCr)C sinterizada + temperada.....	144
Figura 70 - Micrografia (MEV-ERE) da série V8(VMoCr)C sinterizada + temperada + duplo revenido.	145
Figura 71 - Difratomia de raios X das amostras V8(VMoCr)C (sinterizada, temperada e revenida).....	146
Figura 72 - Difratomia de raios X das amostras de carbetos de vanádio (VC); molibdênio (Mo ₂ C) e cromo (Cr ₃ C ₂).....	146
Figura 73 - Gráfico das curvas de revenimento (microdureza HV versus temperatura °C) do aço Vanadis®8. CR (amostras submetidas a duplo revenimento) e Uddeholm 2016 (catálogo)..	147
Figura 74 - Gráfico de comparação dos ensaios de microdurezas HV das amostras CR, V8SC, V8VC e V8(VMoCr)C nas condições: sinterizadas, temperadas e revenidas.....	149
Figura 75 - Curvas de Tensão de Compressão (MPa) versus deformação (mm/mm) das amostras CR (recozida).....	155
Figura 76 - Curvas de Tensão de Compressão (MPa) versus deformação (mm/mm) das amostras sinterizada. (a) V8SC; (b) V8VC e (c) V8(VMoCr)C	156
Figura 77 - Curvas de Tensão de Compressão (MPa) versus deformação (mm/mm) das amostras após duplo revenimento. (a) V8SC; (b) V8VC e (c) V8(VMoCr)C	157

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação AISI dos aços ferramenta.....	28
Tabela 2 - Morfologia dos pós elementares associados a cada tipo de processamento.....	36
Tabela 3 - Exemplos de aços ferramenta sinterizados.....	38
Tabela 4 - Sequência de transformações durante a solidificação do AISI M2.....	42
Tabela 5 - Temperatura média de precipitação de carbetos em aços ferramenta.....	45
Tabela 6 - Fração volumétrica e dureza dos carbetos obtidos pelo software Thermo-Calc.....	46
Tabela 7 - Resumo da presença de carbetos nos aços da família Vanadis antes e após o processo de TT de têmpera.....	49
Tabela 8 - Processo de Usinagem de Metais.....	54
Tabela 9 – Rendimento de matérias-primas e consumo energético dos processos de fabricação.....	55
Tabela 10 - Propriedades dos carbetos.....	64
Tabela 11 - Adição de carbetos / óxidos no processo de MAE para redução de partícula (Mechanical Milling).....	64
Tabela 12 - Composição química do aço Vanadis [®] 8 (% em peso).....	72
Tabela 13 - Propriedades dos carbetos utilizados no processo MAE.....	73
Tabela 14 - Denominações das séries utilizadas no processo de moagem de alta energia.....	76
Tabela 15 - Calculo percentual da adição de carbetos na série V8(VMoCr)C.....	77
Tabela 16 - Composição dos agentes moedores no processo de moagem.....	77
Tabela 17 - Parâmetros de Moagem do estudo preliminar.....	78
Tabela 18 - Parâmetros do processo de MAE.....	80
Tabela 19 - Informações dos padrões cristalográficos utilizados neste trabalho.....	89
Tabela 20 - valores referentes às distribuições volumétricas em função do tamanho de partículas (D10, D50 e D90) da série V8SC via difração a laser.....	105
Tabela 21 - valores referentes às distribuições volumétricas em função do tamanho de partículas (D10, D50 e D90) da série V8VC via difração a laser.....	109
Tabela 22 - Valores referentes às distribuições volumétricas em função do tamanho de partículas (D10, D50 e D90) da série V8(VMoCr)C via difração a laser.....	115
Tabela 23 - Diferença percentual da granulometria das séries V8SC e V8VC comparados com a melhor série - V8(VMoCr)C após 30 horas de moagem.....	116
Tabela 24 - Comparação do tamanho médio de partícula, processo de obtenção de pós e morfologia obtidos neste trabalho com outras pesquisas.....	122

Tabela 25 - Tensão de Compressão Máxima (MPa) e Módulo de Elasticidade (GPa) das amostras CR, V8SC, V8VC e V8(VMoCr)C nas condições: sinterizadas, temperadas e revenidas..... 154

LISTA DE SIGLAS

ABNT NBR – Associação brasileira de normas técnicas;
AISI – American Iron and Steel Association;
AOD – Argon oxygen Descarburization;
ASM – American Society for metals (sociedade americana para metais);
BIR – Bureau of international recycling;
CAPES – Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível Superior;
CCC – estrutura cristalina cúbica do corpo centrado;
CFC – estrutura cristalina cúbica de face centrada;
CMC – Carboximetilcelulose;
CMM – Compósitos de Matriz Metálica;
CPs – Corpos de prova;
CR – material na condições como recebido;
D10, D50 e D90 – Distribuição acumulativa de 10, 50 e 90%;
DRX – Difractometria de Raios X
EAF – Electric arc furnace (forno elétrico a arco);
EDS – Energia dispersiva de raios X;
ERE – Modo elétron retroespalhado;
ES – Modo elétron secundário;
GAP – Gas of atomization process (processo de atomização por gás);
HB – Escala de Dureza Rockwell B;
HDH – Hidrogenação – desidrogenação;
HIP – Hot isostatic pressing (Prensagem isostática a quente);
HRC – escala de dureza Rockwell C;
HV – escala de dureza e Microdureza Vickers;
ICSD – Inorganic Crystal structure database (base de dados de materiais inorgânicos);
IEM – Instituto de engenharia mecânica;
LAMP – Laboratory of Advanced Metals *and Processing* (Laboratório de metais e processamento avançados);
LCE – Laboratório de caracterização estrutural;
LMM – Laboratório de materiais e metalurgia;
LPCM – Laboratório de processamento e caracterização de materiais;
LSCs – Large secondary carbides (Carbetos secundários grandes);
MA – Mechanical Alloying;
MAE – Moagem de alta energia;
MEV – Microscopia eletrônica de varredura;
MM – Mechanical Milling;
MO – Microscopia ótica;
MP – Metalurgia do Pó;
NTC – Núcleo de Tecnologia de Compósitos;
PCs – Primary carbides (carbetos primários);
SCs – Secondary carbides (carbetos secundários);
SSCs – Small secondary carbides (Carbetos secundários pequenos);
TT – Tratamento térmico;
UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá;
UNIFESP – Universidade Federal de São Paulo;
V8(VMoCr)C – Vanadis^{®8} com adição de 5%p. de carbeto de (vanádio, cromo e molibdênio);
V8SC – Vanadis^{®8} sem adição de carbeto;

V8VC – Vanadis[®]8 com adição de 5%p. de carbeto de vanádio;
WAP – Water of atomization process (processo de atomização por água);

LISTA DE SÍMBOLOS

%at. – percentual atômico;
%p. – percentual em peso;
%v. – percentual em volume;
® - marca registrada;
°C – Grau Celsius (temperatura);
Å – Ângström (10^{-10} metros);
Cr₃C₂ – carbeto de cromo
CuK α – Radiação monocromática do cobre;
d – Diâmetro do CP (mm);
D – Tamanho de cristalito (nm);
 ϵ - Carbeto de estequiometria aproximada Fe₂-4C de estrutura hexagonal compacta;
g – Grama (massa);
GPa – Giga-pascal (tensão 10^9 Pa)
h – Altura do CP (mm);
J – Joule;
k – Constante de Scherrer;
Kg – quilograma (massa);
L – Fase líquida;
m/s – metros por segundo (velocidade);
MC, M₇C₃, M₆C, M₂₃C₆, M₃C; M₂C – carbetos metálicos;
M_f – Temperatura de transformação martensítica final;
m_i – massa do CP imerso (g);
M_i – Temperatura de transformação martensítica inicial;
MJ – Mega Joule (10^6)
mm – milímetro (10^{-3} metros);
Mo₂C – carbeto de molibdênio
m_s – massa seca do CP (g);
m_u – massa úmida do CP (g);
nm – nanometro (10^{-9} metros)
rpm – rotações por minuto;
tf – tonelada-força
v_c – velocidade de corte (m/min);
 α – Fase ferrítica (CCC);
 α' – Martensita (Tetragonal de corpo centrado);
 α'_R – Martensita Revenida;
 α_P – profundidade de corte (mm);
 β_L – Largura a meia altura (FWHM) do pico de difração;
 γ – Fase austenítica (CFC);
 γ_R – Austenita Retida;
 δ – Fase ferrita delta (CCC);
 θ – Ângulo de incidência em relação ao plano difratado;
 λ – Comprimento de onda da radiação incidente;
 μm – micrometro (10^{-6} metros);
 ρ – densidade (g/cm³);
 ρ_a – densidade aparente (g/cm³);
 ρ_t – densidade teórica do material como recebido (g/cm³);

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	22
1.1 JUSTIFICATIVAS	24
2 OBJETIVOS.....	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1 Aços ferramenta.....	26
3.2 Classificação dos aços ferramenta	27
3.2.1 Aços para trabalho a frio (<i>Cold work tool steels – D</i>).....	29
3.3 Efeitos dos elementos de liga	30
3.4 Obtenção dos aços ferramenta	32
3.4.1 Rota convencional – Fusão primária.....	32
3.4.2 Processo de Metalurgia do Pó	33
3.5 Aços fabricados pela rota da metalurgia do pó.....	38
3.5.1 Aços Vanadis.....	39
3.6 Carbetos e formação de fase dos aços ferramentas.....	42
3.7 Microestrutura e tratamento térmico	46
3.7.1 Endurecimento dos aços ferramenta	48
3.7.1.1 Austenitização/ Têmpera.....	48
3.7.1.2 Revenimento	51
3.8 Reciclagem de materiais	53
3.9 Moagem de alta energia.....	56
3.9.1 Componentes Dúctil – Dúctil.....	57
3.9.2 Componentes dúctil – frágil	58
3.9.3 Componentes frágil – frágil.....	59
3.9.4 Parâmetros de moagem	59
3.9.5 - Tipos de moinhos	60
3.9.6 Velocidade de Moagem.....	61

3.9.7 Tempo de Moagem.....	61
3.9.8 Relação de peso massa/esfera	62
3.9.9 Atmosfera de Moagem	63
3.10 Aumento da eficiência de moagem e propriedades mecânicas a partir da adição de carbetos.....	63
3.11 Compactação.....	66
3.12 Sinterização.....	68
4 MATERIAIS E MÉTODOS	71
4.1 Materiais	72
4.2 Métodos	73
4.2.1 Obtenção dos cavacos	74
4.2.2 Moagem de alta energia	75
4.2.3 Peneiramento das partículas	79
4.3 Compactação dos pós	80
4.4 Medidas de densidade a verde	81
4.5 Tratamentos térmicos.....	82
4.5.1 Sinterização	82
4.5.2 Têmpera.....	83
4.5.3 Revenimento após sinterização e têmpera	84
4.6 Caracterização microestrutural – material CR, pós precursores e material sinterizado.....	85
4.6.1 Análise do tamanho de partícula	85
4.6.2 Preparação dos CP's (Estado CR e Sinterizado).....	86
4.6.3 Microscopia Óptica (MO)	86
4.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)	86
4.6.5 Difratomia de Raios X (DRX)	87
4.6.5.1 Cálculo do tamanho de cristalito.....	89

4.7	Simulação computacional.....	90
4.8	Caracterização mecânica	90
4.8.1	Ensaio de Microdureza.....	90
4.8.2	Ensaio de Compressão	91
4.8.3	Avaliação da densidade e porosidade (após sinterização)	92
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	94
5.1	Caracterização do Aço Vanadis [®] 8 no estado CR (“bulk”).....	94
5.1.1	Caracterização microestrutural e química	94
5.1.2	Caracterização Química	98
5.1.3	Ensaio de microdureza Vickers.....	101
5.2	Caracterização dos pós	102
5.2.1	Estudo prévio da rotação adequada para o início do processo de MAE	102
5.2.2	Caracterização microestrutural e granulométrica dos pós – Rotação definida: 400 rpm.....	104
5.2.2.1	Análise do tamanho de partícula para o Vanadis [®] 8 sem adição de carbeto (V8SC).....	104
5.2.2.2	Morfologia e distribuição das partículas V8SC	106
5.2.2.3	Análise do tamanho de partícula para Vanadis [®] 8 com adição de carbeto de Vanádio (V8VC).....	109
5.2.2.4	Morfologia e distribuição das partículas V8VC.....	112
5.2.2.5	Análise do tamanho de partícula para o Vanadis [®] 8 com adição de carbeto de vanádio (VC), molibdênio (Mo2C) e de cromo (Cr3C2) - V8 (VMoCr)C	115
5.2.2.6	Morfologia e distribuição das partículas V8 (VMoCr)C	118
5.3	Análise dos pós selecionados para compactação.....	119
5.4	Difratogramas de raios X após MAE e tamanho de cristalito	122
5.5	Tratamentos térmicos.....	125
5.5.2	Sinterização	125
5.5.3	Caracterização das amostras (densidade / porosidade)	125

5.6 Caracterização estrutural após aos tratamentos térmicos (sinterização – têmpera – revenimento).....	130
5.6.1 Como recebida.....	131
5.6.1.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	131
5.6.1.2 Difratomia de Raios X.....	133
5.6.2 V8SC.....	135
5.6.2.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	135
5.6.2.2 Difratomia de Raios X.....	137
5.6.3 V8VC.....	138
5.6.3.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	138
5.6.3.2 Difratomia de Raios X.....	141
5.6.4 V8(VMoCr)C.....	142
5.6.4.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	142
5.6.4.2 Difratomia de Raios X.....	145
5.7 Caracterização mecânica.....	147
5.7.1 Ensaio de Microdureza.....	147
5.7.2 Resistência à compressão.....	151
6 CONCLUSÃO.....	158
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	160
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	161
9 APÊNDICES.....	170

1 INTRODUÇÃO

O crescente avanço da tecnologia nos últimos anos tem levado a indústria a buscar novos meios de otimização de produto e processos, com o intuito de atender o mercado cada vez mais exigente, visando produtos de alta qualidade, aumento de produtividade, redução de custos e impactos ambientais.

O aumento da demanda de produtos metálicos nas indústrias automotiva, aeroespacial, de transporte e moldagem, tem levado ao desenvolvimento de materiais que possam suprir as necessidades das indústrias de conformação mecânica em geral. De todos os materiais existentes, os aços ferramenta são os mais utilizados na fabricação de ferramentas de corte, matrizes, moldes, extrusoras, conformação de chapas e entre outras aplicações na indústria de conformação mecânica. A alta aplicação deste aço se deve ao seu baixo custo e suas excelentes propriedades mecânicas (Tobola et al., 2017; Tanski et al., 2014)

Os aços ferramenta caracterizam-se pela alta presença de carbono e elementos formadores de carbeto, como Vanádio, Molibdênio, Cromo, Tungstênio e Manganês. Após o processamento e tratamento térmico, os aços ferramenta são capazes de atender condições que exijam resistência ao desgaste abrasivo e adesivo, resistência mecânica, altas pressões de contato, temperaturas elevadas e altas cargas de impacto. São fabricados pelos processos de fundição convencional e por metalurgia do pó. Este último tem ganhado destaque nas últimas décadas devido a uma série de fatores, tais como: econômico, operacional e microestrutural (Silva & Mei, 2006; Lomne et. al., 2019).

A rota da MP é uma excelente alternativa na fabricação de aços altamente ligados, devido à obtenção de uma microestrutura homogênea e com carbeto refinados dispersos na matriz. A rota convencional, mesmo sendo muito utilizada, o torna inviável nestes casos, principalmente nos aços com alto teor de Vanádio, pois ocorrem problemas de crescimento e má distribuição de carbeto primários do tipo MC (rico em Vanádio) na etapa de solidificação, tornando um material com microestrutura heterogênea. Como consequência, esses problemas limitam a dureza do aço e o processo de tratamento térmico (Oliveira, 2018; Chang et. al., 2017; Lima, 2008).

O aço Uddeholm Vanadis[®]8 *SuperClean* consiste em um aço ferramenta ligado ao cromo, vanádio e molibdênio, com alto teor de carbono, fabricado pela rota da MP, ou seja, por atomização com nitrogênio, prensagem isostática à quente e tratamentos termomecânicos na qual são fundamentais para obter excelentes propriedades mecânicas como alta resistência ao

desgaste associados a boa tenacidade, alta resistência à compressão, elevada dureza e estabilidade durante os tratamentos térmicos.

Devido à complexidade de fabricação e composição química, o aço Vanadis^{®8} possui um alto valor comercial (R\$ 315,00 / Kg). São disponibilizados no estado recozido em forma de barras e lingotes. Para dar forma ao produto final, são usinados para obter peças com geometrias complexas e tratados termicamente conforme a aplicação desejada.

Contudo, no processo de usinagem são gerados cavacos que são descartados incorretamente, causando uma perda do valor agregado e, principalmente, um fator contribuinte para os impactos ambientais (Uddeholm, 2016; Deforge, 2007).

Com a finalidade de reaproveitar esses cavacos, e até mesmo os componentes metálicos que atingem o final da vida útil, a técnica de Moagem de Alta Energia (MAE) é uma excelente alternativa. A partir desta técnica, é possível a formação de ligas e cominuição de materiais, bem como o processamento de materiais dúcteis, refratários (tungstênio, molibdênio e nióbio) e de carbetos com dureza elevada de alto ponto de fusão. Após a obtenção dos pós, em determinado tempo e com alta velocidade de rotação, são compactados e aquecidos a uma temperatura abaixo de fusão (sinterização) e posteriormente, são tratados termicamente (Danninger et. al., 2013; Suryanarayna, 2001).

Neste contexto, os cavacos do aço Uddeholm Vanadis^{®8} *SuperClean* serão reciclados a partir da rota da metalurgia do pó, para o desenvolvimento de um novo material promissor, composto por resíduos metálicos e adição de carbetos de vanádio, molibdênio e cromo.

Portanto, este trabalho propõe utilizar a técnica de MAE, seguida de compactação dos pós obtidos, sinterização e tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, para possibilitar o reaproveitamento dos resíduos metálicos, como cavacos e rebarbas do aço Vanadis^{®8} que, até então, seriam descartados inadequadamente, causando impactos ambientais, perda do valor agregado, além de consumir menos energia em relação ao processo de fundição.

1.1 JUSTIFICATIVAS

No processo de usinagem de metais, uma grande quantidade de resíduos em forma de sucatas e/ou cavacos são gerados. Considerando os aspectos econômicos e ambientais, a reciclagem é uma alternativa para desenvolver produtos de alto valor agregado além de reduzir os impactos ambientais devido ao descarte inadequado. Além disso, com a reciclagem de metais é possível reduzir a extração de metais e consequentemente, reduz os custos de produção e ambiental. Considerando a reciclagem de 1 t de aço por exemplo, é possível economizar 1,1 t de minério de ferro, 630 Kg de carvão e 55 Kg de calcário, tendo em mente que estes recursos minerais não são renováveis, ou seja, estão presentes em quantidades finitas na terra. A economia energética anual gerada pela reciclagem, chega até a 75%. (Verma et al., 2018)

O destino principal de sucatas metálicas, principalmente de aços, é a refusão, que demanda elevadas temperaturas e consequentemente, têm-se elevado consumo energético. Outros problemas causados pela refusão é a geração de escórias e emissão de poluentes, fatos que contribuem para o aumento dos impactos ambientais.

A rota da metalurgia do pó têm sido uma alternativa eficiente na reciclagem de metais nos últimos anos, apresentando muitas vantagens em relação ao processo de refusão. A principal delas é o baixo consumo energético durante a produção além de possibilitar a fabricação de peças de geometrias complexas, com grande repetibilidade, descartando o processo de acabamento (usinagem), o que evita a geração de cavacos e reduz o consumo energético. (Delforge et al., 2007)

Sendo assim, a justificativa desta pesquisa é a reutilização de cavacos do aço Vanadis®8 com e sem adição de carbeto para obter um novo material com propriedades mecânicas semelhantes ao material como recebido, além de ser uma maneira de minimizar os impactos gerados pelo seu descarte, através de uma solução viável economicamente e sustentável ao meio ambiente. A escolha pela moagem de alta energia se deve pela eficácia desta técnica na obtenção de pós metálicos, com granulometria podendo ser submicrométricas e nanométricas devido os impactos gerados entre os agentes moedores que são submetidos em elevada velocidade de rotação. (Suryanarayana, 2001)

2 OBJETIVOS

Esta pesquisa tem como objetivo a reutilização de cavacos metálicos do aço ferramenta Vanadis^{®8} pela rota da metalurgia do pó, especificamente pela técnica da Moagem de Alta Energia para a obtenção de pós metálicos a partir de materiais oriundos do processo de usinagem (cavacos) com e sem adição de carbetos.

Os objetivos específicos são:

- Analisar a influência da adição dos carbetos de vanádio, cromo e molibdênio no processo de moagem de alta energia com o intuito de obter partículas com granulometria reduzida em menores tempos de processamento;
- Caracterização estrutural e mecânica das amostras após a sinterização, têmpera e revenido para comparar e analisar a eficiência do tratamento térmico e adição de carbetos nas propriedades mecânicas (microdureza e resistência à compressão) das amostras;
- Possível validação do material reciclado, obtendo resultados semelhantes ao material como recebido, e/ou aplicações que demandam as propriedades mecânicas obtidos neste trabalho.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços ferramenta

Aços ferramenta correspondem a uma classe de aços de alto teor de carbono, capazes de serem endurecidos e temperados que seguem em um sistema multicomponente Fe-C-X, onde X pode ser representado por um grupo de elementos como Cromo, Tungstênio, Molibdênio, Vanádio e Cobalto. A formação de carbeto ocorre a partir da combinação desses elementos com o Carbono, sendo responsáveis pelo aumento das propriedades mecânicas. No entanto, devido à alta presença dos elementos de liga, o processo siderúrgico é complexo e necessita de um controle rígido de composição química e da minimização da formação de impurezas (Zhou et. al., 2017; Tanski et. al., 2014; Jurcy et al., 2019).

Representam uma classe de aços especiais, devido a suas excelentes propriedades mecânicas associadas a um baixo custo. Consiste em uma liga metálica, com alta qualidade, distinguindo-se dos aços comuns e baixa liga em relação às propriedades mecânicas, composição química, estabilidade dimensional e aplicações. São usados para a fabricação de moldes, matrizes, ferramentas manuais, acessórios mecânicos para corte, moldagem, conformação, estampagem, podendo ser empregados em operações sob temperaturas elevadas e ambiente.

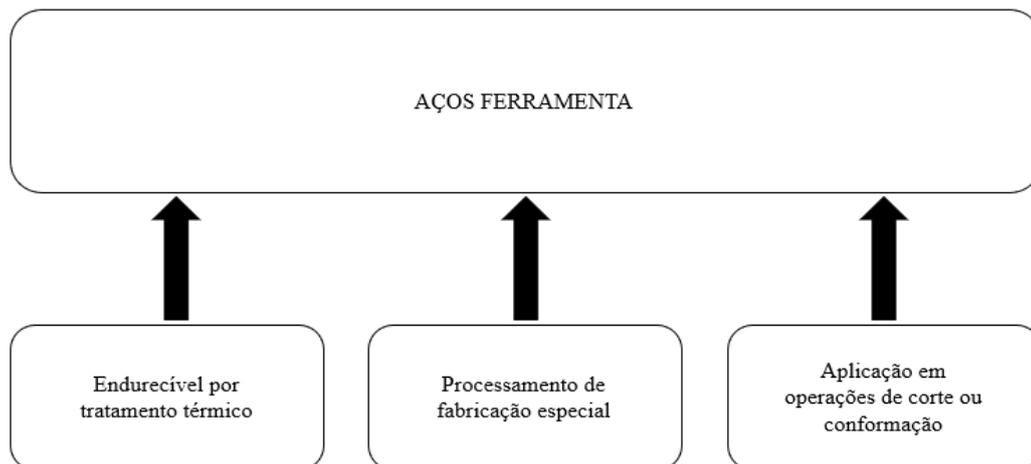
As aplicações são consequências de suas propriedades mecânicas como: alta resistência ao desgaste, boa tenacidade, alta resistência à compressão, alta resistência mecânica a altas temperaturas e dureza elevada. O aço ferramenta, talvez, seja a única classe de aços capazes de processar outros tipos de aços e outros materiais como metais não ferrosos, plásticos e aços com dureza inferior (Asm, 1998; Paz, 2016).

A figura 1 representa as três principais características de um aço ferramenta. A primeira característica mostra que o aço ferramenta pode apresentar variedade na composição química, podendo ser desde um simples aço carbono, até mesmo, ligas com alta concentração de elementos de liga. Uma característica comum para essa variedade de composição química dá-se pela capacidade de ser tratado termicamente, ou seja, as propriedades dos aços ferramenta pode ser melhoradas a partir do tratamento térmico de têmpera (endurecimento), seguido de revenimento, se necessário, pois está diretamente relacionado à aplicação do mesmo (Mesquita, 2016).

A segunda característica refere-se ao processamento, os aços ferramenta diferem-se de outros tipos de aços, devido à complexidade de sua obtenção. Quando comparados com outras classes, os aços ferramenta representam um grupo muito pequeno em relação a produção anual. Isto é um dos fatores que diferem do processamento de outras classes, que são produzidas em larga escala (Mesquita, 2016).

A última característica, diz respeito à aplicação desses aços. A gama de aplicações dá-se pela capacidade dos aços alcançarem propriedades adequadas para cada aplicação. Essa classe de aço é dividida em seis categorias: trabalho a frio, resistência a choques, trabalho a quente, ferramentas de corte à alta velocidade, molde e para outras finalidades especiais (Mesquita, 2016).

Figura 1 - Ilustração esquemática dos pilares que definem os aços ferramenta



Fonte: Adaptado de Mesquita, 2016.

3.2 Classificação dos aços ferramenta

Segundo a AISI (*American Iron and Steel Institute*), os aços ferramentas são classificados de acordo com a composição química, aplicação e tratamento térmico. O primeiro está relacionado aos aços que contêm elementos de liga com alta proporção, como Tungstênio, Cromo e Vanádio.

A segunda classificação relaciona-se à aplicação, e a terceira, está relacionada ao tratamento térmico que o aço ferramenta é submetido, em específico o meio onde a têmpera é realizada. A tabela 1, exemplifica os principais tipos de aços ferramenta (Roberts, 1998; ASTM A 681- 08).

Tabela 1 - Classificação AISI dos aços ferramenta

Classe (Aços ferramenta)	Características	Classificação AISI
Aços para trabalho a quente	Ligados ao W, Cr e Mo	H
Aços para trabalho a frio	Alto teor de C, alta temperabilidade e são endurecidos ao ar	A
	Alto teor de C e Cr. Alta resistência à abrasão	D
	Baixa liga, endurecidos por têmpera em óleo	O
Aços resistentes ao choque	Composição química variada	S
Aços para ferramentas especiais	Baixa liga e composição de C variável	L
	Alto teor de C com composição de W variável	F
Aços para moldes	Baixo teor de C. Possíveis se serem usinados e cementados	P
Aços baixa liga	Endurecíveis em água	W
Aços rápidos	Alto teor de W	T
	Alto teor de Mo	M

Fonte: Adaptado de Roberts, 1998.

Os aços ferramenta, para trabalho a quente, são utilizados para a fabricação de ferramentas, onde são submetidos a temperaturas na faixa de 200 – 800°C. Propriedades como dureza, resistência ao desgaste e mecânica a altas temperaturas são extremamente importantes para este tipo de aço, que são alcançadas a partir do ajuste da composição química e tratamento térmico adequado (Demir et al., 2018). Estes aços são utilizados para a fabricação de moldes para extrusão de alumínio (Sommitsch, 2008) e de aços, moldes para fundição para materiais com baixo ponto de fusão e plásticos, forjamento e laminação a frio. A microestrutura para este tipo de aço ferramenta consiste em martensita, obtida após o tratamento térmico de têmpera com carbeto precipitados na matriz (Mertens et al., 2016).

A presença de Cr, V e Mo formam carbeto estáveis e impedem o deslocamento de discordâncias, possibilitando o aumento da resistência mecânica deste aço (Medvedeva et al., 2009; Asm, 1998).

Os aços rápidos tendem a ser a classe de aços ferramenta mais complexa, devido à combinação de características entre os aços ferramenta a quente e a frio. Esses aços apresentam propriedades como elevada dureza e resistência ao desgaste, característico de um aço para trabalho a frio, e também a resistência ao calor e à têmpera, semelhante aos aços para trabalho a quente. Estes aços são aplicados, principalmente, para ferramentas de corte, que geram um calor considerável durante o processo de usinagem, ou seja, ferramentas de torno, brocas, fresas e outras ferramentas de corte (Roberts, 1998)

Esse aquecimento gerado pelo atrito durante a usinagem gera um calor semelhante ao tratamento térmico de revenimento (Zhou et al., 2017). As propriedades mecânicas deste aço são alcançadas a partir da obtenção de uma microestrutura martensítica de alta liga, com carbeto primários não dissolvidos e secundários precipitados. Os principais carbeto correspondem a uma combinação do carbono com W, Mo e V (Boccalini et al., 2001).

A presença dos elementos químicos em suas composições e os tipos de tratamentos térmico são fatores determinantes para o alcance da microestrutura desejada e conseqüentemente, influenciam na formação de carbeto, temperabilidade e otimização das propriedades mecânicas (Asm, 1998).

3.2.1 Aços para trabalho a frio (*Cold work tool steels – D*)

Aços ferramenta para a trabalho a frio consistem em uma classe de aços onde o metal conformado está em temperaturas inferiores a 250 °C, em específico, à temperatura ambiente. Nesta faixa de temperatura, os aços ferramenta para trabalho a frio devem apresentar propriedades, como: alta dureza, alta resistência ao desgaste, estabilidade dimensional nos processos de têmpera e revenido. Este tipo de aço é característico na fabricação de ferramentas para processos de conformação mecânica, como: moldagem por estampagem, corte e cisalhamento, extrusão, laminadores de rosca. Estas ferramentas são aplicadas, principalmente, na conformação a frio de aços com baixo teor de carbono, ferros fundidos e materiais não ferrosos (Soares Junior 2006; Berger; Scheerer; Ellermeier, 2010).

Na maioria dos casos, os aços ferramenta, para trabalho a frio, não sofrem endurecimento secundário, devido à pequena presença de elementos responsáveis pelo endurecimento por precipitação como V e Mo. Dessa forma, em temperaturas superiores a 250 °C, a queda das propriedades mecânicas é notável. A exceção é feita nos casos dos aços de alto carbono (Mesquita, 2016).

A microestrutura dos aços ferramenta para trabalho a frio, na maioria dos casos, é composta por uma matriz de martensita revenida com carbeto complexos dispersos na matriz. Como consequência, obtêm-se um aço com excelente resistência ao desgaste, elevada dureza e alta estabilidade dimensional (Fukaura et. al., 1998).

Os aços ferramenta citados até aqui, classificados pela AISI, são fabricados pelo método de fabricação de metalurgia convencional. Com relação aos aços ferramenta para trabalho a frio, existem outras classes que não são citadas na tabela 1. Estes aços são fabricados pela rota da metalurgia do pó. Como são patenteados pelos respectivos fabricantes, não se incluem na classificação AISI. Estes aços caracterizam-se por apresentarem propriedades superiores, como resistência ao desgaste, dureza, resistência mecânica. Este fato pode ser explicado pelo processo da metalurgia convencional, em específico na etapa de solidificação, onde ocorre uma considerável segregação dos elementos de liga e uma má distribuição de carbeto, o que gera anisotropia. Além disso, o tempo de resfriamento de grandes lingotes permite o crescimento heterogêneo de carbeto dispersos na matriz (Paz, 2016; Sobotova et. al., 2016).

3.3 Efeitos dos elementos de liga

Os aços contêm uma variedade de elementos de liga e impurezas que estão associados à formação da austenita, ferrita e carbeto. A combinação dos elementos de liga, somada ao processo de tratamento térmico, produzem uma gama de microestruturas e propriedades (Totten, 2006).

Em relação ao efeito dos elementos químicos nos aços, podem ser divididos:

- Efeito dos elementos químicos na matriz;
- Formação de carbeto;

De acordo com o efeito na matriz, os elementos químicos são divididos em alfacênicos e gamagênicos. Os elementos alfacênicos são responsáveis por estimular a formação da ferrita, ou seja, contraem a fase γ e estabilizam a fase α . Os principais elementos alfacênicos são: Si, Cr, W, Mo, P, Al, Sn, Nb, B e S. Por outro lado, os elementos gamagênicos, estimulam a formação e estabilização da austenita (Ni, Co, Mn, Cu, C e N).

A combinação entre os elementos químicos pode formar carbeto durante o processamento do aço desde a fusão até nos tratamentos térmicos. Os principais elementos formadores de carbeto são: Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ti e Zr. (Totten, 2006).

Embora os aços apresentem uma variedade de elementos de liga, são citados abaixo os elementos da composição química da família do aço Vanadis.

- **Carbono:** De todos os elementos de ligas presentes nos aços ferramenta, é o mais importante. A faixa de composição é ampla e pequenas variações podem causar mudanças importantes nas propriedades mecânicas e na capacidade de corte. À medida que a concentração é aumentada, o número de carbeto complexos estáveis e a dureza também aumentam, melhorando a resistência ao desgaste. A liga estudada por Hwang et. al., 1998, continha uma porcentagem de carbono na faixa de 1,5 – 2,0%p., e após os TTs foi possível determinar que a porcentagem de carbono contido na matriz martensítica estava na faixa de 0,2 – 0,5%p. e o restante na forma de carbeto com os elementos V, Mo, Cr e W.

- **Silício:** O Si é um dos principais elementos desoxidantes utilizados na fabricação dos aços. Até a concentração de 0,30%p., o Silício se dissolve completamente na ferrita. Nos aços tratáveis termicamente, aumenta a capacidade de temperabilidade, resistência ao desgaste, limite de elasticidade e tensão de escoamento e resistência ao calor.

- **Manganês:** O Mn está presente praticamente em todos os aços em quantidades iguais ou superiores a (0,3%p.). Na maioria dos casos, atua como um desoxidante e dessulfurizador. Tem um efeito favorável ao forjamento, usinagem e temperabilidade. No entanto, é um fraco formador de carbeto. A adição em grande quantidade (superior a 2,0%p.) pode acarretar em problemas, como fragilização ao revenido, devido à combinação com elementos como P, S e Sb, que são segregados nos contornos de grão após a solidificação. (Totten, 2006)

- **Cromo:** Está sempre presente nos aços ferramenta. Geralmente, a composição está na faixa de 3 a 5%. O Cromo auxilia no aumento da dureza e tenacidade, além de aumentar a resistência à corrosão durante o tratamento térmico. O Cromo é formador de carbeto. A baixa relação Cr/C é formada apenas à cementita, ligada $(Fe, Cr)_3C$. Com o aumento da relação Cr/C, pode aparecer os carbeto do tipo $(Cr, Fe)_7C$ ou $(Cr, Fe)_{23}C_6$, ou até mesmo os dois tipos (Bílek et al., 2011).

- **Molibdênio:** Formador de carbeto do tipo M_2C . Dissolve-se, ligeiramente, na cementita, mas em altos teores, formam-se carbeto. O Molibdênio pode induzir o endurecimento secundário durante o tratamento térmico de revenimento e proporciona uma melhoria na resistência à fluência de aços de baixas ligas em temperaturas elevadas, além de aumentar a temperabilidade (Totten, 2006).

- **Vanádio:** Forte formador de carbeto, capaz de refinar o tamanho de grão, proporcionando um aumento da resistência mecânica. Muito utilizado em aços ferramenta devido ao aumento no endurecimento, formam carbeto de elevada dureza, que aumentam a

dureza a quente e aumento da resistência ao desgaste. Os carbetos de Vanádio geralmente são pequenos e tem alta estabilidade térmica. Em razão destes motivos, agem como barreiras, impedindo o crescimento de grão durante a austenitização (Totten, 2006; Bayer et. al., 1989; Bílek et al., 2011).

3.4 Obtenção dos aços ferramenta

Os aços ferramentas apresentam uma variedade de composição química e propriedades mecânicas. Desse modo, existe uma gama de aplicações e processos de fabricação. No entanto, a escolha ideal do processo depende, principalmente, do volume de produção, custo, limitações de processo e qualidade aprimorada. A seguir, serão apresentados os processos mais comuns, como o processo de fusão convencional e metalurgia do pó. Esse último tem ganhado destaque desde o início na década de 1970.

3.4.1 Rota convencional – Fusão primária

Rotas convencionais de metalurgia continuam sendo a principal maneira da obtenção dos aços ferramentas. Primeiramente, o aço é fundido através do forno elétrico a arco (EAF – *Electric Arc Furnace*), onde é possível fundir todo tipo de material ferroso a partir de sucatas, ferro de fundição direta, ferro briquetado a quente e ferro-gusa. O uso de sucatas corresponde cerca de 75% da carga total do forno e, geralmente, está disponível na forma de tarugos, barras e cavacos de tornearia (Costa e Silva; Mei; 2006).

Após a fusão no EAF, o metal fundido é transferido para uma panela (e/ou conversor), onde ocorre o refino secundário. A principal característica do refino secundário é o ajuste da composição química do aço, ou seja, adições de ligas como Cromo, Tungstênio, Molibdênio, Vanádio, Silício e Manganês são feitas no AOD na forma de ferro-ligas (Roberts, 1998).

Após o ajuste da composição química no refino secundário, o aço fundido é direcionado para o lingotamento (contínuo ou convencional), para a obtenção de lingotes, perfis e tarugos, onde serão submetidos em processos posteriores de conformação mecânica de laminação para pequenos lingotes (abaixo de 5 toneladas) e forjamento para grandes lingotes (aproximadamente 100 toneladas) (Roberts, 1998; Costa e Silva, Mei, 2006).

Na etapa de solidificação pelo processo de lingotamento contínuo ou convencional, a velocidade de solidificação deve ser extremamente controlada de acordo com os elementos de liga presentes. No entanto, pelo fato dos aços ferramenta conterem alto teor de carbono e de

elementos de liga, o processo de fundição convencional e contínuo tem sido substituído por processos alternativos, a fim de evitar a formação de defeitos como segregação, cavidade de contração, fissuras superficiais e entre outros defeitos originados como consequência da diferença de solubilidade entre os elementos de liga do aço que prejudicam tanto a qualidade do produto final, como as propriedades mecânicas. Contudo, os aços com esses defeitos apresentam uma microestrutura heterogênea, também conhecida como região “bandeada”, tendo composição química e propriedades mecânicas anisotrópicas, com regiões apresentando pouca existência de carbeto e outras com excesso, o que reflete em um aço ferramenta extremamente frágil e com regiões propícias a um desgaste precoce (Zhou et. al., 2011; Boccalini; Goldenstein, 2001).

Nos últimos anos, a necessidade de garantir um aço ferramenta com propriedades mecânicas otimizadas, como resistência ao desgaste e tenacidade, novas tecnologias e processos, tem sido desenvolvida. Apesar do processo de fundição convencional apresentar alguns riscos em relação a qualidade do aço fabricado, algumas classes do aço ferramenta como AISI A2, D2 e D6 têm sido desenvolvidas por este processo.

O grande desafio para especialistas na área de fundição é lidar com as taxas de resfriamento dos lingotes, uma vez que, a baixa taxa de solidificação causa segregação dos elementos de liga e carbeto primários grosseiros interdendríticos, após a solidificação. Tendo a principal desvantagem é uma microestrutura não homogênea, devido à alta segregação de elementos de liga (Asm, 1998; Mahesh et al., 2012).

3.4.2 Processo de Metalurgia do Pó

A metalurgia do pó é um processo metalúrgico de fabricação de peças metálicas, não metálicas e cerâmicas, que se distingue de outros processos convencionais pela ausência e/ou presença parcial da fase líquida em uma das etapas durante o processamento. A fabricação de aços ferramenta pela rota da metalurgia do pó tornou-se uma excelente alternativa em aspectos microestruturais e de acabamento (Ghadiri et. al., 1991; Banerjee, 2018).

O processo de fabricação por MP é escolhido, muitas vezes, por ter o controle exato da composição química do produto final, bom acabamento superficial e perdas mínimas de material. Muitas ligas produzidas por este processo têm o custo inferior comparado ao processo convencional. Entre vantagens e desvantagens da MP, é possível citar: (Delforge et al., 2007; Grossi, 2016).

Vantagens:

- Perda mínima de matéria-prima;
- Controle rigoroso da composição química;
- Boa tolerância dimensional, eliminando etapas posteriores de usinagem;
- Homogeneidade estrutural e de propriedades mecânicas;
- Bom acabamento superficial;
- Processo de fácil automação;
- Uso energético eficiente;
- Aproveitamento de 95% da matéria-prima;

Desvantagens:

- Alto investimento ferramental, sendo necessária produção em larga escala para ressarcir o investimento;
- Tamanho e formato limitado das peças;
- Limitação no processo de soldagem, devido às propriedades físicas e químicas do sinterizado por apresentarem porosidade.

O estudo da fabricação de aços ferramenta pela rota da metalurgia do pó, teve início na década de 1960, quando os pesquisadores procuravam uma forma de eliminar ou minimizar a má distribuição dos carbetos, com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas do aço. A maior parte dos trabalhos feitos naquela época foi a melhoria da prática de solidificação dos lingotes, obtidos pelo processo de fusão convencional.

Somente no início da década de 70, iniciaram a fabricação do aço ferramenta em larga escala pelo processo de metalurgia do pó. Pesquisadores notaram que a partir deste processo era possível obter um aço com microestrutura refinada, com uma distribuição muito fina e homogênea de carbetos, além de impossibilitar a formação de segregação, devido à rápida solidificação dos pós na etapa de atomização. A partir destas melhorias no processo, foi possível ampliar consideravelmente a resistência ao desgaste, tenacidade, ductilidade e a vida útil em fadiga (Roberts, 1998; Garcia et al., 2016).

A taxa de solidificação está diretamente relacionada à microestrutura do material, tanto no comportamento do crescimento de carbetos primários quanto na segregação de elementos de liga, devido ao gradiente de solidificação. Çardakli et. al., 2019, analisaram a influência da taxa de resfriamento de um aço ferramenta. O aço fundido foi moldado em forma de “cunha”, com o propósito de verificar o gradiente de resfriamento entre a região de menor e maior

volume. Os carbeto primários nuclearam na região mais fina da “cunha” e, após o resfriamento, apresentou-se de forma homogênea e finos dispersos na matriz, enquanto na região oposta, onde a taxa de resfriamento é muito inferior, apresentaram com dimensões muito superiores.

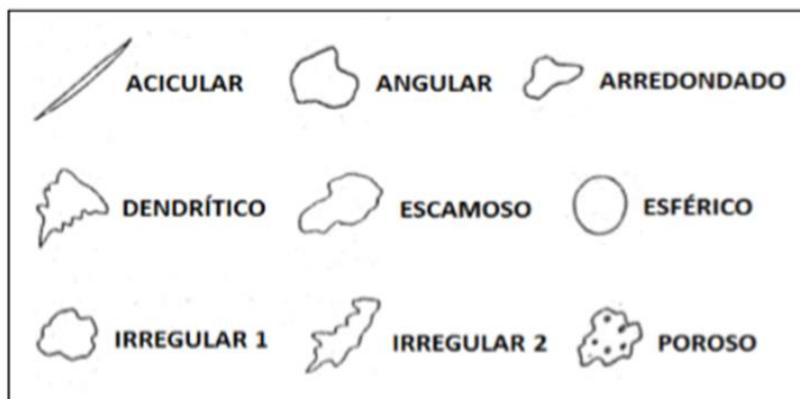
Outra vantagem do processo de MP é a obtenção de peças com formatos complexos, com alta repetibilidade e baixo custo comparado ao processo convencional. Oliveira et al., 2019, estudaram a possibilidade de substituir a fabricação de engrenagens pelo processo de sinterização, ao invés da fundição convencional. Os resultados mostraram que o processo por MP é capaz de se obter um número de peças 10 vezes maior em poucos dias e com um custo mais baixo. Esse fato é explicado pela inexistência da etapa de usinagem, visto que esse é um processo de alto custo e não é possível obter um alto volume de peças simultaneamente.

Atualmente, o processo de metalurgia do pó se divide em diversas técnicas de processamento para a obtenção de pós metálicos. No caso do aço Vanadis[®]8, o processamento de obtenção é através da atomização a gás (nitrogênio). No entanto, a MP inclui-se também o método de moagem de sucatas metálicas, onde serão moídos e posteriormente compactados e sinterizados. Esta técnica permite a reutilização de sucatas metálicas, uma forma de substituir a etapa de fundição dos resíduos metálicos (Uddeholm, 2016; Delforge et al., 2007).

Para a obtenção de ligas metálicas, pelo processo de metalurgia do pó, é necessário ter o conhecimento do pó elementar, que será utilizado como matéria-prima. O tipo de processo de obtenção dos pós elementares, distribuição granulométrica, pureza, microestrutura, tamanho de partículas, são características importantes para determinar as propriedades finais de uma liga. (Banerjee, 2018)

Os pós elementares podem ser obtidos através de diversas técnicas, como: atomização, moagem de alta energia, processos químicos (Redução, carbonila, HDH, eletroquímico) e pulverização. Cada uma dessas técnicas atribui morfologia e tamanho de partículas diferentes. A figura 2, mostra a morfologia característica obtidas em cada tipo de processo (Thummler, Oberacker, 1993).

Figura 2 - Morfologia das partículas de pós



Fonte: Apud de Kuffner, 2015.

A morfologia de cada partícula, como mostrado na tabela 2, está relacionada a cada um dos processos.

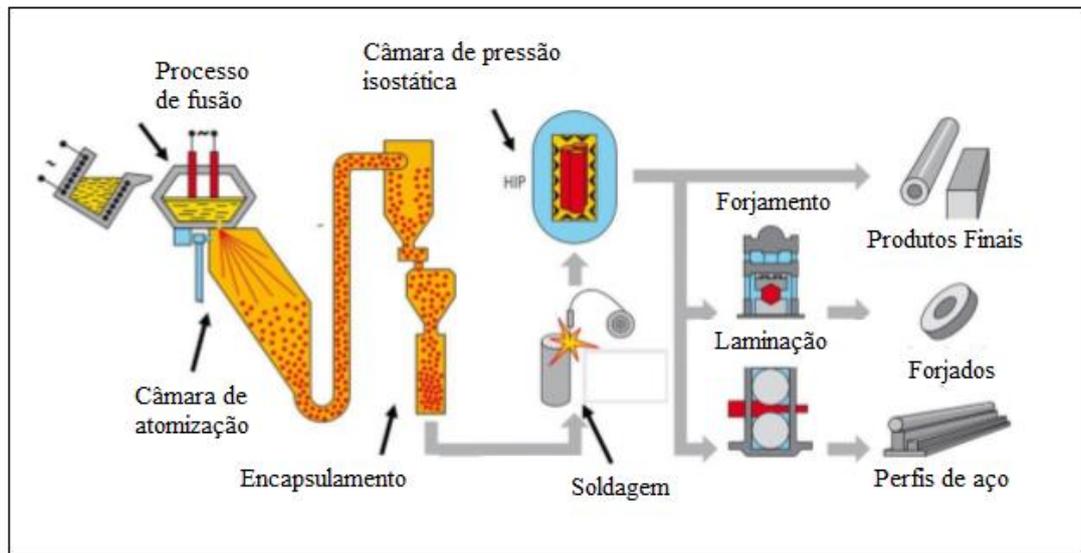
Tabela 2 - Morfologia dos pós elementares associados a cada tipo de processamento

Morfologia dos pós elementares	Processo de obtenção
Acicular	Decomposição química
Angular	Desintegração mecânica
Arredondado	Atomização e decomposição química
Dendrítico	Eletrólise
Escamoso	Moagem e/ou pulverização
Esférico	Carbonila
Irregular I	Atomização e decomposição química
Irregular II	Moagem e/ou pulverização
Poroso	Redução de óxidos

Fonte: Adaptado de Thummler, Oberacker, 1993.

O processo utilizado pela rota da metalurgia do pó, na maioria dos casos e na fabricação dos aços da família Vanadis, é feita por atomização com nitrogênio, em outras palavras, o princípio básico deste processo consiste na transformação de um metal fundido em pó. O resumo do processo é demonstrado na figura 3.

Figura 3 - Etapas do processo de fabricação de aços ferramenta pela rota da metalurgia do pó



Fonte: Adaptado de Bohler, 2016.

Inicialmente, a matéria prima para o processo está disponível em forma de barras, lingotes e perfis. Após a fundição, ocorre o do processo de atomização, que consiste no fornecimento de energia contra o metal fundido, que possibilita separar o aço líquido em forma de gotículas e depois solidificar em forma de partículas. Dependendo do metal a ser aplicado, o processo de atomização é dividido entre atomização a gás (GAP – *gas of atomization process*) e atomização a água (WAP – *water of atomization process*).

A atomização a gás procede-se do vazamento do metal líquido por um orifício de dimensões controladas que entra em contato por um jato de alta pressão de gás inerte (Argônio), Nitrogênio ou ar por bocais existentes ao redor do bocal. A escolha entre o fluido é baseada no tipo de metal a ser aplicado, pois aqueles que são facilmente de ser oxidados são geralmente utilizados gás inerte. O tamanho final da partícula depende de vários parâmetros como: taxa de vazão do metal, pressão e tipo de gás, dimensão do orifício e dos bicos de alta pressão e temperatura do metal fundido (Mesquita, 2016; Mullis et. al., 2011)

Atomização a água, é muito semelhante ao processo de atomização a gás. Jatos de água de alta pressão são injetados contra o metal fundido. Existem duas principais diferenças com a atomização a gás. A primeira é a geometria da partícula. Com a água, o calor do metal fundido é extraído com uma taxa maior, permitindo que o metal se solidifique mais rapidamente. Isto resulta em partículas irregulares com superfície rugosa. Outra diferença é a oxidação sofrida do metal em contato com a água (German, 1998).

Posteriormente ao processo de atomização, o pó resultante é coletado e encapsulado em moldes metálicos antes da consolidação pela prensagem isostática a quente (HIP – *hot isostatic pressing*). No processo de encapsulamento, o molde deve ser selado para evitar qualquer contaminação de agentes externos no pó. Alguns fabricantes como a Bohler-Uddeholm, o encapsulamento ocorre imediatamente após a atomização, garantindo que não ocorra nenhum tipo de contaminação. A estabilização do compactado na prensa isostática a quente geralmente é feito a uma pressão de 100 MPa e uma temperatura média de 1150 °C. O tempo de processamento é variável de acordo com o material e do tamanho da cápsula. Após o processamento de HIP, o material é encaminhado para os processos de conformação mecânica, como laminação e forjamento, a fim de se obter lingotes e tarugos (Tornberg; Fölzer, 2002; Asm, 1983).

3.5 Aços fabricados pela rota da metalurgia do pó

A maioria dos aços fabricados pela MP é patenteada de acordo com o processo de fabricação e especificação da composição química de cada fabricante. Mesmo não estando inclusos na classificação AISI, os aços ferramenta fabricados pela rota da MP podem ser classificados de acordo com aplicações semelhantes como: aços ferramenta para trabalho a quente e a frio, aços rápidos, aços para moldes e entre outros citados na tabela 3.

Tabela 3 - Exemplos de aços ferramenta sinterizados

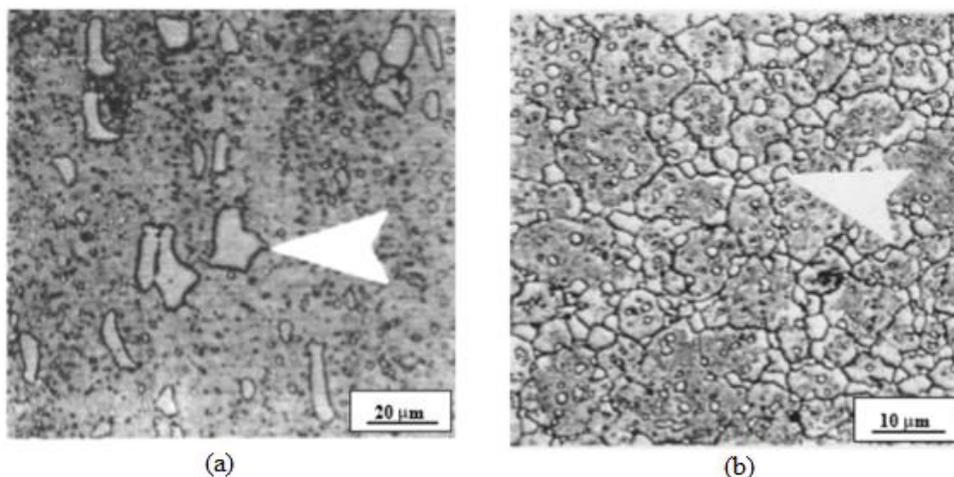
Fabricante	Aço (nome comercial)	Composição química (%peso)					
		C	Si	Mn	Cr	Mo	V
Uddeholm	Vanadis 8	2,30	0,40	0,40	4,80	3,60	8,00
	Vanadis 4	1,40	0,40	0,40	4,70	3,50	3,70
	Vanadis 6	2,10	1,00	0,40	6,80	1,50	5,40
	Vanadis 10	2,90	0,50	0,50	8,00	1,50	9,80
Bohler	K390	2,47	0,55	0,40	4,20	3,80	9,00
	K497	1,85	0,85	0,50	5,30	1,30	9,00
Crucible	CPM 10V	2,45	-	-	5,25	1,30	9,75

Fonte: Uddeholm, bohler-edelstahl, crucible, 2016.

Estes aços contêm altos teores de Carbono e elementos formadores de carbeto. no resfriamento lento do lingote, proveniente do lingotamento estático, permite a formação de

estruturas de carbeto eutético grosso, difíceis de serem quebradas durante o trabalho a quente. Talvez sejam necessárias taxas de reduções maiores para desenvolver uma estrutura fina e uniforme de metal duro. Esse crescimento não uniforme dos carbetos pode acarretar problemas como: crescimento não uniforme e excessivo de grãos, resposta não homogênea ao tratamento térmico (dureza) e baixa tenacidade. A possibilidade da MP de superar estes problemas está na capacidade do processo de obter uma distribuição fina e uniforme de carbetos como resultado da rápida solidificação dos pós durante a atomização (Bueno; Schaeffer, 2010). Apresenta-se na figura 4 a comparação de uma microestrutura de um aço ferramenta temperado obtido pelo processo convencional e pela MP. É possível observar que os carbetos na metalurgia convencional são grandes, enquanto na MP, o carbeto é refinado (Mesquita et al., 2005).

Figura 4 - Micrografias do aço ferramenta T15 (estado temperado). a) metalurgia convencional; b) Metalurgia do pó



Fonte: Adaptado de Bueno; Schaeffer, 2010.

3.5.1 Aços Vanadis

O Vanadis[®]8 consiste em um aço ferramenta para trabalho a frio, fabricado pela rota da metalurgia do pó, devido à alta concentração de carbono e elementos formadores de carbetos como: vanádio, cromo e molibdênio.

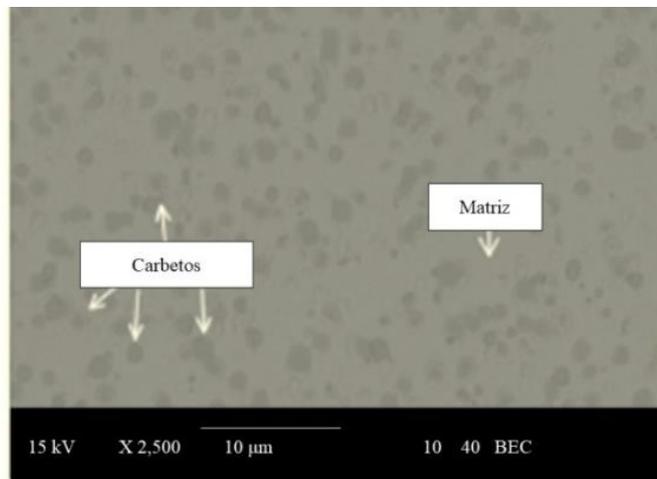
Este aço oferece uma excelente resistência mecânica e ao desgaste abrasivo e adesivo, garantindo uma vida útil prolongada, alta resistência à compressão, boa ductilidade e dureza elevada para fabricação de materiais com alto desempenho. Uma característica importante é a ótima combinação entre resistência ao desgaste e tenacidade, pois estas propriedades

geralmente são relacionadas de maneiras opostas, alta resistência ao desgaste com baixa tenacidade e vice-versa (Yan et al., 2008).

Durante o processo de fabricação, o Vanadis[®]8 apresenta características importantes, são semelhantes ao aço ferramenta AISI D2, como usinabilidade, estabilidade dimensional durante o tratamento térmico e superficial. Essas características são fundamentais para fabricação de componentes de operações de corte e cisalhamento de *blankings*, moldes, forjas a frio, matrizes para compactação de pós, facas para *slliters*, extrusoras, entre outras diversas aplicações (Uddeholm, 2016).

Os principais mecanismos de endurecimento primários são por solução sólida e por precipitação dos carbeto de vanádio e cromo (Chang et. al., 2017). O aço Vanadis[®]8 na condição como temperado e revenido, apresenta uma microestrutura (figura 5), composta por uma matriz de martensita revenida e com distribuição homogênea de carbeto finos do tipo MC (Tobola et al., 2017) e sua massa específica é de 7,46 g/cm³, dureza de 62 HRC, que corresponde aproximadamente 746 HV e módulo de elasticidade de 230000 N/mm² (Uddeholm, 2016).

Figura 5 - Micrografia do aço Vanadis[®]8 após tratamento térmico (têmpera seguida de triplo revenido). Imagem obtida do MEV. Matriz composta de (Fe- α) com carbeto do tipo MC distribuídos na matriz



Fonte: Adaptado de Tobola et al., (2017).

Como o aço Vanadis[®]8 foi um dos últimos a ser desenvolvido pela Uddeholm, existem poucos estudos associados ao tratamento térmico e formação de um composto metálico com adição de carbeto. No entanto, para os aços desenvolvidos anteriormente, Vanadis 4, 6 e 10, existe uma quantidade significativa de estudos relacionados a esse tema (Yan et al., 2008;

Sobotová et al., 2015; Chang et al., 2017; Huang et al., 2018) como reforço de matriz metálica com o objetivo de otimizar as propriedades mecânicas.

Os compósitos de matriz metálica têm sido estudados e aplicados em indústrias de infraestrutura e tecnologia aeroespacial. Estudos revelam que os carbeto do tipo MC (TaC, VC, NbC e TiC) e de outros tipos de carbeto como Cr₇C₃ e Mo₂C, adicionados em uma matriz ferrosa, têm a capacidade de melhorar eficientemente as propriedades mecânicas do aço (Wang et. al., 2010).

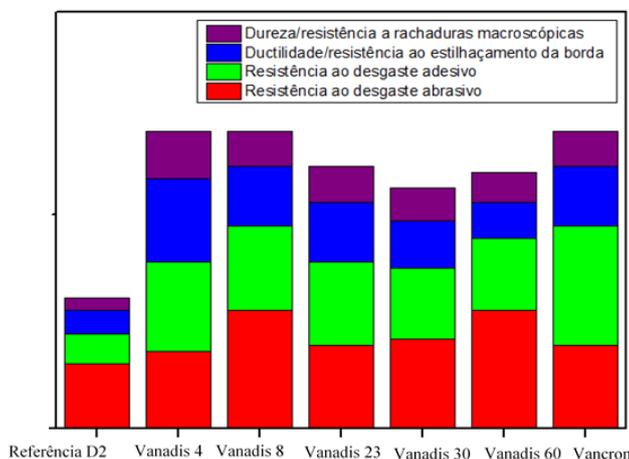
A distribuição e o tamanho dos carbeto eutéticos têm papel fundamental nas propriedades mecânicas e na vida útil da ferramenta. Os carbeto do tipo MC, durante o tratamento térmico permanecem estáveis e não se dissolvem na matriz austenítica, isso faz com que se tornem fortes inibidores do crescimento de grãos austeníticos, portanto, influenciam benéficamente na resistência ao desgaste (Sobotova et al., 2013).

Segundo a Uddeholm, 2016, o aço Vanadis[®]8 estabelece um novo padrão de aços fabricados pelo processo de metalurgia do pó, pois a partir dos avanços tecnológicos, torna-se superior em relação às propriedades mecânicas comparado às demais dessa classe.

Devido à elevada resistência ao desgaste e ao lascamento associado com as propriedades relativas à usinagem, este aço tem um aumento da vida útil de aplicação e, conseqüentemente, os gastos relativos por peça produzida são reduzidos.

Na figura 6, apresenta uma comparação do somatório das propriedades mecânicas como resistência ao desgaste abrasivo e adesivo, ductilidade, dureza e resistência a rachaduras entre aços pertencentes a família Vanadis (fabricados pelo processo da MP), com um aço referência D2, fabricado pelo método convencional, todos aplicados para trabalho a frio.

Figura 6 - Comparação entre as propriedades mecânicas dos aços da família Vanadis e AISI D2



Fonte: Autor.

3.6 Carbetos e formação de fase dos aços ferramentas

As propriedades mecânicas dos aços ferramenta, como elevada dureza, resistência mecânica e ao desgaste, estão totalmente relacionadas com as características microestruturais, ou seja, à matriz predominante e à presença de carbeto. É de extrema importância o conhecimento do tipo, forma, tamanho e distribuição dos carbeto (Zhou et al., 2017).

Os carbeto podem ser distinguidos em três tipos: (Schlatter, 2012).

- **Primários:** são aqueles que são precipitados na decomposição eutética durante a solidificação e não são dissolvidos nas etapas posteriores. São identificados como PCs (*primary carbides*) e são classificados como maiores que 5 μm (Das et al., 2009). A fração volumétrica e a sequência de precipitação estão diretamente ligadas a composição química base e aos elementos de liga, bem como a taxa de resfriamento e adição de elementos modificadores.
- **Secundários:** são precipitados durante o tratamento térmico como recozimento e revenimento, ou austenitização para o endurecimento. São identificados como SCs (*secondary carbides*) e subdivididos como LSCs (*large secondary carbides*) classificados como maiores que 1 e menores que 5 μm e os SSCs (*small secondary carbides*), menores ou igual a 1 μm (Das et al., 2009).
- **Terciários:** são os mais incomuns; precipitam durante o trabalho mecânico da ferramenta, quando são submetidos em temperaturas superiores a 650 $^{\circ}\text{C}$.

Os carbeto primários, são formados durante a etapa de solidificação. Para entender o mecanismo de formação, será explicitado o aço ferramenta AISI M2, fabricado por fundição. A tabela 4, representa os tipos de reações, assim como a temperatura de transformação.

Tabela 4 - Sequência de transformações durante a solidificação do AISI M2

Transformação	Reação	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Precipitação primária de dendrita de ferrita δ	$L \rightarrow \delta$	≈ 1435
Início da reação peritética	$L + \delta \rightarrow \gamma$	≈ 1330
Decomposição eutética do líquido remanescente	$L \rightarrow \gamma + C$	≈ 1240
Transformação eutetóide	$\gamma \rightarrow \alpha + C$	≈ 800

Fonte: Schlatter, 2012.

O início da solidificação é evidenciado pela precipitação de ferrita δ primária a partir da fase líquida (L), e passa a crescer em forma de dendritas. Como esta fase apresenta baixa

solubilidade, os elementos de liga, principalmente o carbono, são segregados, enriquecendo a fase líquida. Essa segregação se prossegue até o início da formação da austenita, decorrente da reação peritética (Schlatter, 2012).

A reação peritética é decorrente do aumento de teor de elementos de liga no líquido próximo a interface α/L . Com a diminuição da temperatura, a austenita é formada nesta interface. A segregação de carbono é menor nesta etapa devido a maior solubilidade na γ . Simultaneamente, as dendritas crescem lateralmente, aumentando ainda mais o teor de elementos de liga no líquido remanescente (Rizzo, 1994).

A reação eutética é consequência do líquido restante localizados nas regiões interdendríticas. À medida que a temperatura diminui, ocorrem sucessivas reações eutéticas, compostas pela austenita e carbetos primários, também conhecidos como carbetos eutéticos ledeburíticos. Em temperatura ambiente, esses eutéticos formam uma rede interdendrítica contínua, com formação de possíveis carbetos do tipo MC, M_2C e M_6C nos contornos de grão da γ (Rizzo, 1994). No caso do Vanadis^{®8}, o carbeto do tipo MC é o predominante, cuja morfologia varia com a concentração de vanádio, enquanto em outros aços da família Vanadis pode ser encontrado também o M_6C .

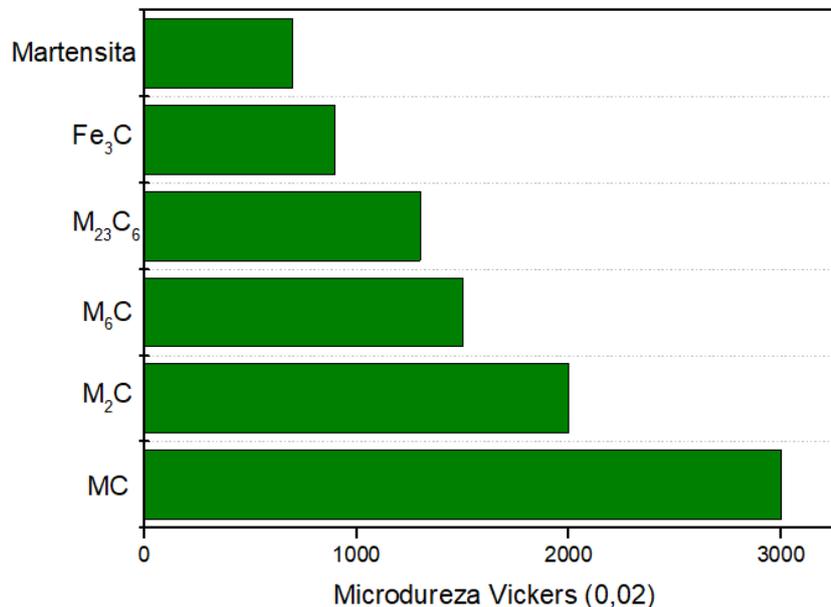
Esta sequência de solidificação ocorre tanto para aços ferramenta produzidos por fundição convencional, quanto pelo processo de MP. No entanto, a taxa de resfriamento na MP é extremamente elevada, atingindo cerca de 10^5 K/s, enquanto no lingotamento corresponde aproximadamente 10^{-3} K/s, o que afeta o tamanho de espaçamento interdendrítico, sendo menor no processo por MP (Wiebner et al., 2008).

Wiebner et al., 2008, avaliaram a transformação de fase de um aço rápido obtido por atomização. Foi encontrado uma estrutura dendrítica, composta por austenita retida, martensita e carbetos do tipo MC. Somente com o tratamento térmico, foi possível observar a precipitação de outros tipos de carbetos e o desaparecimento da austenita.

Jurcy et al., 1998, analisaram a evolução de fases durante o tratamento de recozimento. A estrutura bruta de solidificação também era composta por precipitados primários com morfologia dendrítica. Após o tratamento de recozimento, observou-se apenas a precipitação de carbetos do tipo M_6C , MC e $M_{23}C_6$ em pequenas proporções.

A elevada dureza e o ponto de fusão dos carbetos estão associados à forte ligação interatômica. A dureza da martensita, por exemplo, é inferior quando comparada aos dos carbetos. A figura 7 mostra uma comparação dos valores médios de dureza Vickers da martensita e dos principais carbetos. (Roberts, 1998).

Figura 7 - Dureza de diferentes carbeto complexos comparada com a martensita em aços ferramenta



Fonte: Adaptado de Roberts, 1998.

A definição dos principais tipos e estrutura cristalina de carbeto foi exemplificada por Roberts, 1998:

- M_3C : Carbeto do tipo cementita (Fe_3C) com estrutura cristalina ortorrômbica. O metal M pode ser representado pelos elementos: Fe, Mn, Cr e com menos frequência W, Mo e V;
- M_7C_3 : Carbeto encontrado com mais frequência em aços ligados ao Cr. Possuem estrutura cristalina do tipo hexagonal. São extremamente duros, resistentes à abrasão e resistentes à dissolução em altas temperaturas, encontrados na maioria dos aços ferramenta;
- $M_{23}C_6$: Estão presentes em aços com alto teor de Cr e aços rápidos. Apresentam estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada. O Cr pode ser substituído por Fe para formação de carbeto com W e Mo;
- M_6C : Carbeto ricos em W ou Mo. Podem conter quantidades moderadas de Cr, V e Co em sua composição. A estrutura cristalina é do tipo cúbica de face centrada. São encontrados nos aços rápidos e a característica principal deste tipo de carbeto é a alta resistência à abrasão;

- M₂C: Carbeto ricos em W e Mo, no qual o carbeto W₂C é encontrado com mais frequência. A estrutura cristalina é do tipo hexagonal. Normalmente, é formado durante o endurecimento secundário, especificamente no revenimento;
- MC: Carbeto rico em V. A estrutura cristalina é do tipo cúbica de face centrada e são resistentes à dissolução. Pequena quantidade se dissolve durante a austenitização, o carbeto precipita-se novamente no endurecimento secundário. São extremamente resistentes ao desgaste.

A tabela 5, mostra uma relação feita por Soares Júnior 2006, expondo exemplos de carbeto secundários em função da morfologia e temperatura de revenimento. Nos casos dos aços ferramenta, em específico os da família Vanadis que contém elementos de liga em percentual considerável, os carbeto precipitam em temperaturas superiores a 500 °C, devido a difusão em médias distâncias dos elementos de ligas substitucionais, com tendência de formar carbeto complexos. Como consequência, os aços de alto C/Cr apresentam um pico de dureza, fenômeno conhecido como endurecimento secundário. Em temperaturas inferiores a 500 °C, os elementos de liga não apresentam mobilidade suficiente para precipitar carbeto.

Tabela 5 - Temperatura média de precipitação de carbeto em aços ferramenta

Carbeto	Morfologia	Temperatura média de formação (°C)
ε (Fe _{2,4} C)	Ripa	100
Cementita / M ₃ C	Ripa	250
VC / V ₄ C	Placa	530
Mo ₂ C	-	530
W ₂ C	Agulhas	600
Cr ₇ C ₃	Esfera	500
Cr ₂₃ C ₆	Placa	-
M ₆ C	-	700

Fonte: Soares Júnior, 2006.

A família do aço Vanadis tem por característica apresentar diferentes tipos de carbeto. A classificação entre os aços da família Vanadis é decorrente da composição química, especialmente a concentração de V e do tipo de carbeto disperso na matriz. A tabela 6 mostra a fração volumétrica e a dureza dos carbeto presentes nos aços da família Vanadis.

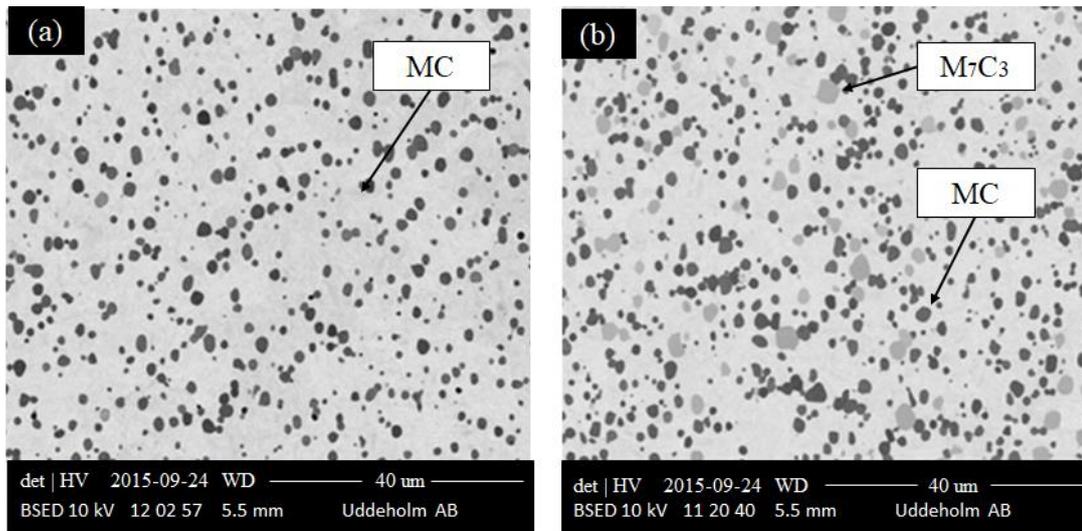
Tabela 6 - Fração volumétrica e dureza dos carbetos obtidos pelo software Thermo-Calc

Grau do aço	MC (%)	M ₇ C ₃ (%)	Teor total de carbeto (%)
	2800 HV	1700 HV	
Vanadis 8	18	-	18
Vanadis 4	9	-	9
Vanadis 6	11	6	17
Vanadis 10	19	6	25

Fonte: Adaptado de Tidesten et. al., 2017.

O Vanadis 10 e 6 apresentam dois tipos de carbetos, MC e M₇C₃, enquanto o Vanadis[®]4 e 8 apresenta apenas o MC. A figura 8 representa as micrografias dos aços Vanadis[®]8 (a) e Vanadis[®]10 (b) (Tidesten, 2017).

Figura 8 - Micrografias obtidas pelo MEV das microestruturas após TT de têmpera e revenido. Os carbetos mais escuros são do tipo MC enquanto os mais claros do tipo M₇C₃. a) Vanadis[®]8; b) Vanadis[®]10.



Fonte: Adaptado de Tidesten, 2017.

3.7 Microestrutura e tratamento térmico

O tratamento térmico consiste em uma operação de aquecimento de um material a uma determinada temperatura e mantida por um determinado tempo e, posteriormente, o calor é extraído por tempos variáveis, com taxas de resfriamentos em meios diferentes (Óleo, água ou ar). Esse processo tem a finalidade de alterar as propriedades físicas e mecânicas para atender os requisitos necessários em determinadas aplicações.

O tratamento térmico pode ser utilizado quando há necessidade de melhorar a ductilidade, alívio de tensões internas, refino do tamanho de grão e aumento da dureza, resistência mecânica (Rajan; Sharma, 2011).

O aço Vanadis[®]8 por exemplo, é disponibilizado no estado recozido devido a dois fatores: o primeiro está relacionado a dureza de trabalho, o que favorece o processo de usinagem e conformação mecânica quando necessário, uma vez que, no estado temperado e revenido, o aço apresenta elevada dureza, tornando impraticável a realização destes procedimentos. O segundo motivo, o cliente define o tratamento térmico posterior de acordo com a aplicação desejada.

Em razão da aplicabilidade deste aço, o cliente final tem a opção de selecionar os parâmetros ideais (temperatura, tempo de austenitização, meios de resfriamento e entre outros) que são fundamentais para obter propriedades mecânicas conforme a necessidade.

Como os aços Vanadis são obtidos pelo processo de MP, os carbeto já apresentam refinados e dispersos homogeneamente na matriz. Dessa forma, os tratamentos de esferoidização e normalização geralmente não são aplicados nestes aços.

Os tratamentos térmicos mais comuns no aço Vanadis[®]8 são: recozimento, têmpera e revenimento. Todos os aços fabricados pelas Uddeholm, em forma de lingotes e tarugos, são submetidos aos processos de forjamento a quente e/ou laminação para eliminar o excesso de porosidade e dar forma ao produto final (Yan et. al., 2008; Paz, 2016).

Em seguida, são encaminhados para o tratamento térmico de recozimento, que tem a finalidade de homogeneizar e “amolecer” a microestrutura para os tratamentos subsequentes. Enquanto o processo de normalização é restrito para alguns tipos de aços ferramenta, o recozimento é essencial, sendo praticado em quase todos os tipos de aços ferramenta, independentemente do tipo de processamento.

A microestrutura resultante consiste em carbeto esféricos primários distribuídos em uma matriz ferrítica. É uma microestrutura altamente trabalhável, pois a baixa resistência da ferrita somada à morfologia esférica dos carbeto, facilitam o processo de deformação e cisalhamento, para a geração de cavacos quando são usinados (Uddeholm, 2016; Kim et al., 2015).

3.7.1 Endurecimento dos aços ferramenta

O endurecimento dos aços ferramenta pode ocorrer em três etapas: endurecimento durante a austenitização, resfriamento ou têmpera e, revenimento. Em todas essas etapas, é necessário um controle preciso da temperatura, patamar de aquecimento e taxa de resfriamento, para minimizar distorções, tensões residuais e trincas. O endurecimento é capaz de aumentar a resistência por solução sólida e endurecimento por precipitação. (Roberts, 1998)

3.7.1.1 Austenitização/ Têmpera

É necessário um conhecimento da temperatura e do tempo de austenitização, pois uma temperatura excessiva ou um tempo prolongado de tratamento, pode resultar em um excesso de distorções, empenamento do material, crescimento anormal de grão, diminuição da resistência mecânica e até a perda de ductilidade. Para evitar esses problemas, geralmente é feita diversas etapas de pré-aquecimento com patamares estabelecidos (Asm, 2015).

Essa etapa de tratamento térmico permite a dissolução de elementos de liga e alguns tipos de carbeto presentes na matriz, dependente da composição química, fração volumétrica de carbeto e temperatura de austenitização (Paz, 2016).

Após a austenitização, os aços são temperados. Os meios de têmpera mais comuns são: ar, óleo, água, banho sal e pressão de N₂ em forno a vácuo. A formação de martensita e a temperabilidade dos aços estão relacionados com a presença de elementos de liga como carbono, manganês, cromo e molibdênio. Estes elementos são responsáveis pelo deslocamento da curva de transformação para a direita, facilitando os meios de resfriamento com menores taxas para a formação da martensita (Totten, 2006).

A dureza do aço no estado recozido está diretamente ligada aos carbeto, considerando a sua qualidade e quantidade distribuída na matriz. Como neste caso, o estado ainda é recozido, a composição da matriz não é tão relevante devido ao fato de ser ferrítica. Porém, quando os aços são direcionados aos tratamentos térmicos, a dureza da matriz é o fator mais relevante, pois influencia diretamente na dureza final do aço.

Assim, é impossível obter uma dureza elevada sem a presença de carbeto na matriz. Durante a austenitização, alguns deles são dissolvidos na austenita, elevando o teor de carbono e elementos de liga o que resulta no aumento de dureza após a têmpera (Jurci et al., 2013). Outros carbeto que tem alta estabilidade térmica, não são dissolvidos, e neste caso tem uma função importantíssima ao impedir o crescimento dos grãos austeníticos, tornando os aços mais

resistentes ao desgaste. A fração volumétrica destes carbeto define a eficiência do controle de tamanho de grão austenítico (Bílek et al., 2011; Sobotová et al., 2015).

A tabela 7 mostra exemplos de trabalhos feitos com o aço da família Vanadis. Nela estão apresentados os parâmetros como tempo e temperatura de austenitização, presença de carbeto antes e depois do tratamento térmico de têmpera e por último a dureza. Não foram consideradas as informações após o tratamento térmico de revenimento.

Tabela 7 - Resumo da presença de carbeto nos aços da família Vanadis antes e após o processo de TT de têmpera

Material	Fonte	Temperatura de Austenitização / Tempo	Meio de têmpera	Carbeto antes TT	Carbeto após TT	Dureza (HV)
Vanadis 4	Yan et al., 2007	1020°C / 30 minutos	Óleo	MC e M ₇ C ₃	MC (predominante) e M ₇ C ₃	Dureza medida somente após revenimento
Vanadis 4	Baykara et al., 2017	1000°C / 9 minutos	Água (temperatura ambiente)	M ₇ C ₃ e MC	MC	728,4
Vanadis 6	Bílek et al., 2011	1000, 1025, 1050, 1075, 1100, 1150 e 1200 °C	Óleo	M ₇ C ₃ e MC	1000 - 1100° C (M ₇ C ₃ e MC) 1150 e 1200°C (MC)	1000 - 1100°C (média de 803,2)* 1150°C - 703,9* 1200°C - 629,0*
Vanadis 6	Jurci et al., 2013	1000, 1025, 1050 e 1075°C (30 minutos)	Gás de N ₂ (5 bar de pressão)	M ₇ C ₃ e MC	MC	1000°C - 846,7* 1025°C - 864,0* 1050°C - 850,0* 1075°C - 864,0*
Vanadis 10	Baykara et al., 2017	800°C / 5 minutos	Água (temperatura ambiente)	M ₇ C ₃ e MC	M ₇ C ₃ e MC	315,0
Vanadis 30	Sobotová et al., 2015	1100°C (5, 15 e 30 minutos)	Gás de N ₂ (5 bar de pressão) seguido de tratamento sub-zero	MC, M ₆ C e M ₇ C ₃	MC e M ₆ C	5 min - 777,6* 15 minutos - 780,4* 30 minutos - 786,0*

Fonte: Autor.

Os carbeto presentes após a têmpera são àqueles que apresentam alta estabilidade térmica. Em todos os casos, destaca-se o aparecimento do carbeto do tipo MC. Os carbeto do tipo M₇C₃, em algumas pesquisas, não foram identificados após a têmpera, este desaparecimento está relacionado com a solubilização na matriz austenítica.

Deve-se destacar os resultados obtidos por Baykara et al., 2017. Eles analisaram o comportamento dos carbeto primários nos aços Vanadis[®]4 e Vanadis[®]10 durante o tratamento

térmico de têmpera, relacionando a presença destes carbeto após a têmpera com a dureza encontrada. Observaram que o aço Vanadis[®]10 apresentou uma dureza extremamente baixa comparada com o Vanadis[®]4. Concluindo que não houve o efeito de endurecimento. As micrografias não revelaram estrutura martensítica e a dureza permaneceu inalterada, fatos que comprovam que os carbeto M_7C_3 não foram dissolvidos.

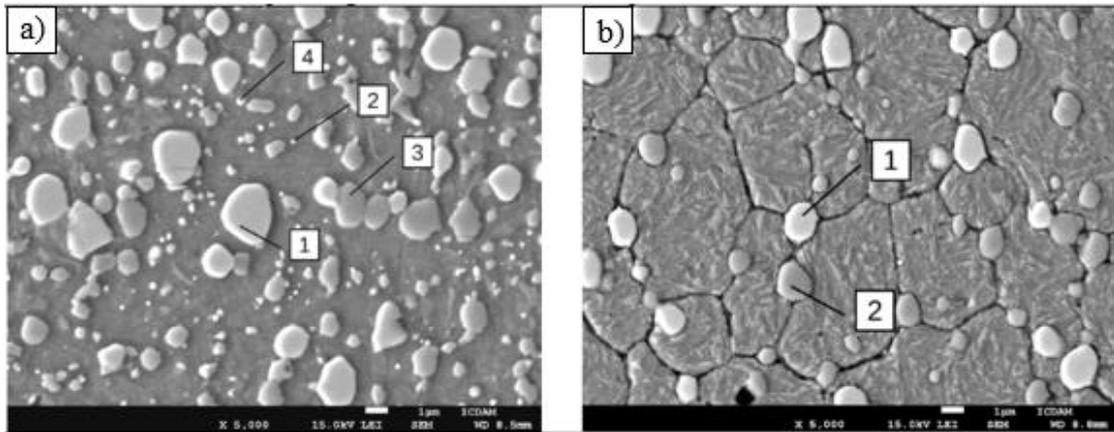
Bílek et al., 2011, fizeram um estudo mais detalhado, no qual foram analisados em sete temperaturas diferentes de austenitização. Os carbeto primários MC e M_7C_3 também foram identificados no aço Vanadis[®]6 CR, no estado recozido. Antes do tratamento térmico de têmpera, a fração de carbeto M_7C_3 era superior ao de MC e com o aumento da temperatura de austenitização, a fração de carbeto M_7C_3 diminuiu significativamente, até a dissolução total, em temperaturas superiores a 1100 °C. Os carbeto MC diminuíram parcialmente com o acréscimo até 1150 °C, e de forma mais acentuada em 1200 °C.

Assim, de acordo com os estudos feitos pelos autores da tabela 7, conclui-se que a temperatura de austenitização está diretamente ligada a estabilidade dos carbeto primários e secundários. A microestrutura mais comum destes aços após a têmpera é composta por martensita (α'), austenita retida (γ_R), carbeto primários e carbeto secundários (nos casos em que não foram dissolvidos durante o trabalho a quente). Os carbeto mais comuns nestas microestruturas são: primários do tipo MC (ricos em Vanádio) e secundários do tipo M_7C_3 (ricos em cromo) (Bílek et al., 2011; Sobotová et al., 2015; Baykara et al., 2017).

A dissolução do C, Cr e parte do V permitem um aumento significativo de dureza devido à saturação da austenita com estes elementos químicos. No entanto, a resistência ao desgaste pode ser melhorada a partir da desestabilização da austenita, em uma temperatura na faixa de 1000 a 1100 °C. Como consequência dessa desestabilização, os carbeto ricos em Cr (M_7C_3) precipitam. Outra razão da precipitação dos carbeto M_7C_3 está ligada a redução do limite de solubilidade da austenita (Gonzales-Pociño et al., 2019).

A figura 9 mostra as micrografias do aço Vanadis[®]30 no estado recozido e temperado. É possível observar a presença dos carbeto que permaneceram estáveis após a austenitização.

Figura 9 - Micrografia do aço Vanadis[®]30 obtidos via MEV. a) Estado recozido. b) estado temperado. Carbetos: 1 e 4 (M_6C); 2 (MC); 3 (M_7C_3)



Fonte: Adaptado de Sobotová et al., 2015

Observando a micrografia da figura 9, observa-se que os carbeto não dissolvidos na austenita atuaram como barreiras para evitar o crescimento de grão austenítico. As informações cedidas na tabela 7, mostra que Sobotová et al., 2015 utilizaram três tempos diferentes para a austenitização. A pequena variação nos resultados de dureza comprova a diferença irrelevante do tamanho de grão após os tempos distintos de tratamento térmico.

3.7.1.2 Revenimento

A martensita, formada após o tratamento térmico de têmpera, é extremamente dura e frágil. Os materiais com altos teores de liga, especialmente o Carbono, estão sujeitos a trincas durante o processamento devido à alta tensão interna tornando estes aços impraticáveis decorrentes à queda de tenacidade (Silva; Mei, 2006).

Com a finalidade de reduzir os problemas causados pelo tensionamento interno, deve-se logo após o tratamento de têmpera, realizar o revenimento. Esse tratamento consiste em aquecer o aço a uma temperatura inferior de austenitização com um patamar pré-definido, a fim de equalizar a temperatura e as propriedades mecânicas desejáveis. Durante a transformação martensítica, em específico nos aços ferramenta, que são altamente ligados, a microestrutura resultante é composta por martensita (α'), austenita retida (γ_R) e carbeto não dissolvidos na austenitização (Delo et. al., 2011).

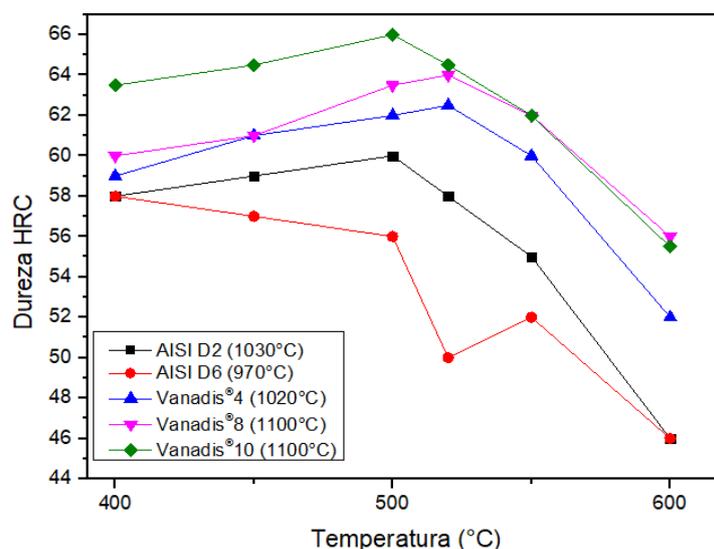
Como a metaestabilidade da martensita está relacionada ao aprisionamento de átomo encontrado nos interstícios da austenita, o tratamento de revenimento fornece energia para

difusão e, como consequência, o carbono sairá da supersaturação e formará carbeto, portanto qualquer aquecimento facilita seu equilíbrio. Dependendo da temperatura e da quantidade de etapas de revenimento, toda austenita retida pode se transformar em martensita revenida, além da formação de carbeto daqueles elementos que estavam em solução sólida, resultando no endurecimento secundário. Este tratamento resulta em uma estrutura com maior tenacidade, mais estável e menos frágil (Silva; Mei, 2006; Jurcy et. al., 2013).

A presença de carbeto do tipo MC, M_7C_3 , M_3C , $M_{23}C_6$, M_6C e entre outros podem ser caracterizados como carbeto primários e/ou secundários. A presença de cada um deles está relacionada à composição química e parâmetros de tratamento térmico. Quando há formação de carbeto de ferro (Fe_3C) no revenimento, leva a uma diminuição na resistência mecânica devido à precipitação destes carbeto que antes estavam em solução sólida. Porém, quando o aço contém elementos fortes formadores de carbeto (V, Cr, Mo), ocorre à precipitação de carbeto finos e densos, o que causa a recuperação da resistência mecânica e o aumento de dureza. A precipitação de carbeto secundários durante o revenimento, os mais comuns são do tipo MC, M_7C_3 e M_2C (Yan et al., 2007).

Um exemplo do fenômeno de endurecimento secundário foi observado por Gonzales-Pociño et al., 2019. A desestabilização da austenita foi identificada após um revenimento de 600 °C durante 4 horas. Observaram a transformação da austenita retida e a precipitação de carbeto secundários M_7C_3 , ricos em cromo. A figura 10, mostra o gráfico de revenimento identificando o pico de endurecimento secundário em aços ferramenta para trabalho a frio.

Figura 10 - Curvas de revenimento dos aços ferramenta



Fonte: Autor.

3.8 Reciclagem de materiais

O aço corresponde à liga metálica mais produzida no mundo. Segundo a *World Steel Association*, em 2019 foram produzidos 1.869,9 milhões de toneladas de aço, um aumento correspondente a 3,4 % comparado com a produção anual de 2018. Esse valor corresponde a todas as classes de aços existentes, incluindo os convencionais e aqueles de composição química mais complexa, que contém uma quantidade considerável de metais com alto valor econômico.

Durante o processo de fabricação como corte, conformação mecânica e usinagem, é desperdiçada uma grande quantidade de sucatas. Do ponto de vista econômico, estratégico e ambiental, as empresas do setor metal-mecânica buscam um processo inovador como uma forma de reutilizar as sucatas de aço, com o intuito de desenvolver produtos com alto valor agregado (Verma et. al., 2018).

Estudos da Bir (2020) comprovaram que é mais viável economicamente reutilizar as sucatas de aço ao invés de produzir um novo tipo de aço, no caso das usinas integradas. Considerando 1 tonelada de aço produzido, é possível economizar 1,1 tonelada de minério de ferro, 630 quilos de carvão mineral e 55 quilos de calcário.

Além da economia de matérias-primas não renováveis, é possível reduzir o consumo de energia de fusão até 75%. A reciclagem da sucata metálica permite a produção de aços sem nenhuma perda das propriedades físicas (Bir, 2020).

De acordo com a Comissão Mundial do Meio Ambiente e Desenvolvimento, existem diversos fatores para analisar os impactos ambientais. Entre esses fatores, incluem-se a eficiência ambiental da tecnologia, ou seja, esse índice afere os principais impactos causados pela tecnologia. O grande desafio dos empresários e ambientalistas é o aumento deste índice, pois segundo a análise feita com outros indicadores, quanto maior a eficiência ambiental tecnológica, menor o impacto ambiental.

Atualmente, os resíduos metálicos, em especial as sucatas inerentes ao processo metalúrgico, são descartadas em depósitos e outra parte é refundida. Uma alternativa que tem sido desenvolvida nos últimos anos é o reaproveitamento dos resíduos metálicos pela rota da Metalurgia do Pó (Trudel, 1998).

Segundo Mascarenhas, 2004, a produção e a reutilização de materiais metálicos pela rota da Metalurgia do Pó é uma alternativa com uma economia considerável com relação à matéria-prima, mão de obra, energia e minimização de impactos ambientais. A redução de

consumo de energia e de matéria-prima pode ser feita a partir de materiais reciclados, com processos relativamente curtos. Uma das grandes vantagens do processo de Metalurgia do Pó é a etapa de compactação, que permite a redução do consumo energético, mão de obra e material associado à capacidade de produção de alta repetibilidade, sendo possível uma produção em larga escala com tempos inferiores de processo. As tabelas 8 e 9 mostram algumas comparações entre os processos de fabricação.

Como pode ser observado na tabela 8, o processo de usinagem e outros processos de acabamento leva a um número significativo de desperdícios, sendo que alguns deles, difíceis de serem manuseados, como no caso de cavacos metálicos oleados.

A tabela 9, mostra uma comparação entre os principais processos de fabricação, relacionando rendimento de matéria-prima com a demanda de energia necessária. Observa-se que com o processo de metalurgia do Pó, é possível obter um rendimento elevado de matéria-prima associado a um baixo consumo energético. No caso do consumo de energia, o maior gasto energético na metalurgia do pó está relacionado ao processo de sinterização, onde ocorre um aquecimento do compactado próximo à temperatura de fusão.

Tabela 8 - Processo de Usinagem de Metais

Processo de usinagem e corte de metais	Resultados
Energia Elétrica	Processo, calor e ruído
Matéria-prima	Peças acabadas, cavacos
Óleo hidráulico e lubrificantes	Desperdício de óleos
Ar comprimido	Névoa de ar e óleo; ruído
Água como lubrificante de resfriamento	Água residual
Óleo como lubrificante de resfriamento	70% de óleo residual e 30% retidos em cavacos e materiais filtrantes

Fonte: Adaptado de Mascarenhas, 2004.

Tabela 9 – Rendimento de matérias-primas e consumo energético dos processos de fabricação

Processos	Rendimento de matéria-prima (%)	Demanda de energia [MJ/Kg]
Usinagem	40-50	66-82
Forjamento a quente	75-80	46-49
Extrusão	≈85	≈41
Fundição	≈90	30-38
Metalurgia do Pó (Sinterização)	95	29

Fonte: Adaptado de Mascarenhas, 2004.

Além do baixo consumo de energia, o processo de metalurgia do Pó oferece outras vantagens com relação à fabricação de peças com geometria complexas, descartando a possibilidade do processo de usinagem e, evitando assim, a perda de material pela geração de cavacos, assim como a redução do consumo de energia (Delforge et. al., 2007).

A metalurgia do Pó, além de ser um processo econômico com relação ao rendimento de matéria-prima e demanda energética, é uma excelente alternativa para o reaproveitamento de cavacos metálicos gerados pelo processo de usinagem. É possível reutilizar cerca de 95% dos cavacos. Muitos pesquisadores têm utilizado o método da Metalurgia do Pó para o reaproveitamento de cavacos. Outros têm utilizado compostos metálicos e cerâmicos, com a finalidade de otimizar o processo de moagem, assim como as propriedades mecânicas finais. Quando é feita a mistura, é conhecido como compósitos de matriz metálica (CMM), onde a matriz é composta pelo material base (cavacos) e as partículas metálicas (carbetos) e cerâmicas como reforço (Zawrah et. al., 2013; Ahamed et. al., 2010).

Até então, muitos estudos foram feitos com diversos tipos de materiais metálicos, como a liga aeronáutica e biomédica Ti6Al4V, aços, ligas de Alumínio, bronze e até mesmo a formação de ligas a partir de pós elementares. Soufiani et. al., 2010, reaproveitaram cavacos da liga Ti6Al4V por meio do processo de moagem de alta energia nos moinhos *Spex* e Planetário.

Dias et. al., 2017 fizeram um estudo análogo, no entanto, foi adicionado carbetos de Níbio (NbC) junto aos cavacos de bronze de Alumínio, com o intuito de verificar o comportamento na redução de partícula. Após comparações entre a moagem de cavacos sem e com adição de NbC, foi possível concluir que a partícula cerâmica otimizou o processo de moagem, gerando partículas de granulometria nanométrica em tempos reduzidos de moagem. Kuffner et. al., 2017 utilizaram o mesmo processo, contudo, foram utilizados cavacos do aço ferramenta 52100, com adição de Alumina como partícula cerâmica (Al₂O₃). Os resultados

foram semelhantes ao de Dias et. al., 2017. Além de verificar o comportamento na redução de partículas, os pós foram compactados e sinterizados. A presença de partículas cerâmicas foi capaz de reduzir a porosidade e, conseqüentemente, aumentou as propriedades mecânicas como dureza e resistência a compressão.

Outros diversos pesquisadores fizeram trabalhos similares. Conclui-se que, com o processo de Metalurgia do Pó, é concebível a obtenção de ligas com ótimas propriedades mecânicas, sendo possível pela reutilização de cavacos metálicos que seriam refundidos ou descartáveis e, até mesmo, para a formação de ligas a partir de pós elementares, técnica conhecida como *Mechanical Milling*.

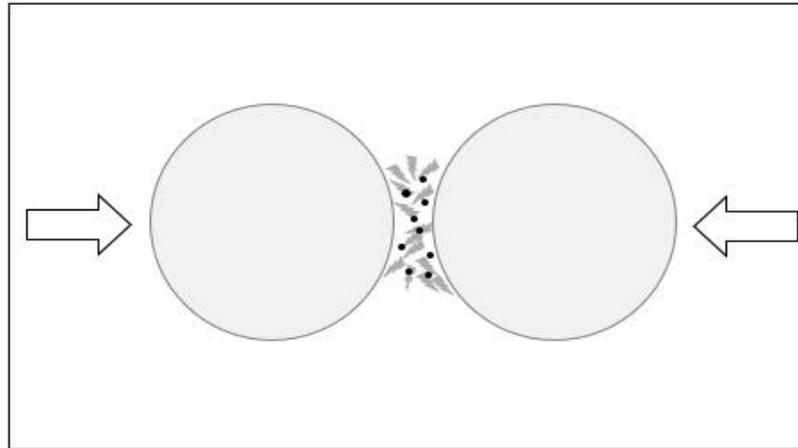
3.9 Moagem de alta energia

Na literatura, são encontrados dois termos distintos para definir o processamento de partículas de pó em um moinho de bolas de alta energia. O primeiro termo, conhecido como *Mechanical Alloying* (MA), refere-se à mistura de pós elementares para formação de diferentes ligas ou metais com o objetivo de se obter desta mistura uma liga homogênea, a partir da transferência de material durante a moagem. Na maioria dos sistemas, a MA resulta na formação sequencial de fases de solução sólida (de equilíbrio ou supersaturada), seguida por fases intermetálicas e compostos amorfizados. (Suryanarayana, 2001).

O segundo termo, conhecido como *Mechanical Milling* (MM), consiste na moagem de pós de composição uniforme (normalmente estequiométrica), como metais puros, intermetálicos ou pós pré-ligados, onde a transferência de material não é necessária para a homogeneização. No MM, ocorre apenas a redução do tamanho das partículas de pós através do impacto entre as esferas e as partículas de pó (Suryanarayana, 2001).

A moagem de alta energia consiste em uma técnica de processamento de pós no estado sólido envolvendo repetidos ciclos de deformação, soldagem a frio, fragmentação e re-soldagem a frio das partículas de pós (Suryanarayana, 2001). Essa técnica é utilizada para a formação de ligas a partir de pós elementares (MA), além de reduzir o tamanho de partículas (e/ou grão) de materiais frágeis, é possível se obter uma microestrutura refinada.

Figura 11 – Mecanismo de moagem do pó. Colisão entre as esferas de moagem e corpos moedores



Fonte: Adaptado do Upadhyaya, 1997.

Em contraste com a reciclagem convencional de refusão de cavacos de metais, a técnica de reciclagem no estado sólido permite transformar os pós oriundos da técnica de moagem de alta energia, em peças compactadas de alta densidade. Essa técnica tem ganhado destaque nos últimos anos devido às inúmeras vantagens em relação ao processo de fundição convencional, tais como: menor consumo energético, menor perda de material e conseqüentemente quase nenhuma emissão de gases tóxicos e resíduos sólidos (Wan et. al., 2017).

A técnica de MAE permite a combinação de três tipos de mecanismos diferentes de metais e ligas:

- Componentes dúctil – dúctil;
- Componentes dúctil – frágil;
- Componentes frágil – frágil;

3.9.1 Componentes Dúctil – Dúctil

Segundo Suryanarayana 2001, a combinação de componentes dúcteis é a ideal para MA. Para a obtenção de uma liga, é necessário ter pelo menos 15% de um componente dúctil. Isso pode ser justificado devido aos mecanismos sucessivos de soldagem a frio, encruamento, fraturas e ressoldagem. Uma vez que os componentes não forem dúcteis, essa seqüência não é possível de ocorrer devido à ausência da soldagem a frio. Benjamin (1976) descreveu o processo envolvendo dois componentes dúcteis. No início do processo de moagem, os pós

dúcteis são achatados por micro forjamento e apresentam uma morfologia do tipo plaquetas e *flakes*.

No segundo estágio, as partículas achatadas são soldadas a frio e formam estruturas lamelares dos metais constituintes. Nesse estágio é possível observar um aumento considerável das partículas de pós. A terceira etapa caracteriza-se pela modificação na morfologia das partículas, onde os pós apresentam uma estrutura equiaxial. Essa alteração na morfologia é consequência do tempo de moagem, na qual as partículas são encruadas e endurecidas e posteriormente são fragmentadas por fratura frágil.

Após a fragmentação das partículas, ocorre a soldagem das partículas de pós equiaxiais de forma aleatória. Destaca-se neste estágio, o início da formação da liga devido à combinação de menores distâncias (espaçamento interlamelar) e aumento da densidade de defeitos de rede devido à deformação plástica. A dureza e o tamanho das partículas tendem a atingir um valor de saturação neste estágio, denominado estado estacionário. Com o prosseguimento da moagem, a liga é formada em nível atômico, resultando em soluções sólidas, fases intermetálicas e até mesmo fases amorfas (Suryanarayana, 2001; Koch, 1989).

3.9.2 Componentes dúctil – frágil

Nas primeiras etapas da moagem, as partículas de pó do metal dúctil são “achatadas”, a partir das colisões das esferas e as partículas de pó, enquanto partículas de óxidos, que são quebradiças, e são fragmentadas e trituradas, ficando dispersas sob a matriz do material dúctil. As partículas fragmentadas de óxidos tendem a ficar aprisionadas nas partículas do componente dúctil, em específico, de maneira estreita ao longo dos espaçamentos interlamelares. (Suryanayana, 2001)

Com o aumento do tempo de moagem, as partículas de pó do componente dúctil são endurecidas a partir do fenômeno de encruamento, oriundo da deformação plástica e finalmente, são refinadas. A composição individual das partículas presentes no recipiente de moagem tende para a composição geral da mistura do pó inicial. Com a continuação do processo de moagem, ocorre o refinamento das lamelas e, com isso, o espaçamento interlamelar diminui. Se as partículas dos óxidos forem insolúveis, as partículas quebradiças estarão uniformemente distribuídas na matriz dúctil. Porém, se as partículas quebradiças de óxidos forem solúveis, ocorre a formação de liga entre o componente dúctil e o frágil e, posteriormente, a homogeneidade química é alcançada. (Suryanayana, 2001)

3.9.3 Componentes frágil – frágil

Os componentes frágeis são fragmentados de acordo com o aumento de tempo de moagem, e o tamanho de partícula é reduzido continuamente. Neste tipo de sistema, a moagem é feita a partir de impactos entre partículas cerâmicas e corpos moedores. À medida que a moagem se prossegue, a redução do tamanho de partícula alcança o limite máximo de redução (limite de trituração), pois as partículas mais finas apresentam um comportamento dúctil (Suryanayana, 2001; Koch, 1989).

Foi relatado que o sistema de componentes frágeis Si-Ge e Mn-Bi, possibilita a formação de uma liga. Bem como, a moagem de componentes intermetálicos é capaz de formar uma liga de fase amorfa (Suryanayana, 2001; Koch, 1989).

Durante a moagem de componentes frágeis, pesquisadores observaram que o componente de maior dureza (mais quebradiço) fica fragmentado e, posteriormente, é incorporado no componente de menor dureza (menos quebradiço). Os possíveis mecanismos responsáveis pela transferência de material durante a MAE de componentes frágeis são: deformação plástica, que é possível a partir do aumento da temperatura do sistema; microdeformação em volumes livres de defeitos; deformação da superfície; estado de tensão hidrostático nos pós durante a moagem (Suryanayana, 2001).

3.9.4 Parâmetros de moagem

A MAE é um processo complexo, pois possui muitos parâmetros que precisam ter um conhecimento para alcançar uma fase ou uma microestrutura desejada. Alguns parâmetros importantes que são responsáveis pela característica do pó no final da moagem: (El Eskandarany, 2001).

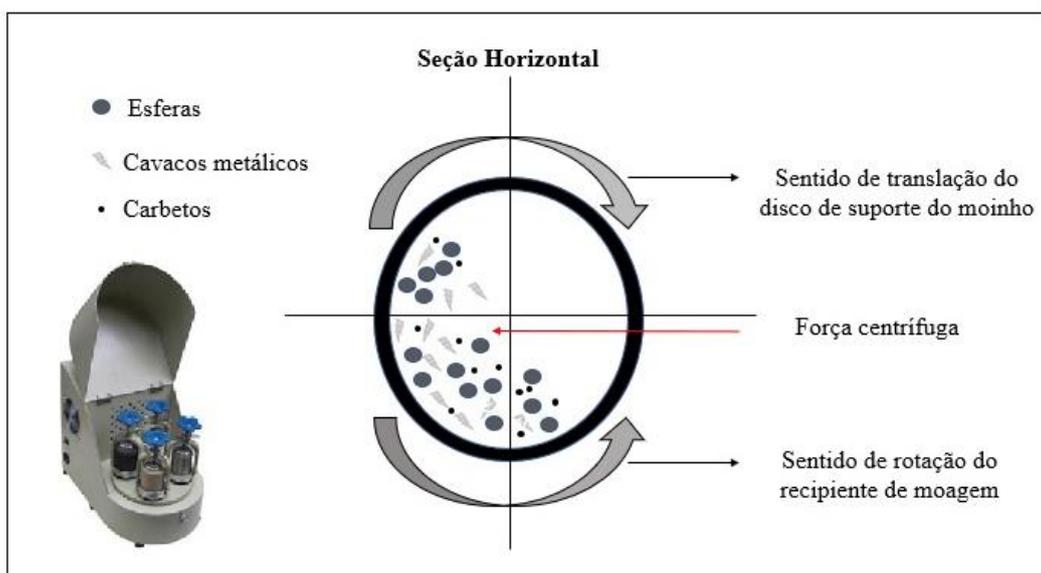
- Tipos de moinho;
- Velocidade de moagem;
- Tempo de moagem;
- Relação de peso massa/esfera;
- Atmosfera de Moagem;
- Agente controlador de Processo;

3.9.5 - Tipos de moinhos

A obtenção de pós pode ser obtida a partir da utilização de diversos tipos de moinhos. Eles se diferem pela capacidade de matéria-prima de operação, velocidade, controle operacional e controle de temperatura. Dependendo da quantidade de pó que será processado, é possível escolher um moinho ideal para cada aplicação. O Spex, por exemplo, é mais aplicado em pesquisas, pois sua capacidade máxima do volume de pós é pequena. Porém, é o moinho que consegue atingir uma maior velocidade de processamento. Os moinhos planetários e o Attritor são mais utilizados quando é necessário moer maiores quantidades de pó. Finalmente, o moinho convencional é capaz de produzir toneladas de pó, é o mais usado no meio industrial (Suryanarayana, 2001).

Nesta pesquisa foi utilizado um moinho planetário, onde a capacidade de máxima de carga é de 5 vezes superior ao do Spex. É conhecido por este nome devido ao movimento de translação e rotação dos recipientes de moagem. A força centrífuga produzida pela rotação dos recipientes de moagem no próprio eixo e pela rotação do disco giratório atua nos componentes que estão dentro dos jarros (material a ser processado e esferas) de formas alternadas em direções iguais e opostas. As partículas são reduzidas de tamanho em razão do atrito causados entre os agentes de moagem (Suryanarayana, 2001; Zolriasatein et. at., 2018).

Figura 12 - Moinho planetário e demonstração do mecanismo do movimento dos corpos moedores dentro do recipiente de moagem



Fonte: Adaptado de Suryanarayana, 2001

3.9.6 Velocidade de Moagem

A velocidade de moagem é um dos parâmetros mais importantes, pois quanto maior a rotação dos moinhos maior será a energia fornecida nas partículas de pós. No entanto, deve-se ter o conhecimento das limitações das velocidades máximas a serem aplicadas. No moinho convencional, uma velocidade superior à crítica produz uma força centrífuga maior que a gravitacional, e neste caso, as esferas ficam presas nas paredes internas do recipiente de moagem.

Outro ponto relevante é o aumento da temperatura interna dentro dos recipientes de moagem, que em alguns casos, pode ser benéfico, dependendo do material que será processado, pois aceleram a formação de fases. Em outros, é prejudicial, uma vez que contribui para a decomposição de soluções sólidas supersaturadas e outras fases metaestáveis durante a moagem, além da contaminação dos pós.

Soufiani et. al., 2009, estudaram a obtenção de pós metálicos da liga Ti6Al4V a partir da técnica de *Mechanical Milling*, onde avaliaram-se a obtenção de pós utilizando o moinho planetário e o moinho *Spex*. Para efeito comparativo, os autores mantiveram parâmetros como relação massa/esfera iguais e mesmo tipo de esferas, enquanto os parâmetros como rotação e diâmetro das esferas foram variados.

Após as análises dos resultados, observaram que a granulometrias das partículas obtidas no moinho *Spex* foram extremamente inferiores em um tempo de processamento de 10 horas, enquanto no moinho planetário foi necessária uma moagem com um tempo mais prolongado e não obtendo partículas tão pequenas quanto no *Spex*.

Conclui-se que a rotação é um parâmetro mais significativo que o tempo relacionado ao tamanho de partícula, pois, a rotação do moinho *Spex* foi superior. Quanto maior a rotação, mais energia é fornecida no sistema de colisão entre os corpos moedores.

3.9.7 Tempo de Moagem

Depois da velocidade, o tempo de moagem é um dos parâmetros mais relevantes. Geralmente o tempo total de moagem é determinado de modo ao alcance de um estado estável entre a fratura e soldagem a frio das partículas de pó.

Os tempos são estabelecidos de acordo com o tipo de moinho, velocidade de moagem, relação massa/esfera e temperatura de moagem. É fundamental a atenção de tempos

prolongados de moagem em razão da contaminação e da formação de algumas fases indesejáveis (Castagnet, 2008).

Dependendo do tipo de material, com poucas horas de moagem é possível obter partículas com granulometria adequadas para a etapa de compactação. No entanto, alguns materiais estão susceptíveis a aglomeração em longos tempos de moagem devido a soldagem a frio.

3.9.8 Relação de peso massa/esfera

A relação de peso entre a matéria-prima (pós/cavacos) e esfera, também é conhecida como razão de carga. Em moinhos de pequena capacidade, como o SPEX, a relação de 1:10 (1g de material para cada 10g de esferas) é geralmente a mais escolhida. Entretanto, na literatura, são encontradas inúmeras relações, como valores tão baixo (1:1) quanto valores altos (1:220).

Quando a moagem é feita em moinhos de grande capacidade, como o *Attritor*, a relação pode variar de 1:50 até 1:100. A relação massa/esfera tem uma relação direta com o tempo de moagem, ou seja, quanto maior a relação, menor será o tempo necessário de processamento. Isto pode ser justificado pelo aumento do número de colisões, e conseqüentemente, aumento da energia no sistema (Suryanarayana, 2001).

Lv et. al., 2014, estudaram o efeito da relação massa/esfera de acordo com a eficiência na redução do tamanho de partículas durante a moagem. Eles utilizaram 4 relações, variando de 1:15, 1:20, 1:25 até 1:30. Após o processo de moagem, eles observaram que à medida que a relação aumentava, o tamanho da partícula diminuía.

Assim, como a relação massa/esfera tem sua relevância, a distribuição do tamanho das esferas e o tipo de material que elas são fabricadas devem ser considerados. O diâmetro das esferas influencia na energia gerada dentro do recipiente: quanto maior o diâmetro, maior a energia.

Todavia, uma distribuição entre diâmetros (pequeno/médio/grande) é favorável, pois evita o desgaste dos jarros, além de minimizar a soldagem a frio e a “impregnação” de pós nas superfícies das esferas. Outro fato que deve ser mencionado, uma vez que as partículas são reduzidas a tamanhos inferiores, as esferas com diâmetro maior não serão tão eficientes quanto as menores, devido à ausência de atrito.

Com relação ao material constituinte das esferas, é recomendável utilizar esferas do mesmo material a ser processado, fato que minimiza a contaminação de elementos não encontrados na composição química da liga e/ou pó.

3.9.9 Atmosfera de Moagem

A atmosfera de moagem está diretamente relacionada à contaminação das partículas de pós. Ao preparar uma amostra para MAE, os recipientes de moagem devem ser “purgados” com o objetivo de eliminar toda atmosfera oxidante e, posteriormente, ser preenchido com gás inerte (Argônio ou Hélio). Os gases inertes nem sempre são utilizados com o objetivo de promover uma atmosfera protetiva. Na técnica de MA, a maioria das vezes é utilizado um sistema sólido-sólido para a formação de ligas, contudo, muitos estudos são relacionados com a formação de ligas com sistemas sólido-gás. (Koch, 1989)

O Nitrogênio e Hidrogênio muitas vezes são utilizados, mas não têm efeito contra a contaminação, pois são responsáveis pela formação de nitretos e hidretos, respectivamente. Muitos pesquisadores, quando necessitam obter nitretos de Titânio (TiN), utilizam a técnica de MAE. A moagem deste metal com atmosfera de Nitrogênio é capaz de transformar o metal puro em nitretos, além de produzir cristalitos com tamanhos nanométricos (Criado et. al., 1997).

3.10 Aumento da eficiência de moagem e propriedades mecânicas a partir da adição de carbetos

No processo de MAE, muitos pesquisadores têm estudado a influência da adição de partículas cerâmicas (óxidos e/ou carbetos), a fim de otimizar o processo de moagem e resistência mecânica.

De todos os tipos de compósitos produzidos a partir desta técnica, os compósitos de matriz metálica com reforços de particulados cerâmicos (CMM), são os mais produzidos, pois são capazes de combinar as propriedades dúcteis do metal, com as excelentes propriedades físicas, químicas e mecânicas das partículas cerâmicas e metálicas.

Destacam-se ao aumento da resistência ao desgaste e à corrosão. No entanto, as propriedades do produto não são apenas dependentes da matriz e do reforço, mas também do tamanho das partículas e da ligação entre os elementos do CMM.

Alguns exemplos de óxidos e carbetos são: Al_2O_3 , NbC , TiC , WC , VC e Mo_2C (Ahamed et. al., 2010; Gubernat et. al., 2014). A tabela 10, representa as respectivas durezas de alguns carbetos e a tabela 11 mostra alguns trabalhos feitos com a adição de diferentes partículas cerâmicas e óxidos.

Tabela 10 - Propriedades dos carbetos

Carbetos	Dureza (HV)	Estrutura Cristalina	Temperatura de Fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Módulo de Young (GPa)	Coefficiente de expansão térmica (um/m.k)
WC	2200	HC	2800	15,63	696	5,2
TiC	3000	CFC	3100	4,94	451	7,7
Cr ₃ C ₂	1400	Ortorrômbica	1800	6,66	373	10,3
VC	2900	CFC	2700	5,71	422	7,2
Mo ₂ C	1500	Hexagonal	2500	9,18	533	7,8
HfC	2600	CFC	3900	12,76	352	6,6
ZrC	2700	CFC	3400	6,56	348	6,7
NbC	2000	CFC	3600	7,80	338	6,7
TaC	1800	CFC	3800	14,50	285	6,3

Fonte: Apud de Balbino, 2016; Torres, 2009.

Tabela 11 - Adição de carbetos / óxidos no processo de MAE para redução de partícula (Mechanical Milling)

Material	Autor	Adição de carbetos / óxidos
Cu - Al_2O_3	Zawrah et al., 2013	Al_2O_3 (20%p.)
Aço 52100	Kuffner et al., 2017	Al_2O_3 (1, 3 e 5%p.)
Bronze de Alumínio	Dias, 2018	NbC / VC
Aço inoxidável	Mendonça et al., 2018	VC
Cu - ZrO_2	Abu-Oqail et al., 2019	ZrO_2 (5 e 10%p.)
Aço AISI 304	Fernandes et al., 2019	WC
Aço inoxidável dúplex	Gatamorta et al., 2019	VC

Fonte: Autor.

As pesquisas feitas pelos autores citados na tabela 11, têm como objetivo de analisar o efeito da adição de partículas no processo de MAE. Todos os carbetos e óxidos mencionados

foram fundamentais para reduzir o tamanho de partícula em tempos menores de moagem. Cada tipo de partículas cerâmicas e/ou óxidos tem uma eficácia diferente no processo de MAE devido às propriedades físicas e químicas além da proporção adicionada.

No estudo de Dias (2018), o carbetos de vanádio foi mais eficaz que o carbetos de Nióbio em relação à redução do tamanho de partícula. Uma possível justificativa se deve pela maior dureza do VC o que provoca maior fragilidade nos cavacos metálicos, acentuando a redução do tamanho médio de partícula.

O incremento da eficiência no processo de moagem pode ser explicado pelo fato dos aços, na maioria dos casos, apresentarem comportamento dúctil, enquanto os carbetos são extremamente duros. Ao serem misturados em um recipiente de moagem, com o impacto entre os corpos moedores (esferas, partículas e carbetos), as partículas do metal cerâmico se colidem com as partículas do material metálico.

Como a dureza dos carbetos e/ou óxidos são superiores, a colisão resulta em uma região de tensões generalizadas na partícula metálica, levando à ruptura através da combinação dúctil-frágil. Comparados aos pós moídos puros, é possível obter pós com granulações mais finas, com escalas submicrométricas e nanométricas (Castagnet, 2008).

Quanto ao aumento das propriedades mecânicas com a adição de carbetos no processo de moagem, alguns estudos referem-se ao aço Vanadis[®]4. Chang et al. (2017) estudaram a influência da adição de carbetos de Nióbio em diferentes proporções, além da influência da temperatura de sinterização e tratamento térmico nas propriedades mecânicas e porosidade do sinterizado. Com a adição, houve o aumento da resistência à ruptura e diminuição da porosidade.

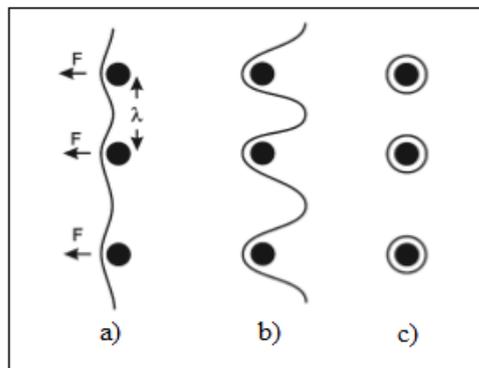
Huang et. al., (2017) investigaram a influência da adição de carbetos de TaC em diferentes proporções no aço Vanadis[®]4. Os pós do aço Vanadis[®]4 e dos carbetos foram misturados em um moinho, sinterizados e tratados termicamente com o objetivo de analisar o comportamento da microestrutura frente às propriedades mecânicas.

Como avaliado por Chang et al., 2017, o tratamento térmico possibilitou o aumento da resistência à ruptura e diminuiu ligeiramente a dureza. Com o auxílio do MEV, foi possível analisar o desaparecimento dos carbetos do tipo M_7C_3 e o aparecimento de TaC. Os carbetos de TaC serviram como núcleos preferenciais para o surgimento de VC nos limites dos contornos de grão. Posteriormente, os carbetos VC se decompõem em Fe_3C e são redistribuídos no interior dos grãos.

O aumento da resistência mecânica está associado ao mecanismo do movimento de discordâncias. Como os carbeto são partículas muito pequenas e, na maioria dos casos, são insolúveis e possuem alto ponto de fusão, atuam como um bloqueio no movimento das discordâncias. Quando as discordâncias encontram com um obstáculo, elas se dividem para contorná-lo, onde é necessária maior energia.

Esse fenômeno é conhecido como *loop* de Orowan. Consequentemente, a resistência mecânica do material aumenta, devido à dificuldade de se deformar plasticamente (Humphreys, 2012; Weidow et. al., 2011).

Figura 13 - Formação de loops de Orowan em partículas de segunda fase



Fonte: Humphreys, 2012

Outro fato que deve ser considerado é a influência dos carbeto na densificação e redução da porosidade do sinterizado. A baixa porosidade está relacionada à baixa granulometria dos carbeto e a uma área superficial maior, ou seja, facilita a difusão atômica e a densificação do material na sinterização, resultando em uma microestrutura mais refinada e menos porosa (Mendonça et. al., 2018).

3.11 Compactação

Na rota da MP, a compactação é a etapa intermediária entre a moagem e sinterização. Essa etapa é responsável pelo modelamento da geometria da peça, onde a resistência mecânica ainda é muito baixa. O material obtido após a compactação é denominado de compactado a verde.

O principal objetivo da compactação de pós é atingir uma alta densidade, com aplicação mínima de força de compactação, obtendo uma boa resistência a verde para que os compactados possam ser manuseados de forma segura. (Klar; Samal, 2007)

A densidade a verde obtida, é dependente da pressão de compactação, propriedades físicas e químicas do material base, tipo e quantidade de lubrificante e atrito entre a matriz e o pó. O processo é dividido em três etapas: preenchimento da cavidade (matriz e/ou molde); compactação do pó; extração da matriz.

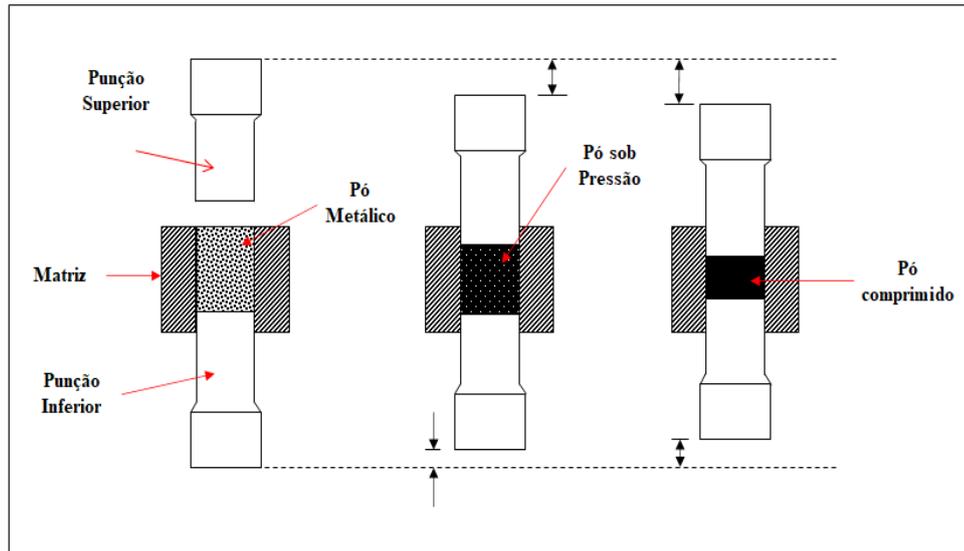
O processo de compactação pode se dividir em: compactação uniaxial (figura 14) e isostática (a frio e a quente), laminação de pós (conformação de tiras e chapas), extrusão de pós metálicos. Considerando os dois primeiros processos mais frequentes, o comportamento durante a compactação dos pós pode ser dividido em três etapas: (Klar; Samal, 2007; Chiaverini, 2001; Salak; Selecká; Danninger, 2005).

- Na primeira etapa, as partículas de pós são rearranjadas, levando ao preenchimento de vazios e à quebra de ligações entre as partículas. A pressão aplicada nesta etapa precisa ser suficiente para superar o atrito interno na massa dos pós. A densificação pode ser melhorada a partir do uso de lubrificantes (estearatos, álcool polivinílico e entre outros)

- A segunda etapa implica na deformação das partículas. A deformação elástica se torna um auxílio na densificação a partir do reposicionamento e reorientação das partículas. À medida que a pressão de compactação é aumentada, a deformação plástica ocorre nos pontos de contato entre as partículas.

Finalmente, na terceira etapa, ocorre a deformação plástica generalizada dos pós, acompanhado da fragilização e cisalhamento dos mesmos, devido ao elevado encruamento causado pela intensa deformação plástica. Consequentemente, formam-se novos fragmentos menores e com a pressão exercida, esses são unidos pela soldagem a frio. Além dos fragmentos, a morfologia das partículas muda drasticamente. É um efeito benéfico, pois reduz a porosidade e aumenta a densidade a verde.

Figura 14 - Representação esquemática da prensagem uniaxial dos pós.



Fonte: Adaptado de ASM Metals Handbooks (1998).

3.12 Sinterização

Essa etapa, posterior à compactação, visa conferir o formato final da peça desejada, alcançando as propriedades químicas e mecânicas a partir da ligação atômica entre as partículas vizinhas. A sinterização é um dos fenômenos mais complexos da MP e pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de um material específico, em um contato mútuo, adquira resistência mecânica. (German, 1998)

O aumento da resistência mecânica dá-se pelo aquecimento abaixo do ponto de fusão do compactado a verde, que resulta na diminuição da porosidade e aumento da densidade, devido à ligação metalúrgica entre as partículas.

O mecanismo é baseado no decréscimo da energia superficial livre do conjunto de partículas, adquirido pela diminuição da superfície total do sistema. A diminuição da energia superficial ocorre por meio do desaparecimento da interface metal/poro, onde é substituída pela interface metal/metal, devido ao desaparecimento (total ou parcial) dos poros (Soares et. al., 2019; Brito; Medeiros; Lourenço, 2007).

Os equipamentos para a sinterização são diversificados, entretanto em todos os casos, deve existir uma atmosfera controlada e um meio de controlar as variáveis do processo.

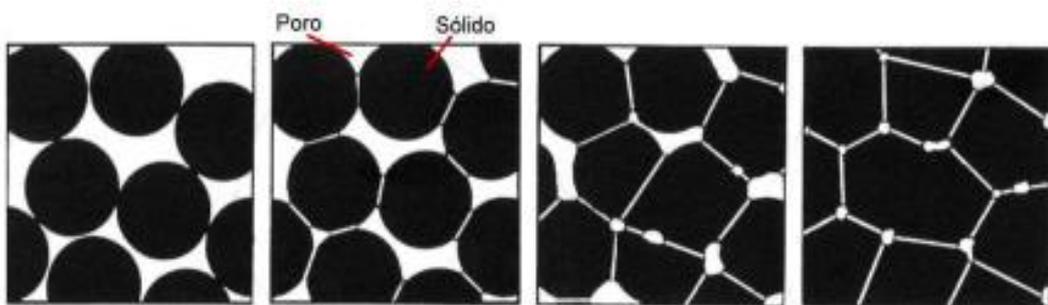
Os parâmetros mais críticos do processo de sinterização são: taxas de aquecimento e resfriamento, tempo e temperatura de sinterização e finalmente, a atmosfera do meio de aquecimento. Nos metais ferrosos, a atmosfera tem um efeito duplo, ou seja, o primeiro consiste

na proteção contra a oxidação da peça e o segundo, no controle do teor de carbono na superfície do material.

O processo de sinterização pode ser dividido em três estágios, como descrito abaixo e exemplificado na figura 15 (Torres, 2009).

- Estágio inicial: Principia-se a ligação entre as partículas em consequência do contato mútuo entre as partículas, a partir da difusão atômica. Dessa forma, a matéria se torna contínua nas interfaces de contato. Neste estágio, não são observadas grandes movimentações das partículas;
- Estágio intermediário: Nessa etapa, as partículas têm suas características modificadas. Ocorre a contração e o empençoamento entre as partículas que estão em contato. Observa-se o aumento da densidade devido ao crescimento dos grãos e redução de porosidade, fato que contribui para o aumento das propriedades mecânicas.
- Estágio final: O empençoamento entre as partículas e a difusão atômica se progredem até o ponto de ocorrer o arredondamento dos poros restantes. Após a densificação total, é necessária uma cautela com o tempo e temperatura de processamento para que não contribua para o crescimento de grão e, conseqüentemente, não altere as características microestruturais e mecânicas do material.

Figura 15 - Sequência dos estágios de sinterização



Fonte: Schlatter, 2012.

Chang et. al., 2019, estudaram a influência da adição de pós de carbetos de Cr_3C_2 no aço Vanadis[®]4, onde adicionaram estes carbetos nas proporções de 1, 3 e 5% p. Após a moagem de 6 horas, todas as amostras foram submetidas ao processo de sinterização à vácuo sob a temperatura de 1235, 1250 e 1265 °C durante 1 hora.

Os resultados mostraram que as amostras com 5% de Cr_3C_2 obtiveram propriedades mecânicas desejáveis, após a sinterização na temperatura de 1250 °C. Sob essa temperatura, a

porosidade aparente foi a menor, atingindo um valor de 0,04%, fato que contribui para a otimização das propriedades mecânicas.

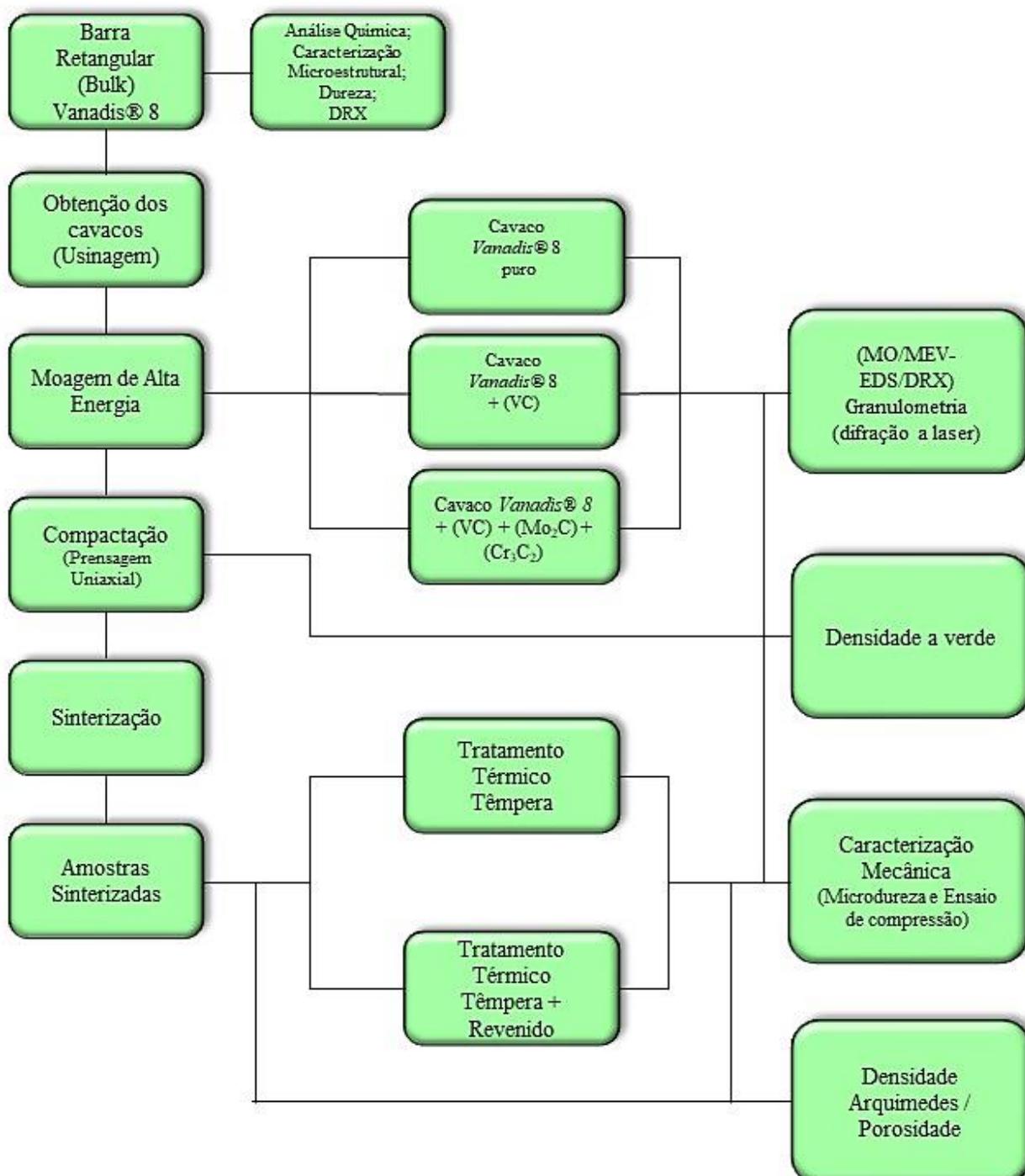
Huang et. al., 2018, que ao invés de adicionar carbetos de Cr_3C_2 , adicionaram carbetos de VC nas mesmas proporções (1, 3 e 5%p.). Realizou a sinterização durante 1 hora, em três temperaturas diferentes: 1225, 1250 e 1275 °C. À medida que a temperatura de sinterização foi se elevando, a contração volumétrica aumentou, comportamento identificado para todas as amostras.

Conseqüentemente, a porosidade aparente diminui com valores inferiores a 1%, obtendo uma densidade superior a 98% (densidade total teórica). Esse aumento pode estar relacionado com a adição de pós de VC (1,7 μm), pois o tamanho da partícula foi capaz de se reorganizar entre os espaços das partículas do aço Vanadis®4.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os procedimentos experimentais bem como as técnicas e equipamentos utilizados no trabalho. A figura 16 mostra um fluxograma experimental que resume toda rota de desenvolvimento deste trabalho.

Figura 16 - Fluxograma esquemático da rota experimental do trabalho



Fonte: autor.

4.1 Materiais

O material utilizado neste trabalho refere-se ao aço ferramenta Vanadis[®]8 fabricado pela rota da metalurgia do pó, ou seja, processo de atomização com nitrogênio, prensagem isostática a quente, conformação mecânica (laminação e/ou forjamento) e tratamento térmico de recozimento. Foi doado pela empresa Uddeholm, com filial em São Bernardo do Campo – SP. O material foi fornecido em forma de chapa retangular com dimensões de (4,30 x 7,90 x 9,00) cm.

Figura 17 – Bloco Aço Vanadis[®]8



Fonte: autor.

A composição química do aço é apresentada na tabela 12. Os valores correspondem ao *datasheet* do material.

Tabela 12 - Composição química do aço Vanadis[®]8 (% em peso)

C (%)	Cromo (%)	Si (%)	Mo (%)	Mn (%)	V (%)
2,30	4,80	0,40	3,60	0,40	8,00

Fonte: Uddeholm,2016.

Os carbetos utilizados foram VC, Cr₃C₂ e Mo₂C, provenientes do fabricante *Hermann C. Starck*. A quantidade estabelecida na mistura com os cavacos, para a MAE foi estabelecido através de artigos científicos (Dias, 2018; Huang et al., 2018; Chang et al., 2019; Mendonça et al., 2018) com objetivos específicos de: (1) auxílio na cominuição de partículas durante a

moagem e (2) otimização das propriedades mecânicas após o processo de sinterização e tratamento térmico. Na tabela 13, é possível observar as especificações dos carbetos.

Tabela 13 - Propriedades dos carbetos utilizados no processo MAE

Propriedades	VC	Mo₂C	Cr₃C₂
Densidade (g/cm ³)	5,71	9,18	6,66
Microdureza Vickers (HV)	2950	1950	2280
Módulo de Elasticidade (GPa)	268 - 420	227 - 553	373 - 386
Resistência à compressão (MPa)	607	901	1039
Ponto de Fusão (°C)	2730	2505 - 2692	1800 (Temperatura de dissociação)
Granulometria (µm)	3 - 4	3 - 4	5 - 8
Estrutura e grupo espacial	CFC / Fm3m	Hexagonal / P63/mmc	Ortorrômbica / Pnam
Parâmetro de rede (Å)	a = b = 4,16500	a = b = 3,0124; c = 4,7352	a = 5,5273; b = 11,4883; c = 2,8286

Fonte: H.C. Starck; Serna, 2008

4.2 Métodos

Os métodos experimentais realizados desde a obtenção dos cavacos do aço ferramenta Vanadis[®]8 até a produção de um novo compósito (aço + carbetos) serão apresentadas sucintamente, junto com as principais técnicas, processos e equipamentos utilizados nos laboratórios do IEM (Instituto de Engenharia Mecânica) da UNIFEI.

Os parâmetros utilizados nesta pesquisa, em especial a MAE e compactação foram utilizadas via pesquisa bibliográfica a partir de análises de artigos relacionados ao processamento de ligas pela rota da metalurgia do pó. Nesta pesquisa abrangeu materiais como: aços em geral, ligas de Alumínio, Titânio, Bronze e ligas especiais. Foi possível compreender os parâmetros essenciais para MAE como: tempo de processamento, velocidade de rotação, relação massa/esfera e percentual de carbetos.

Já as etapas de sinterização e tratamento térmico, os parâmetros utilizados foram por meio de pesquisas de artigos de outros aços semelhante ao Vanadis[®]8 (Vanadis[®] 4, 6, 10 e 23) e pela especificação fornecida pela Uddeholm na tentativa de obter propriedades mecânicas semelhantes ao do material como recebido.

4.2.1 Obtenção dos cavacos

Os cavacos do aço Vanadis[®]8 foram obtidos através do processo de usinagem (fresamento) do bloco metálico (figura 18). Os parâmetros utilizados foram: velocidade de corte (V_C) de 70 m/min; profundidade de corte (a_p) de 2 mm.

Definiu-se uma velocidade de corte baixa para que não houvesse a oxidação dos cavacos, uma vez que não foram utilizados lubrificantes de corte, a fim de evitar contaminação. O equipamento foi limpo com escova abrasiva antes do processo.

Para evitar o desperdício de cavacos e o risco de impurezas por possíveis misturas de partículas metálicas que não foram retiradas totalmente do equipamento, utilizou-se papéis em torno da fresa, para obter maior quantidade de cavaco. Na figura 18b, mostra o fresamento do bloco metálico.

Figura 18 - Processo de usinagem do aço Vanadis[®]8. (a) Vista frontal da fresa; (b) usinagem do bloco metálico



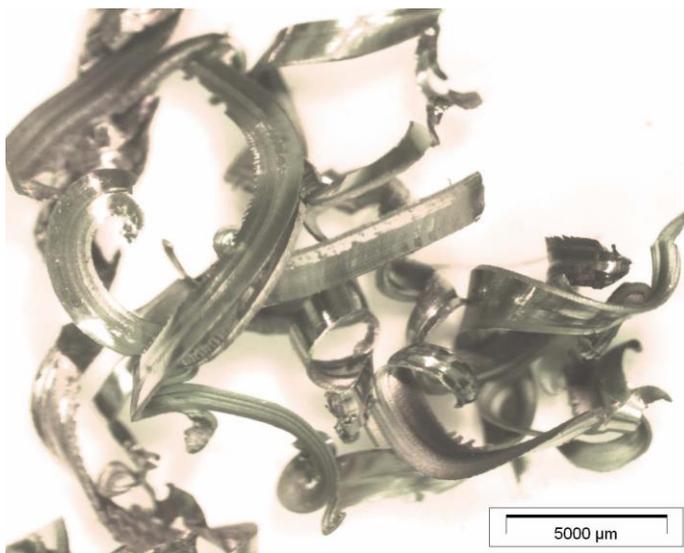
(a)



(b)

Após o processo de usinagem, os cavacos foram coletados e armazenados para a etapa posterior de moagem de alta energia. Uma amostra foi recolhida para análise no estereoscópio para observar a distribuição e o tamanho médio dos cavacos. Apresenta-se na figura 19 uma pequena amostragem analisada.

Figura 19 - Cavacos do aço Vanadis[®]8 provenientes do processo de usinagem. Observação via estereoscópio



Fonte: autor

4.2.2 Moagem de alta energia

Selecionaram-se três séries como exemplificado na tabela 14. A primeira série foi nomeada como V8SC, que corresponde à moagem somente do cavaco puro.

A segunda série (V8VC) representa a mistura de cavacos do aço Vanadis[®]8 com adição de 5% p de carbetos de Vanádio (VC). A porcentagem de carbetos adicionado nesta série foi baseada em pesquisas de artigos científicos (citados no item 4.1) sobre o comportamento da adição destes carbetos em outros aços do grupo Vanadis.

A terceira série, V8(VMoCr)C, corresponde a adição de carbetos de Vanádio (VC), Molibdênio (Mo₂C) e Cromo (Cr₃C₂). A escolha foi feita pela autoria própria deste trabalho. Os elementos químicos formadores destes carbetos estão inclusos na composição química do material como recebido. Calculou-se a adição dos carbetos pela soma total dos elementos Cr, V e Mo, na composição química pré-determinada.

Tabela 14 - Denominações das séries utilizadas no processo de moagem de alta energia

Amostras	Composição	Adição de carbetos (%p.)			Total adição de carbetos (%p.)
		VC	Mo ₂ C	Cr ₃ C ₂	
1	V8SC	-	-	-	-
2	V8VC	5,00	-	-	5,00
3	V8 (VMoCr)C	2,44	1,10	1,46	5,00

Fonte: autor

A soma dos elementos químicos (V, Cr e Mo) equivalem a 16,4%p. na composição química total do material. O percentual mostrado na tabela 15, representa aquele correspondente a 16,4%p. e depois convertido pela equação 3, baseando-se na adição total de 5%p. de carbetos. O valor de 5%p. corresponde aos três tipos de carbetos, calculados com base na massa total de cavacos de Vanadis[®]8.

Considerando,

C_1 = percentual de vanádio = 8,00%p.;

C_2 = percentual de molibdênio = 3,60%p.

C_3 = percentual de cromo = 4,80%p.

$$C_1 + C_2 + C_3 = 16,4 \quad (1)$$

Após estabelecer a soma total de vanádio, molibdênio e cromo, um novo percentual foi baseado no valor obtido de (16,4), representado pela equação 2.

$$\left(\frac{C_1 + C_2 + C_3}{16,4} \right) \times 100 = 100\% \quad (2)$$

Os novos valores percentuais obtidos foram:

C_1' = percentual de vanádio = 48,78%;

C_2' = percentual de molibdênio = 21,95%;

C_3' = percentual de cromo = 29,27%.

Posteriormente, os valores C_1' , C_2' e C_3' foram encontrados a partir da adição total de 5%p. de carbetos. A equação 3 mostra o cálculo para a obtenção dos valores finais (tabela 15).

$$(C'_1 + C'_2 + C'_3) \times 0,05 = 5,00 \quad (3)$$

Tabela 15 - Calculo percentual da adiç3o de carbetos na s3rie V8(VMoCr)C

Elementos Qu3micos	Percentual (%p.) Composiç3o Qu3mica (Vanadis [®] 8)	Percentual (%) baseado em 16,4%p.	Percentual (%p.) baseado em 5%p. (adiç3o – S3rie 3)
V	8,00	48,78	2,44
Mo	3,60	21,95	1,10
Cr	4,80	29,27	1,46

Fonte: autor

Antes de definir os parâmetros de moagem, realizou-se um estudo preliminar do tempo de processo, para se obter o menor tamanho de part3cula, objetivando uma densificaç3o mais eficiente.

Neste estudo pr3vio, escolheu-se o tempo total de moagem de 50 horas, com intervalos a cada 10 horas.

Coletou-se amostras a cada intervalo para an3lise granulom3trica, microscopia eletr3nica de varredura e difratometria de Raios X. A tabela 16 apresenta a configuraç3o da moagem inicial.

Tabela 16 - Composiç3o dos agentes moedores no processo de moagem

Composiç3o	Massa cavacos (g)	Massa carbetos (g)			Soma (g)	Esferas (g)			Soma esferas (g)
		VC	Mo ₂ C	Cr ₃ C ₂		18 (mm)	13 (mm)	8 (mm)	
V8SC	20,02	-	-	-	20,02	133,42	132,08	134,54	400,04
V8VC	20,07	1,00	-	-	21,07	133,56	133,72	134,57	401,85
V8(VMoCr)C	20,08	0,49	0,22	0,29	21,09	133,15	132,53	135,24	400,91

Fonte: autor

Antes de iniciar o processo de moagem, os agentes moedores (cavacos, carbetos e esferas) foram pesados em uma balança *Shimadzu* modelo AUY220 do LPCM-IEM, onde os valores est3o descritos na tabela 16. Ap3s a pesagem, os agentes moedores foram inseridos dentro dos jarros de aço inoxid3vel e fechado hermeticamente. Posteriormente, realizou-se a

purga com gás Argônio durante 25 segundos com a finalidade de “expulsar” o Oxigênio e talvez, outros gases reativos no interior dos jarros para evitar a oxidação do material durante a moagem. Logo em seguida, iniciou-se o processo de moagem. Os parâmetros desta etapa preliminar estão descritos na tabela 17.

A moagem de alta energia foi realizada em um moinho planetário da marca Noah Nuoya, modelo NQM 0,2L do laboratório de processo e caracterização de materiais (LPCM-IEM) da UNIFEI (figura 20).

Figura 20 - Moinho planetário de alta energia. (a) Moinho em operação. (b) Disposição dos jarros de moagem



Fonte: autor

No primeiro estudo preliminar foram utilizados os parâmetros de acordo com a tabela 17. O objetivo deste estudo é verificar o percentual de partículas obtidas abaixo de 150 µm para possibilitar uma melhor performance durante a compactação e conseqüentemente, uma melhor densificação.

Tabela 17 - Parâmetros de Moagem do estudo preliminar

Parâmetros de Moagem	Valor definido
Velocidade de Moagem	350 e 400 rpm
Relação Massa / Esfera	1:20
Tempo de Moagem	10, 20, 30, 40 e 50 horas
Intervalo de parada	10 min/h
Tempo total de Moagem	50 horas

Fonte: autor.

Durante os estudos preliminares, os pós foram coletados a cada parada de 10 horas de processamento. Posteriormente, o percentual referente a cada granulometria foi analisado na etapa de peneiramento.

4.2.3 Peneiramento das partículas

Com o propósito de analisar o comportamento da redução de partículas em cada intervalo de parada, foram selecionadas três peneiras de 40, 100 e 230 mesh. A figura 21 mostra o arranjo das peneiras. Para auxiliar o peneiramento, foi utilizado um agitador e peneiras eletromagnético da marca Bertel com frequência de 10 Hz durante 8 minutos.

Figura 21 - Configuração das peneiras no agitador eletromagnético



Fonte: autor.

Após o peneiramento, os pós retidos em cada peneira foram pesados para verificar a concentração e a redução de partículas em cada parada nos intervalos estabelecidos. As escolhas das peneiras foram baseadas na definição da granulometria ideal para este tipo de aço, ou seja, a granulometria ideal para compactação deve ser inferior a 150 µm.

Em relação a peneira de 40 *mesh*, ela foi utilizada somente para reter partículas que não podem ser utilizadas de nenhuma maneira. Desse modo, após a pesagem e a análise da granulometria dos pós, é possível prever a eficiência da moagem na redução de partículas bem como estabelecer o tempo ideal de moagem.

Como este estudo está relacionado ao reaproveitamento dos cavacos, o melhor parâmetro foi definido de acordo com a menor concentração de partículas que ficaram retidas nas peneiras de 150 e 425 μm .

Após as análises feitas nos 2 processos preliminares que apenas alterou-se a rotação do moinho, a melhor condição escolhida para dar continuidade ao trabalho estão descritos na tabela 18.

Tabela 18 - Parâmetros do processo de MAE

Parâmetros de Moagem	Valor definido
Velocidade de Moagem	400 rpm
Relação Massa / Esfera	1:20
Intervalo de parada	10 min/h
Tempo total de Moagem	30 horas

Fonte: Autor.

4.3 Compactação dos pós

Para a compactação (prensagem uniaxial) dos pós foi utilizada uma prensa hidráulica uniaxial da marca Schulz com capacidade de 15 t do laboratório de processamento e caracterização de materiais (LPCM) da UNIFEI. Foram confeccionados corpos de prova (CP's) para a caracterização estrutural (MEV e DRX) e mecânica (microdureza, ensaio de compressão e densidade aparente). Todos CP's foram compactados em formato cilíndrico em uma matriz com diâmetro de 8 mm. Quanto a altura final dos CP's, todos apresentaram uma altura média de 7 mm, com exceção das amostras destinadas ao ensaio de compressão, onde a altura média final é de 13,5 mm, de acordo com a recomendação da norma ASTM E9-09, na qual a razão entre altura e diâmetro deve ser entre 1,5 a 2,0.

Inicialmente foram separados os pós obtidos do processo de moagem (3,0 g para as amostras destinadas ao ensaio de compressão e 1,5 g para os demais CP's). Foi acrescentado 2,0%p. de CMC (Carboximetilcelulose), que age como um aglomerante para facilitar a compactação assim como evitar a delaminação do pó durante a prensagem. Os agentes foram misturados em um almofariz para se obter uma mistura homogênea.

Os pós e o CMC foram pesados em uma balança analítica da marca *Shimadzu*, do modelo AUY220, com capacidade de 10-220 g e precisão de (0,0001 g) do LPCM – UNIFEI. A mistura foi colocada dentro da matriz lubrificada com uma solução de 10% estearato de zinco

e 90% álcool etílico. Prensou-se o pó com uma carga de 2,5 tf que corresponde a uma tensão de compactação próxima de 490 MPa durante 100 segundos. Este procedimento foi repetido 3 vezes para possibilitar a redução de porosidade e garantir a acomodação das partículas do material. A figura 22 representa a matriz de compactação utilizada com uma amostra de 1,5 g da série V8SC obtida após a compactação.

Figura 22 – Representação do CP de 1,5g de pós V8SC obtido após prensagem



Fonte: Autor.

4.4 Medidas de densidade a verde

A densidade a verde corresponde a massa específica do material compactado antes de ser sinterizado. Os CP foram pesados em uma balança analítica e com o auxílio de um paquímetro, as dimensões foram mensuradas. A densidade corresponde com a seguinte equação (4):

Onde:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\left(\frac{\pi d^2}{4}\right) \cdot h} \quad [g/cm^3] \quad (4)$$

m: massa do CP (g);

V: volume do CP (cm³);

d: diâmetro do CP (cm);

h: altura do CP (cm);

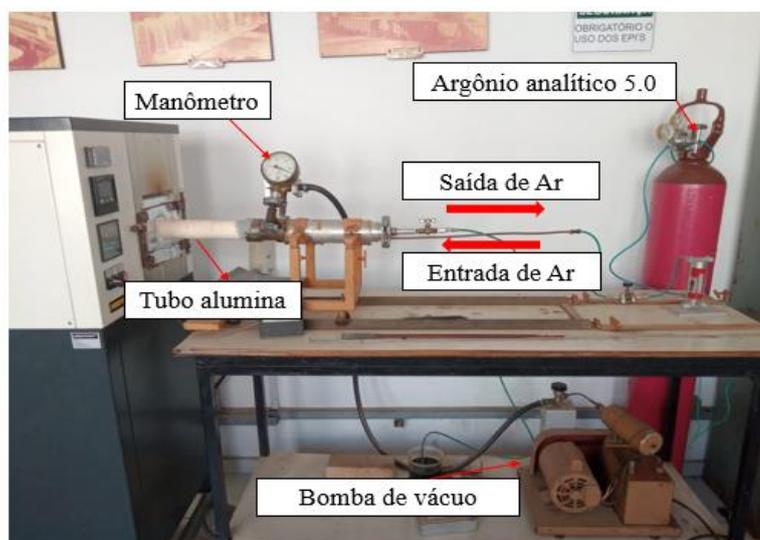
ρ : Densidade do CP (g/cm³);

4.5 Tratamentos térmicos

4.5.1 Sinterização

O processo de sinterização nos compactados a verde foram realizadas no forno da marca *Nabertherm* do modelo *Schaltplan* de temperatura máxima de 1700°C do laboratório de Materiais e Metalurgia (LMM – UNIFEI) com atmosfera inerte de Argônio 5.0 analítico (figura 23).

Figura 23 - Forno tubular (Nabertherm)



Fonte: Autor.

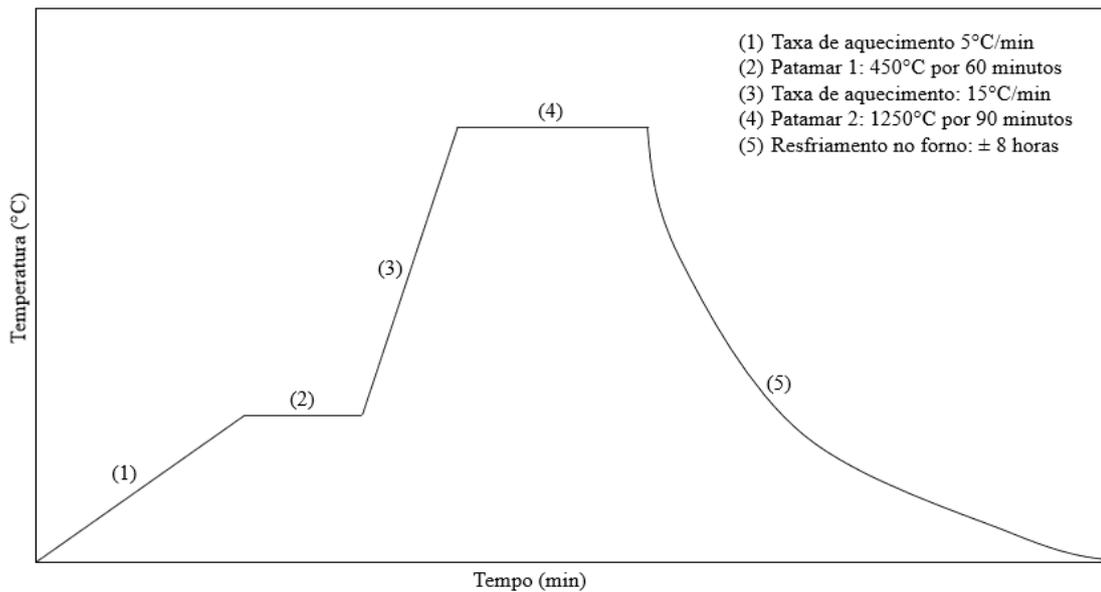
As amostras foram inseridas em uma navícula de alumina com capacidade de 5 amostras. Antes de iniciar o aquecimento do forno, foi realizado o procedimento de purga por três vezes, ou seja, foi realizado vácuo na parte interna do tubo de alumina durante 5 minutos e posteriormente foi inserido Argônio até que a pressão atingisse um valor positivo. O intuito deste procedimento é garantir que a atmosfera interna do forno esteja isenta de oxigênio.

O forno foi programado com uma taxa de aquecimento de 5°C/min até atingir a temperatura de 450°C, permanecendo nessa temperatura por 60 minutos com a finalidade de eliminar todo material aglomerante (CMC e estearato de zinco).

A escolha da taxa lenta de aquecimento é para evitar que o material aglomerante volatilize rapidamente, evitando a formação de trincas e consequentemente a ruptura do material. Após este primeiro patamar, a taxa de aquecimento foi de 15°C/min até 1250°C, permanecendo nesta temperatura por 90 minutos, temperatura e tempo ideal para que ocorresse a difusão no estado sólido das partículas.

Após o aquecimento, as amostras foram resfriadas dentro do forno. O tempo de resfriamento foi aproximadamente de 8 horas. A figura 24, mostra o ciclo térmico completo do tratamento térmico de sinterização.

Figura 24 - Ilustração do ciclo térmico do processo de sinterização de todas as amostras



Fonte: Autor.

4.5.2 Têmpera

Realizou-se a têmpera nas amostras do aço Vanadis[®]8 no estado como recebido e nas amostras sinterizadas. Foi utilizado o forno BRASIMET, do tipo mufla, do modelo PXW-5, disponível no LMM – UNIFEI. A temperatura de austenitização foi de 1080 °C com tempo de permanência de 30 minutos e resfriadas em óleo. Os parâmetros foram aplicados conforme a faixa de temperatura e tempo recomendados pelo catálogo técnico da Uddeholm (Catálogo Uddeholm, 2016).

As amostras foram inseridas dentro de um recipiente contendo granulados de cementação de carbono ao redor das amostras para reduzir o potencial de oxidação e decarbonetação, devido à alta temperatura utilizada e pelo fato do tratamento ser realizado em atmosfera isenta de proteção. O recipiente foi inserido no centro do forno com o intuito de evitar o gradiente de temperatura no tratamento térmico.

4.5.3 Revenimento após sinterização e têmpera

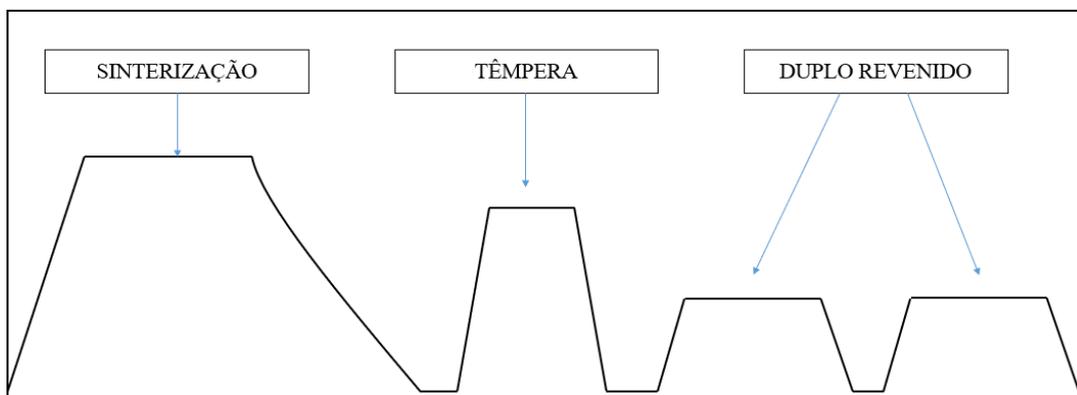
Antes de submeter as amostras sinterizadas e temperadas no tratamento térmico de revenimento, foi realizada uma análise nas amostras CR temperadas nas temperaturas de: 440, 480, 520, 560 e 600 °C, com patamar de 2 horas, repetido por 2 vezes com resfriamento brusco em água. O procedimento foi realizado no forno da marca BRASIMET, tipo mufla, modelo PXW-5. O intuito desta análise é verificar a temperatura e dureza adequada para proceder o revenimento nas amostras sinterizadas e temperadas. A escolha por fazer as análises nas amostras CR é para evitar a variabilidade de valores de dureza encontrados, uma vez que, nas amostras sinterizadas, a variabilidade é maior em decorrência da heterogeneidade na densificação, consequência da presença de poros nas amostras.

Após a análises nos resultados encontrados, a temperatura definida para o revenimento nas amostras sinterizadas e temperadas foi de 520°C. O procedimento foi realizado conforme o catálogo técnico do fabricante, com tempo de patamar e o número de ciclos na qual são recomendados para se obter um aço com elevada dureza e boa tenacidade.

Como o Vanadis®8 é rico em carbono e elementos de liga, apenas um ciclo de revenimento não é recomendável devido ao fato deste aço apresentar elevada fração de austenita retida após a têmpera. O segundo ciclo de revenimento é feito para aliviar as tensões internas da martensita formada a partir da austenita retida no primeiro ciclo de revenimento.

A figura 25 expõem a representação esquemática dos processos térmicos em que os CP's foram submetidos (sinterização, têmpera e revenido).

Figura 25 - Representação esquemática final dos ciclos térmicos dos processos térmicos utilizados nas amostras obtidas pelo processo de MAE e compactação



Fonte: Autor.

4.6 Caracterização microestrutural – material CR, pós precursores e material sinterizado

4.6.1 Análise do tamanho de partícula

A distribuição granulométrica das partículas em função do tempo de moagem foi analisada no equipamento de difração a laser *Microtrac Bluewave S3500®*, que dispõe de 2 lasers de comprimento de onda (780 nm – vermelho) e (405 nm – azul). Antes de iniciar o procedimento, os pós foram desaglomerados em um béquer com álcool etílico (90°) com a utilização de um ultrassom de ponta, da marca *SONICS*, modelo *VCX 750*. O procedimento foi realizado três vezes, com amplitude ajustada de 40% e tempo de processamento de três minutos, com pausa de dois minutos em cada intervalo.

Posteriormente, os pós foram inseridos na câmara do analisador de partículas, com água destilada e com uma gota de detergente líquido como agente surfactante. Após o procedimento, o software do equipamento fornece um relatório de dados precisos como: distribuição volumétrica de partícula em função da granulometria; diâmetro, volume e tamanho médio de partícula e outras informações. A figura 26 representa o equipamento utilizado para difração a laser, instalado no laboratório de caracterização estrutural (LCE – UNIFEI).

Figura 26 - Analisador de tamanho de partículas



Fonte: Autor.

4.6.2 Preparação dos CP's (Estado CR e Sinterizado)

Para avaliar as características microestruturais das amostras (CR e sinterizadas), foi necessário realizar a preparação metalográfica. Primeiramente, as amostras foram embutidas a quente em resina termofixa (“baquelite”) na embutidora metalográfica AROTEC-pre30 (LMM – UNIFEI) com sistema hidráulico manual. Posteriormente, as amostras foram lixadas e polidas até ficarem isentas de “riscos” e ficar aparentemente “espelhadas”. Para isso, foi utilizado uma politriz da marca AROTEC, modelo Aropol 2V, com a utilização de lixas de 220, 320, 400, 600, 800 e 1200 mesh. Em seguida, as amostras foram polidas utilizando alumina com granulometria 0,3 μm .

Para analisar a presença de poros e carbetos no material sinterizado, não foi necessário fazer o ataque químico. Para revelar os contornos de grão, utilizou-se o reagente químico Vilella (5 ml de HCl + 2g de ácido pícrico + 100 ml de álcool etílico).

4.6.3 Microscopia Óptica (MO)

A técnica de microscopia óptica foi utilizada para a caracterização microestrutural das amostras no estado como recebido, sinterizadas, tratadas termicamente, avaliação quantitativa de poros presente nas amostras sinterizadas além da identificação da junção de partículas, em outras palavras, a observação do comportamento do fenômeno de difusão sólida, característico do processo de sinterização.

Para tais procedimentos, foi utilizado um microscópio óptico da marca *OLYMPUS*, modelo BX41M com um software acoplado de analisador de imagens (*Stream Basic*), pertencente ao laboratório LPCM-UNIFEI. As imagens foram capturadas nas lentes de 50, 100, 200, 500 e 1000 X. No entanto, as ampliações foram aplicadas de acordo com as necessidades de obtenção de imagens e em relação a condição das amostras.

4.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

As amostras que foram observadas no MO, também foram examinadas no MEV, exceto para a quantificação de porosidade. Além destas amostras, os pós obtidos no processo de MAE foram analisados para observar a característica morfológica e distribuição. No caso das amostras no estado como recebido e sinterizada, o intuito foi observar as fases presentes na microestrutura. Os detectores utilizados foram nos modos de elétrons secundários (ES) e

retroespalhados (ERE). Assim, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (figura 27), da marca *CARLS ZEISS*, modelo Evo MA15, instalado no LCE-UNIFEI.

A análise química foi realizada pelo modo de energia dispersiva de raios X (EDS). Este modo permite investigar a composição química semi-quantitativa dos elementos químicos presentes no material. No caso dos pós, foi utilizado o modo *mapping* que possibilita a investigação da presença de carbeto distribuídos na matriz. O modo *multi point* foi utilizado nas amostras sinterizadas e no estado CR onde é possível analisar a composição química pontual das fases presentes e da matriz.

Figura 27 - Microscópio Eletrônico de Varredura



Fonte: Autor.

4.6.5 Difratometria de Raios X (DRX)

A identificação das fases presentes no material CR, pós, amostras sinterizadas e tratadas termicamente, foram analisadas via DRX. O objetivo do uso desta técnica é identificar os picos referentes às fases presentes e posteriormente caracterizá-los. O difratômetro disponível no LCE-UNIFEI é da marca *PANalytical X'Pert Pro*, modelo B.V.[®] (figura 28) com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5442 Å). Os parâmetros utilizados para a identificação dos picos dos pós obtidos durante a moagem em 10, 20 e 30 horas além das amostras termicamente do material foram:

- Ângulo de varredura (2θ): 30 – 90°;
- Passo: 0,02°;
- Tempo por passo: 1,5 segundos.

Figura 28 - Difratorômetro de Raios X



Fonte: Autor.

Após a obtenção dos difratogramas, a identificação das fases foi feita nos softwares *PowderCell*[®] e *X'Pert HighScore Plus*[®]. Em relação ao *PowderCell*[®], é necessário criar um banco de dados de padrões cristalográficos das possíveis fases presentes no material. Representa-se na tabela 19 os padrões cristalográficos utilizados neste trabalho em que estão representados as fases, código e parâmetro de rede. Todos esses dados foram aproveitados do banco de estrutura cristalina da CAPES.

Tabela 19 - Informações dos padrões cristalográficos utilizados neste trabalho

Fase	Código	Sistema cristalino	Parâmetro de rede (Å)
VC(MC)	22263	Cúbica (CFC)	$a = b = c = 2,867$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Fe- α	53451	Cúbica (CCC)	$a = b = c = 4,165$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Fe- γ	185756	Cúbica (CFC)	$a = b = c = 3,596$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cr ₁₆ Fe ₇ C ₆ (M ₂₃ C ₆)	62671	Cúbica	$a = b = c = 10,599$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Fe ₂ O ₃	7797	Trigonal	$a = b = 5,032;$ $c = 13,764$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Cr ₃ C ₂	15086	Ortorrômbico	$a = 5,533; b = 2,829;$ $c = 11,472$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Mo ₂ C	618291	Hexagonal	$a = b = 3,004;$ $c = 4,730$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
V ₄ C _{2,66}	42746	Trigonal	$a = b = 2,917; c =$ $27,830; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma =$ 90°

Fonte: Bases de estruturas cristalinas (2021).

4.6.5.1 Cálculo do tamanho de cristalito

Com o software *X'Pert HighScore Plus*®, além da identificação de fases, é possível realizar o refinamento de Rietveld. Posteriormente, o software fornece todos os dados após o refinamento, ajustados, com a fração volumétrica de cada fase presente. As medidas foram feitas nos difratogramas do material no estado como recebido (bulk) e nos pós obtidos após 10, 20 e 30 horas de moagem.

O tamanho de cristalito foi obtido a partir da equação de *Scherrer* (Langford; Wilson, 1978)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (5)$$

Onde,

D: tamanho de cristalito (nm);

K: constante de Scherrer (varia de acordo com a simetria do cristal). Neste trabalho adotou-se 0,9;

λ : comprimento de onda da radiação (CuK α = 0,15442 nm)

β_L : largura meia altura (FWHM) dos picos de cada fase;

θ : ângulo de difração de Bragg, em radianos.

4.7 Simulação computacional

A simulação computacional feita neste trabalho foi realizada apenas para simular e comparar as fases presentes assim como a fração volumétrica do aço no estado CR. Devido à dificuldade de encontrar trabalhos referentes ao Vanadis^{®8}, principalmente em relação à resultados de DRX e da indisponibilidade de diagramas de fases específicas deste material, a simulação foi importante para prever a formação das fases constituintes da microestrutura.

Utilizou-se o software *ThermoCalc*[®] com o banco de dados TCHEA4 (*High Entropy Alloyron* v4.2), do laboratório de metais e processamento avançados (LAMP), da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) em São José dos Campos-SP. O gráfico gerado fornece informações de fração molar das fases em função da temperatura.

4.8 Caracterização mecânica

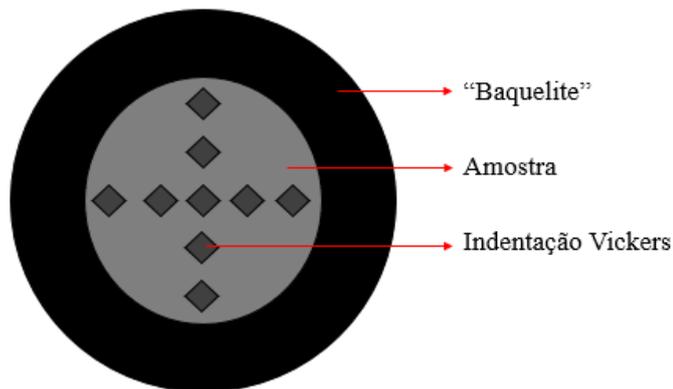
4.8.1 Ensaio de Microdureza

As amostras confeccionadas de 1,5g foram destinadas para o ensaio de Microdureza. Foram aferidas 10 medidas de Microdureza Vickers – HV (5 no sentido horizontal e 5 na vertical) em cada CP conforme a figura 29. Neste procedimento utilizou-se o microdurômetro *Tester HV 1000*, da marca Digimess (LMM – UNIFEI).

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM 384. O penetrador do equipamento é composto por uma ponta de diamante, com formato piramidal de base quadrada.

A carga imposta foi de 4,96 N (500g), durante 15 segundos. As amostras mensuradas foram: CR, V8SC, V8VC e V8(VMoCr)C, em todas condições de tratamento térmico, ou seja, sinterização, têmpera e revenido.

Figura 29 - Desenho esquemático do ensaio de Microdureza Vickers



Fonte: Autor.

4.8.2 Ensaio de Compressão

Para a realização do ensaio de compressão, foram produzidas amostras cilíndricas. Segundo a norma ASTM E9-09 (2018), a razão entre altura (h) e diâmetro (d) deve ser entre 1,5 a 2,0. Como o diâmetro da matriz é de 8,00 mm, a altura mínima necessária deve ser de 12,00 mm. Como no processo de sinterização ocorre a contração do CP, as amostras foram confeccionadas com altura superior a 12,00 mm. Para isso, a quantidade de pós utilizado foi de aproximadamente 3,00g.

Foram separadas 4 amostras de cada série em estudo (CR, V8SC, V8VC e V8(VMoCr)C, nas condições como sinterizadas e revenidas. No total foram 27 amostras analisadas. O ensaio foi realizado em uma máquina universal da marca INSTRON-8801 de capacidade de 100 kN de força axial e tensão máxima de 21 MPa, pertencente ao Núcleo de Tecnologia de Compósitos (NTC) da UNIFEL.

Após o ensaio, foram plotados as curvas referentes a tensão de compressão (MPa) e deformação (mm/mm). A partir dessas curvas, foi possível calcular o módulo de elasticidade.

4.8.3 Avaliação da densidade e porosidade (após sinterização)

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi determinada pelo princípio de Arquimedes (NBR 6220:2011). As amostras foram imersas em água destilada por 24 horas e posteriormente aferiu-se a massa seca, úmida e imersa em uma balança de precisão da marca *Shimadzu*, modelo AUY 220, de quatro dígitos (LPCM – UNIFEI). Em seguida, a densidade aparente foi calculada a partir da equação 6.

$$\rho_{aparente} = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \cdot \rho_{\text{água destilada}} \quad [g/cm^3] \quad (6)$$

Onde,

m_s : massa seca da amostra (g);

m_u : massa úmida da amostra (g);

m_i : massa imersa da amostra em água destilada (g);

$\rho_{\text{água destilada}}$: densidade da água (0,9973 g/cm³ a 24° C)

A porosidade aparente das amostras sinterizadas foi avaliada por dois métodos (1) e (2), com o intuito de comparação entre eles.

- 1) Fração volumétrica de porosidade a partir dos resultados obtidos pela densidade aparente (equação 7);

$$\varepsilon_{aparente} = \left(1 - \left(\frac{\rho_a}{\rho_t} \right) \right) \times 100 \quad [\%] \quad (7)$$

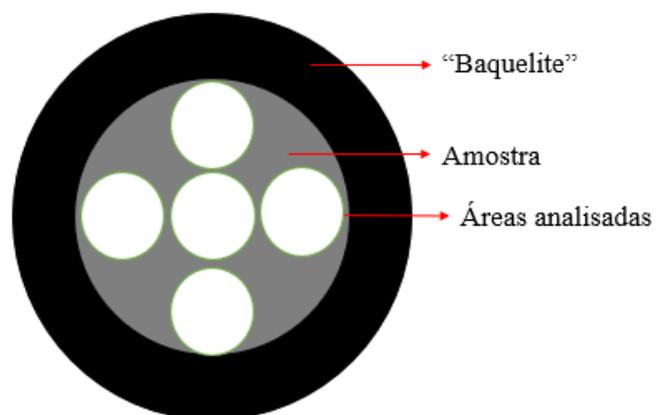
Onde,

ρ_a : densidade aparente da amostra sinterizada (g/cm³);

ρ_t : densidade teórica do material CR (g/cm³)

- 2) O segundo método de avaliação da fração volumétrica de porosidade, foi feito por microscopia ótica com o auxílio do software *StreamBasic*. Para maior precisão, foram avaliadas 5 regiões de cada amostra, como na figura 30. Posteriormente, foi calculado a média da fração de porosidade das cinco imagens. As imagens das amostras analisadas foram ampliadas em 100 e 200 X.

Figura 30 - Desenho esquemático da análise de fração de porosidade via MO



Fonte: Autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

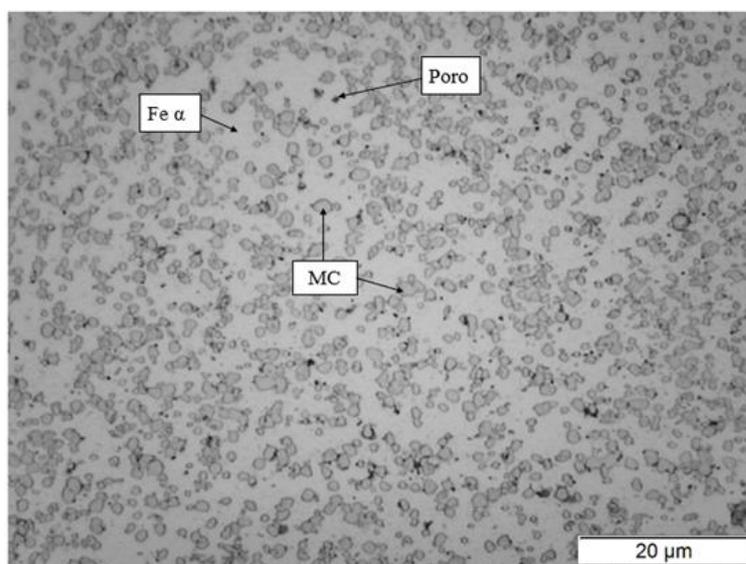
5.1 Caracterização do Aço Vanadis[®]8 no estado CR (“bulk”)

5.1.1 Caracterização microestrutural e química

Segundo a Uddeholm (2016), fabricante do aço em estudo, o Vanadis[®]8 no estado CR apresenta-se recozido, em forma de placas e tarugos, para que exista a possibilidade de ser usinado e posteriormente tratado termicamente da maneira que o cliente defina, para melhorar as propriedades desejadas, conforme sua aplicabilidade.

A figura 31 mostra a micrografia do aço Vanadis[®]8 no estado CR. É possível analisar uma microestrutura com uma grande dispersão de carbeto primários do tipo MC em uma matriz ferrítica. A distribuição assim como a dimensão homogênea dos carbeto primários, é característica do processo de fabricação da MP que possibilita um amplo controle da microestrutura, diferente dos aços-ferramenta produzidos pela rota convencional de fusão e fundição, que sofrem problemas de segregação com uma microestrutura grosseira e não uniforme, sendo responsável em muitas das vezes pela baixa tenacidade e anisotropia das propriedades mecânicas (BANERJEE, 2018). Nesta micrografia identificou-se uma microestrutura com distribuição homogênea, apresentando carbeto esferoidizados pequenos e dispersos na matriz (SOARES JUNIOR, 2006).

Figura 31 - Micrografia do aço Vanadis[®]8 no estado CR obtido via MO. Presença de carbeto arredondados dispersos na matriz ferrítica. Ataque químico Nital (5%) durante 30s



Fonte: Autor.

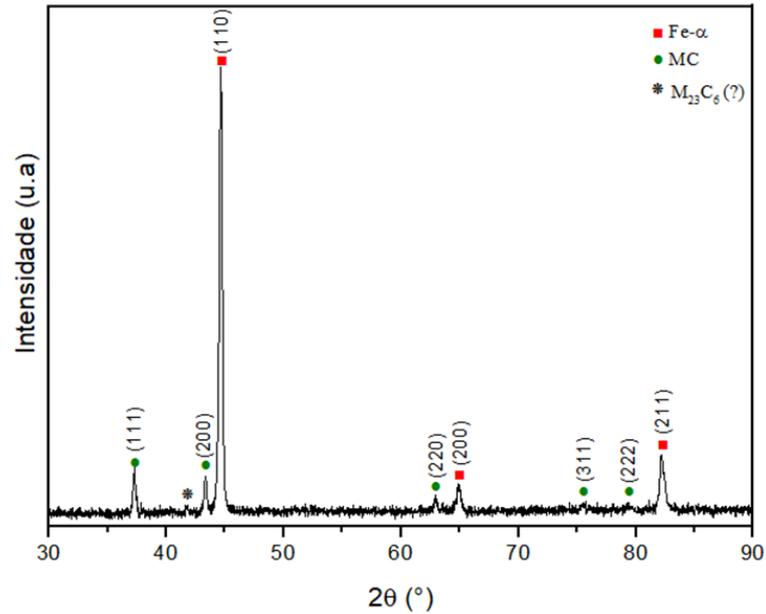
Como o aço Vanadis[®]8 não dispõe de um diagrama de fases específico, o material foi caracterizado pelas técnicas de MEV e DRX para uma identificação mais precisa das fases.

As fases foram identificadas com o auxílio do software *Xpert Highscore Plus* que possui um vasto banco de dados com as bases de estruturas cristalinas (ICSD) de diversos materiais existentes. Com as informações cedidas pelo software, junto aquelas informações contidas no banco de dados da CAPES, foi possível identificar os picos referentes as fases cristalinas características do material. Além da identificação de fases, foi realizado o refinamento de Rietveld com o intuito de verificar a fração volumétrica das fases identificadas.

A figura 32 mostra o difratograma obtido do material como recebido, apresentando os principais picos das fases existentes no aço Vanadis[®]8. Os planos (111), (200), (220), (311) e (222) são referentes a fase MC. Esta fase pode ser denominada como carbeto de Vanádio (VC). Outros planos como (110), (200) e (211) são referentes a matriz ferrítica (Fe- α), nota-se que são os picos mais intensos. Isso pode ser explicado por dois motivos: o primeiro corresponde a fração volumétrica e o segundo a densidade planar dos planos cristalográficos. Uma vez que as fases são identificadas, a análise quantitativa (fração volumétrica) das fases pode ser calculada. Nos casos de materiais multifásicos, como é o caso do aço Vanadis[®]8, a definição quantitativa das fases não pode ser feita diretamente baseada nas intensidades obtidas após a difração de Raios X. Entretanto, existem 4 maneiras para corrigir as intensidades ao fazer o refinamento do difratograma obtido, pelo padrão externo, padrão interno, razão de intensidade e finalmente método de Rietveld (EPP, 2016). Para efeito comparativo, além da identificação de fases feito pelo software, o difratograma obtido foi comparado com a pesquisa feita por Tobola et al. (2017). Na ocasião, a análise foi feita no aço na condição revenida. Os picos identificados das fases MC e Fe- α foram os mesmos deste trabalho.

Após o refinamento, foi possível identificar a fração volumétrica de cada fase. A fase Fe- α (matriz), corresponde a 81,8%p. enquanto a fase MC (carbeto de Vanádio - VC) correspondem a 18,2%p. Tais valores encontrados são próximos da pesquisa feita por Tidesten et al. (2017), 82%p. para a fase ferrítica e 18%p. para a fase MC.

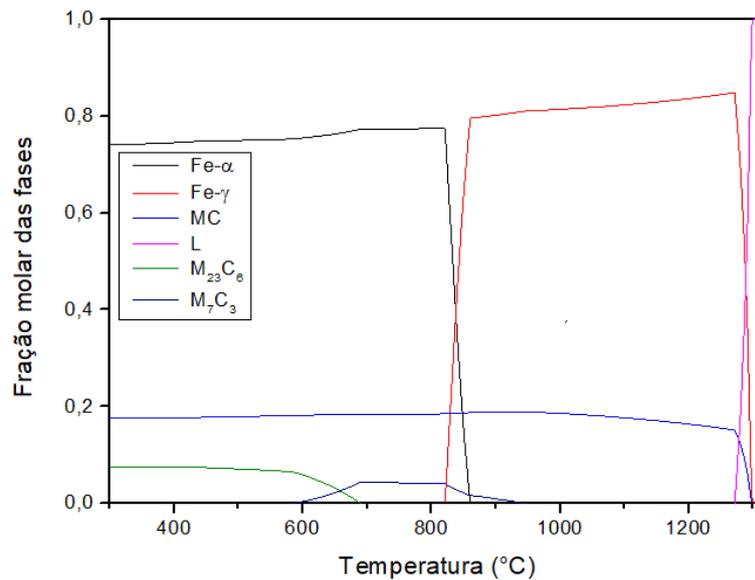
Figura 32 - Difratoograma de Raios X. Condição: amostra como recebida (“bulk”)



Fonte: Autor.

O possível pico localizado em $41,75^\circ$, provavelmente refere-se ao carbeto do tipo $M_{23}C_6$ ($Cr_{16}Fe_7C_6$). No entanto, nos trabalhos de Tidesten et al., 2017 e Tobola et al., 2017, não foi identificado. Para validar essa informação, foi feita uma simulação termodinâmica do aço Vanadis^{®8} no software *Thermo-Calc*[®] (figura 33), na qual fornece a fração volumétrica das fases em função da temperatura. Nesta simulação, em temperaturas inferiores à $700^\circ C$, a microestrutura do aço é composta de Fe- α e carbetos do tipo MC e $M_{23}C_6$. Observa-se que o carbeto MC é estável em elevadas temperaturas e somente é dissociado na fase líquida do aço. O carbeto $M_{23}C_6$ ($Cr_{16}Fe_7C_6$) se transforma em M_7C_3 e este é solubilizado na matriz na temperatura próxima de $820^\circ C$, a mesma da alotropia do Fe- α (CCC) em Fe- γ (CFC).

Figura 33 - Cálculo termodinâmico das fases presentes entre 300 a 1300°C. Fração molar versus Temperatura (°C)

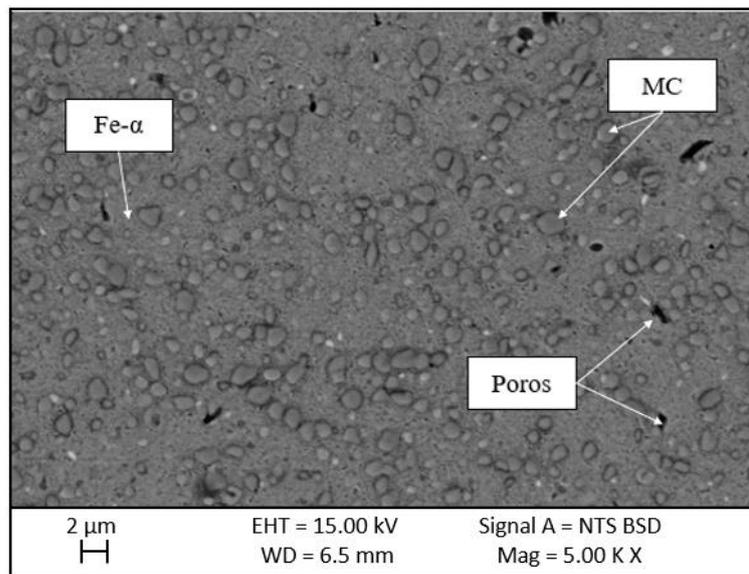


Fonte: Autor.

Assim, possivelmente há existência de carbeto secundários do tipo $M_{23}C_6$ ($Fe_{17}Cr_6C_6$). Os carbeto secundários são formados não só apenas no tratamento térmico de revenimento, mas também em qualquer outro tipo de aquecimento onde há uma combinação de aspectos termodinâmicos e cinéticos para sua formação. Yan et al., 2008 (b), investigaram a precipitação de carbeto secundários durante o tratamento de revenimento. Ao realizar o tratamento a 700°C, eles observaram a recristalização da martensita em ferrita além da formação de carbeto do tipo $M_{23}C_6$ e M_7C_3 .

Em paralelo com as análises feita por DRX, a amostra CR do Vanadis[®]8 foi analisada no MEV. A figura 34 mostra a micrografia obtida após a análise no MEV. Como a ampliação das imagens são inúmeras vezes maiores comparado com a MO, nesta micrografia é possível identificar claramente a distribuição homogênea dos carbeto primários de Vanádio, sua morfologia e a presença de poros na microestrutura.

Figura 34 - Micrografia do aço Vanadis[®]8 no estado CR obtido via MEV-ERE. Presença de carbeto esferoidizados dispersos na matriz ferrítica e presença de poros



Fonte: Autor.

Esses poros são consequência do processo de fabricação da MP. Mesmo o processo HIP (*Hot isostatic pressing*) que é um dos métodos mais eficientes para obtenção de componentes pelo processo de MP, apresenta resultados com porosidade, mesmo que pequena, na microestrutura do material. Lavery et al. (2017) investigaram as propriedades mecânicas de aço inoxidável 316L fabricado pela técnica HIP, o material apresentou uma porosidade de na faixa de 0 – 1%. A porosidade residual pode estar relacionada a diversos fatores como: temperatura de sinterização, pressão de compactação e tamanho de partícula dos pós elementares.

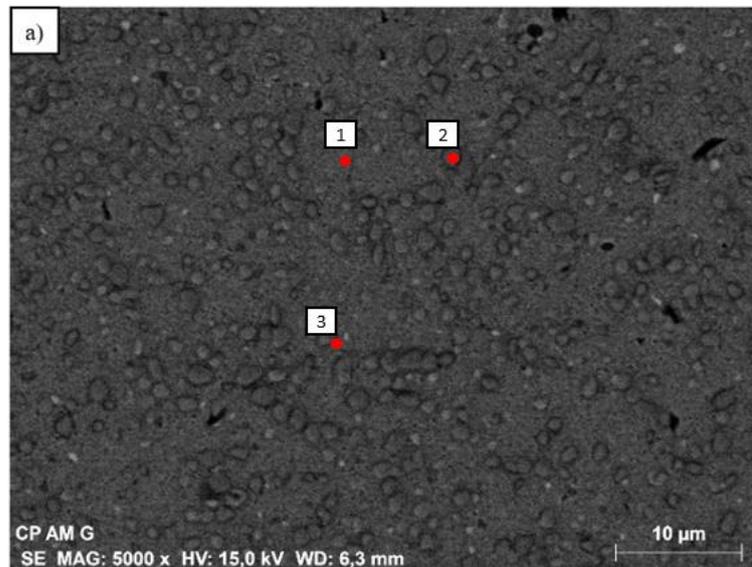
5.1.2 Caracterização Química

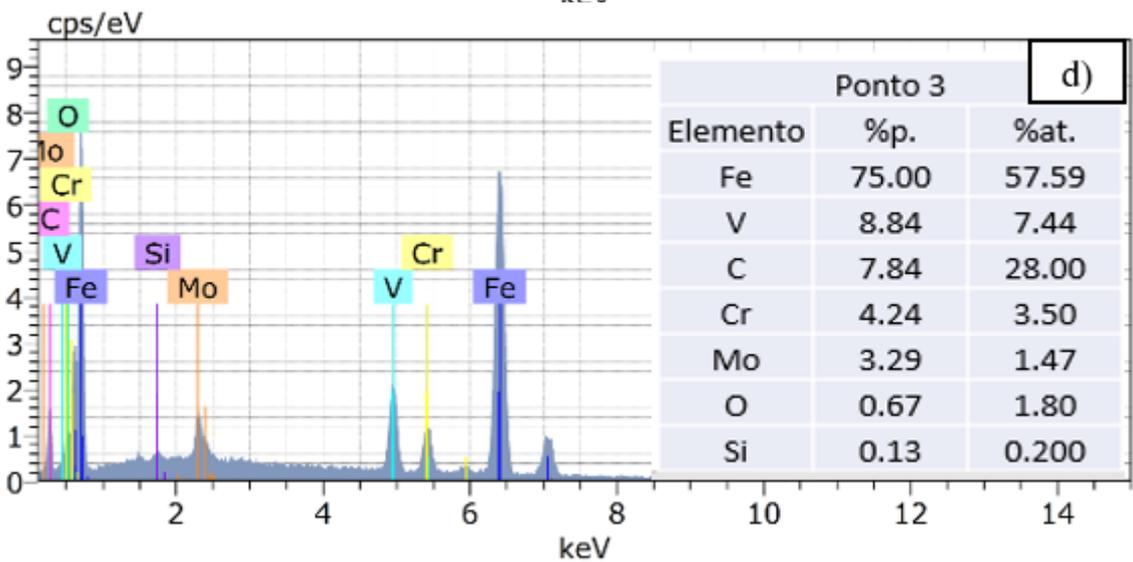
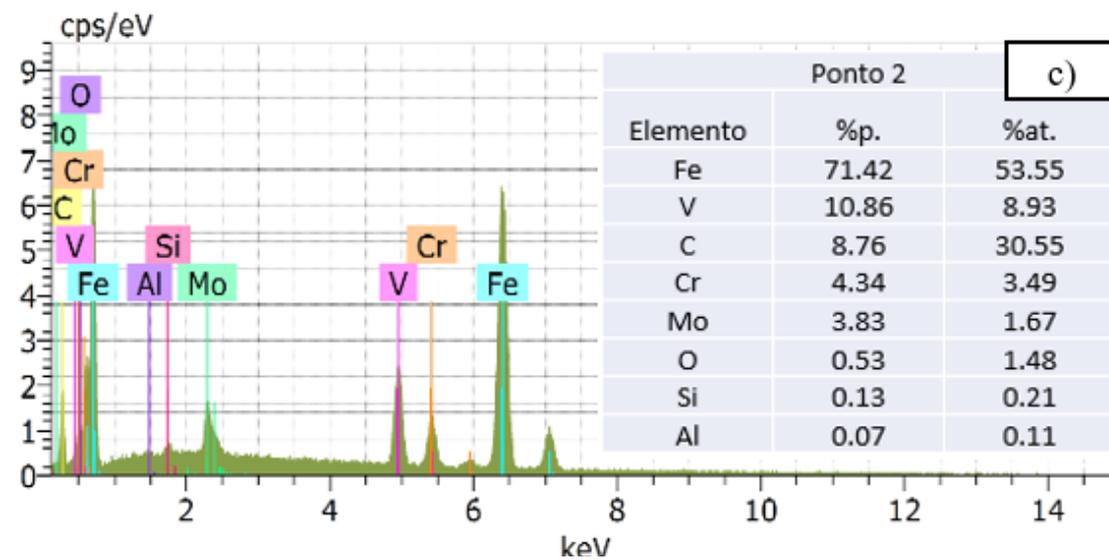
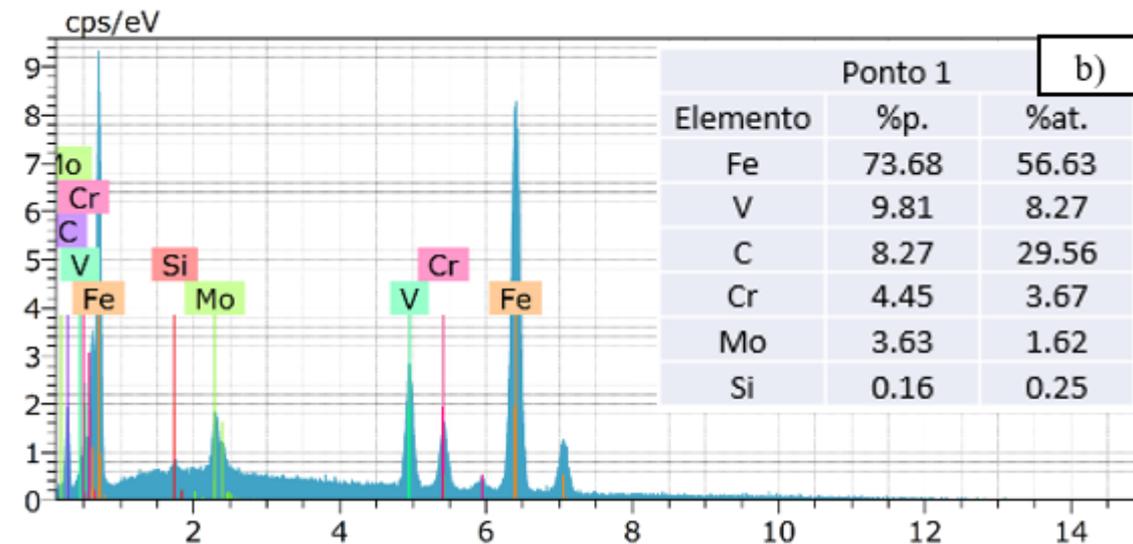
Foi realizada a análise semiquantitativa do aço, a partir do EDS (Espectrometria de energia dispersiva). Escolheu-se 3 pontos aleatórios na microestrutura para análise química, representados na figura, 35.

A figura 35b, representa a análise via energia dispersiva de raios X na matriz do aço. Os elementos com maior porcentagem em peso na composição química equivalem com o resultado da tabela 12, fornecida pela empresa. É possível observar que o Fe é principal elemento, apresentando picos mais elevados. De acordo com os resultados obtidos pelo DRX, essa região corresponde a fase Fe- α .

A figura 34c representa a análise pontual em um carbeto MC. Observa-se que os picos referentes ao Vanádio são os mais intensos depois do Fe. Isso pode ser explicado pela alta concentração de V, no qual se encontra na faixa próxima de 8%p. e neste caso, tem forte tendência de formar carbetos do tipo MC. Outros elementos como Mo e Cr apresentam altos teor de liga depois do Vanádio, no entanto, estão solubilizados na matriz Fe- α . Todos elementos químicos identificados pelo EDS correspondem à composição inicial do aço, exceto o Al e O, que podem ser provenientes do polimento metalográfico onde foi utilizado a solução de alumina (Al_2O_3).

Figura 35 - Análise pontual da amostra no estado CR via energia dispersiva de raios X. (a) Micrografia da amostra via MEV-ERE. Análise química pontual (b) Ponto 1; (c) Ponto 2 e (d) Ponto 3





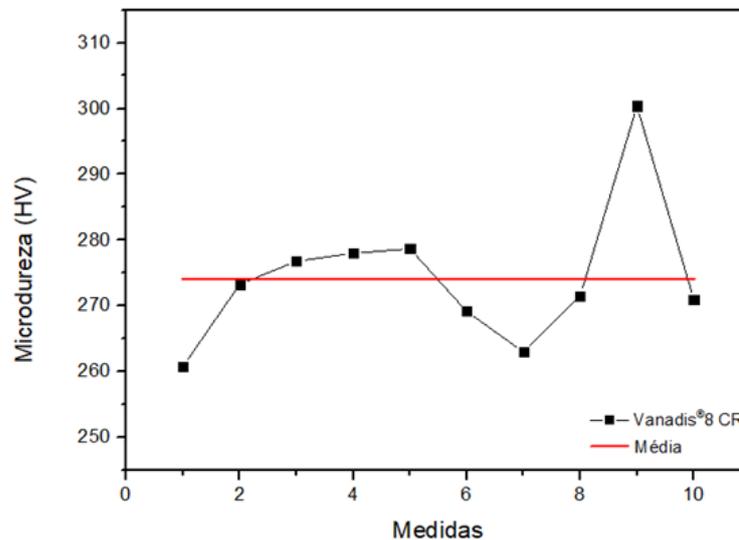
Fonte: Autor.

A maioria dos elementos da composição química medida por EDS, apresentaram uma pequena divergência da informação contida no catálogo da empresa, com exceção ao carbono, este apresentou uma diferença considerável. Este elemento possui um número atômico baixo ($Z=6$), e neste caso, só permite criar a radiação $K\alpha$. Além do fato de ser não metal, ocorre a o efeito da fluorescência, ou seja, devido a proximidade da energia do fóton de carbono com outro metal, pode ter ocasionado um aumento do pico de energia do carbono e a diminuição do pico do elemento mais próximo. (Maliska, 2004)

5.1.3 Ensaio de microdureza Vickers

A dureza especificada do material como recebido, segundo a Uddeholm, é avaliada em um valor máximo de 270 HB, aproximadamente 286 HV no estado como recozido. A dureza foi avaliada utilizando uma carga de 4,9 N com um tempo de espera de 15 segundos. No total, foram realizadas 10 medidas em regiões aleatórias da microestrutura. Os valores encontrados assim como a média, estão plotados na figura 36.

Figura 36 - Microdureza (HV) do material no estado CR (recozido)



Fonte: Autor.

A média encontrada após as análises corresponde a 274,27 HV. Este valor era esperado de acordo com a especificação do material. Observa-se que mesmo o material se apresentando no estado recozido, isto é, com uma matriz ferrítica, o alto valor encontrado se deve pela presença de carbeto do tipo MC dispersos na matriz. Segundo Roberts (1998), a dureza dos

carbetos do tipo MC pode alcançar valores extremamente elevados, próximo de 3000 HV. Entretanto, os carbeto primários exercem a função de inibir o crescimento de grão austenítico, adquirindo uma microestrutura mais refinada, que também impedem a movimentação das discordâncias. Assim sendo, os aços-ferramentas em geral assim como o Vanadis[®]8, são caracterizados por apresentarem altas propriedades mecânicas como resistência mecânica, dureza e desgaste.

5.2 Caracterização dos pós

5.2.1 Estudo prévio da rotação adequada para o início do processo de MAE

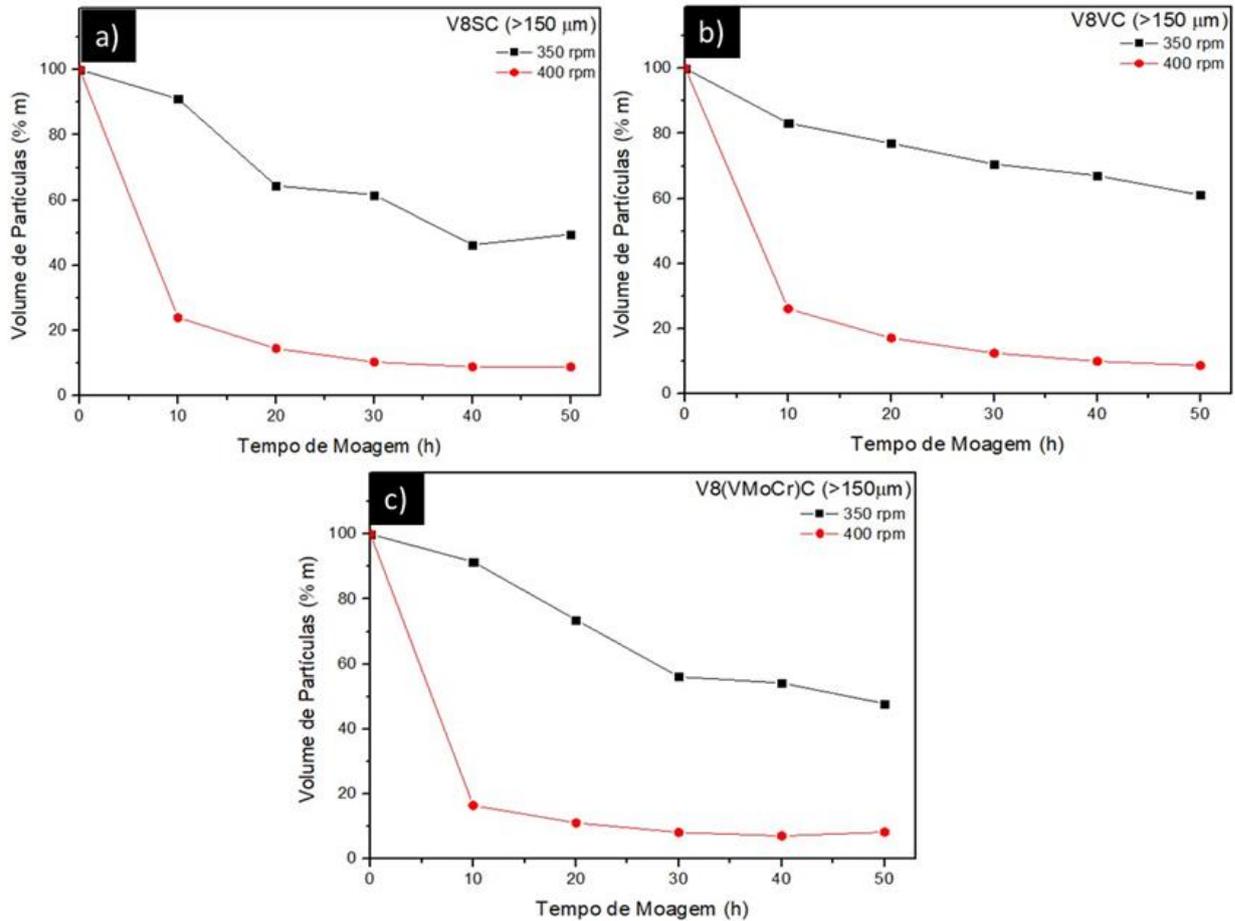
Segundo Zhao & Chang (2013), pós são partículas sólidas com tamanho inferior a 1000 μm . Quando se analisa o tamanho dos pós na MP, tem-se a definição para partículas grosseiras, aquelas que apresentam uma granulometria acima de 150 μm (100 mesh). Portanto, na MP clássica (compactação a frio e sinterização), objetiva-se obter partículas inferiores a 150 μm , pois assim, reduz a possibilidade da existência de uma fração elevada de porosidade e conseqüentemente uma melhor densificação.

Este estudo preliminar, teve como objetivo, avaliar o melhor parâmetro em relação à obtenção de partículas inferiores a 150 μm , referentes ao tempo e velocidade de rotação, da moagem.

Na figura 37 encontra-se os gráficos sobre o estudo preliminar da rotação utilizada em função do tempo da moagem de alta energia. Neste viés, escolheu-se a partir do resultado onde a fração volumétrica corresponde ao menor percentual, ou seja, com perda mínima de material.

Contudo, comparando as rotações para as 3 séries distintas (figuras - 37a, 37b e 37c), a redução de partículas, assim como o percentual encontrado para a rotação de 350 rpm foi extremamente superior aos valores encontrados com a rotação de 400 rpm. Portanto, a rotação definida para o início de processo de moagem foi de 400 rpm.

Figura 37 - Volume de Partículas com granulometria superior a 150 μm em função do tempo de moagem nas rotações de 350 e 400 rpm. a) Série de cavacos sem adição de carbetos; b) Série de cavacos com adição de 5%p. de VC; c) Série de cavacos com adição de 5%p. (VC + Mo_2C + Cr_3C_2)



Fonte: Autor.

Além da observação feita entre as rotações, foi necessário definir o melhor tempo de moagem no total de 50 horas. Todas as séries mostradas na figura 37, apresentam um comportamento semelhante com relação a fração volumétrica em função do tempo de moagem. Observando as curvas de 30 a 50 horas para a rotação de 400 rpm, a redução na fração volumétrica para partículas acima de 150 μm não foi significativa, mesmo apresentando uma pequena redução. Neste caso, o tempo total de moagem foi escolhido com 30 horas de processamento. Consequentemente, houve um ganho de 20 horas de processamento o que agrega ao processo, otimização de tempo além da redução do consumo de energia elétrica.

Segundo Suryanarayana (2001), com o aumento da velocidade de moagem há um aumento significativo da energia cinética no sistema. Com esse aumento, as colisões entre os corpos moedores no interior do jarro de moagem são intensas.

Gheisari et al. (2009), investigaram o efeito da velocidade de moagem nas propriedades mecânicas dos pós da liga Fe-45%Ni. Inicialmente foi calculado a energia cinética e a velocidade de colisão em diversas rotações. Para a rotação de 350 rpm, a velocidade de colisão corresponde a 0,6389 m/s e energia cinética por choque entre os corpos moedores de 1,1431 J. No caso da rotação de 400 rpm, os valores encontrados foram de 0,7302 m/s e 1,4931 J. Portanto, com um aumento de 50 rpm no processo de moagem, há um aumento de 14,30% na velocidade de colisão e 30,61% na energia cinética por choque.

5.2.2 Caracterização microestrutural e granulométrica dos pós – Rotação definida: 400 rpm

Ao longo do processo de moagem de alta energia, as amostras retiradas nos tempos de 10, 20 e 30 horas, foram peneiradas a fim de analisar a fração volumétrica do tamanho médio de partícula, de cada peneira utilizada. Os pós retidos em cada peneira correspondem aos valores obtidos na figura 37.

No entanto, a utilização de peneiras apenas mostra o resultado da fração volumétrica em massa. Para obter resultados mais específicos da granulometria como tamanho médio de partícula e distribuição (modal, bimodal ou trimodal), foi necessário avaliar estes parâmetros no granulômetro a laser e MEV.

Tal análise permite o fornecimento de informações do tamanho médio do particulado além da frequência em que ocorre em cada população (fino, médio e grosso). É importante salientar que quanto maior o número de populações, melhor será a densificação, devido ao melhor empacotamento das partículas durante a compressão.

5.2.2.1 Análise do tamanho de partícula para o Vanadis[®]8 sem adição de carbeto (V8SC)

Para a utilização do equipamento de granulometria a laser, foi necessário peneirar as partículas para tamanho inferiores a 2000 µm, de acordo com o manual de especificação do

equipamento. No entanto, para todas as análises (tempo e composição), não foram encontradas partículas retidas na peneira de abertura como especificado.

A tabela 20, apresenta os valores referentes às distribuições volumétricas em função do tamanho de partículas (D10, D50 e D90) da série V8SC. Para uma compreensão dos valores referentes ao tamanho médio de partícula, e citando o exemplo dos valores obtidos após 30 horas de moagem, a definição de D10, D50 e D90 pode ser explicada como: o valor D10 de 8,77 μm significa que 10% do tamanho das partículas são inferiores a 8,77 μm . Analogamente, os valores de D50 e D90 mostram que 50% e 90% das partículas apresentam tamanho médio inferior a 11,52 μm e 48,38 μm , respectivamente.

Tabela 20 - valores referentes às distribuições volumétricas em função do tamanho de partículas (D10, D50 e D90) da série V8SC via difração a laser

Tempo de moagem (h)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Tamanho médio (μm)
10	11,22	39,77	139,70	60,18
20	9,38	13,02	47,99	24,65
30	8,77	11,52	48,38	22,05

Fonte: Autor.

Comparando o tempo de 10 e 30 horas de moagem, os valores de redução percentual foram: D10: 21,83%; D50: 71,03%; D90: 65,36% e tamanho médio de 63,35%.

Após o cálculo do percentual de redução, é notável a diferença na granulometria das partículas. A figura 38, mostra a distribuição volumétrica em função do tamanho de partícula. Observa-se que o tamanho de partícula em função da distribuição para o tempo de 20 e 30 horas de moagem são praticamente os mesmos.

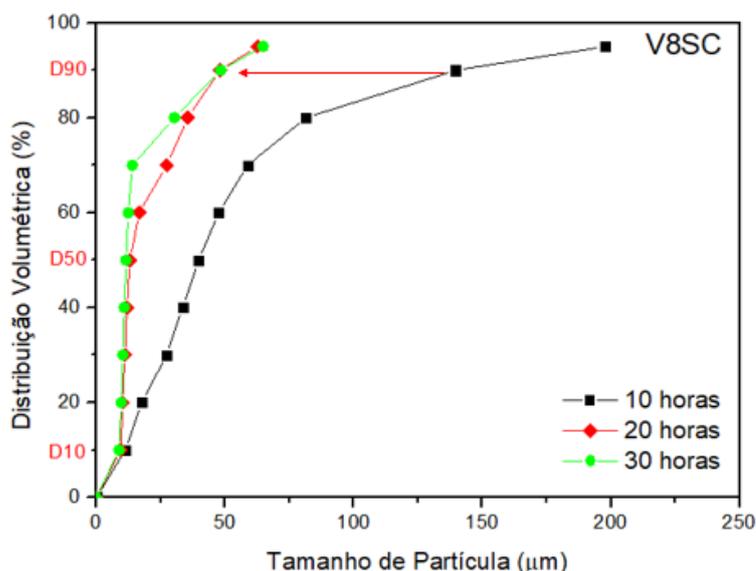
No entanto, a escolha de 30 horas de processamento foi de acordo com o estudo prévio, ou seja, de 20 para 30 horas de moagem, houve uma redução de 4,17% no volume de partículas com granulometria superior a 150 μm , totalizando uma perda de apenas de 10,32%.v de material não utilizado nas etapas posteriores.

Nota-se que os valores das distribuições tiveram uma redução no tamanho de partículas. Porém, os valores de D50 e D90 para os tempos de 20 e 30 horas não houve uma diferença significativa. Este fato pode ser explicado como a estabilização na redução do tamanho de partícula, desta forma, as partículas atingiram uma granulometria baixa que mesmo após um tempo superior de moagem seria improvável de apresentar uma redução.

A cominuição de partículas no processo de MP, para que a escolha do tempo seja ideal, é importante analisar a distribuição D90, onde 90% do volume total de partículas representa tamanho de partículas inferiores a uma granulometria encontrada. Para que o processo seja eficiente, é necessário que este valor seja o mínimo em todos os tempos de moagem.

Neste caso, é evidente a redução de partículas comparando o tempo de 10 horas e de 30 horas. O D90 correspondente ao tempo de 20 e 30 horas tem uma diferença mínima. A figura 38 mostra a distribuição volumétrica de partículas em função da granulometria.

Figura 38 - Distribuição volumétrica em função do tamanho de partícula da série V8SC via difração a laser. Tempo de moagem: 10, 20 e 30 horas



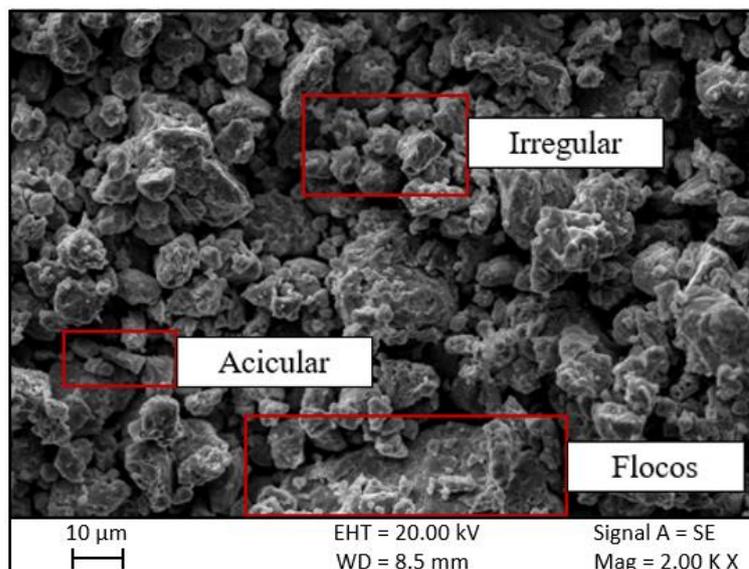
Fonte: Autor.

5.2.2.2 Morfologia e distribuição das partículas V8SC

A partir das análises feitas pelo microscópio eletrônico de varredura no modo ES, foi possível identificar a morfologia das partículas assim como sua distribuição. A figura 39, mostra a imagem das partículas após 10 horas de moagem, observa-se que grande parte do material está em forma de pós com morfologia do tipo irregular e uma pequena fração na forma de flocos (“flake”) e acicular.

A presença de partículas na forma de flocos e acicular evidência que o tempo de 10 horas ainda não foi suficiente para uma redução significativa na granulometria de partículas.

Figura 39 -Morfologia das partículas V8SC (MEV-SE) após 10 h de moagem



Fonte: Autor.

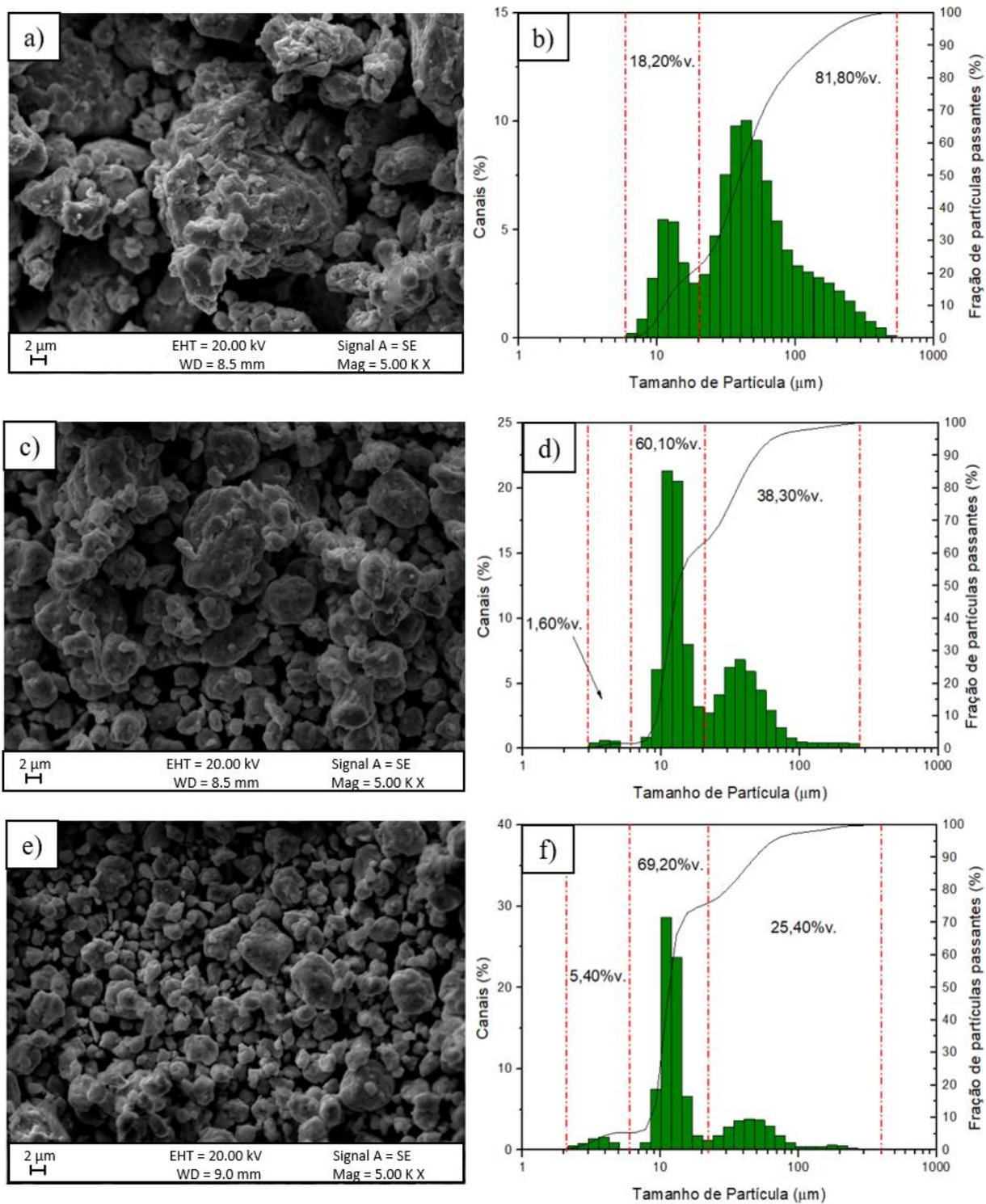
Apresenta-se na figura 40 as distribuições de partículas a partir de análises feitas no microscópio eletrônico e no analisador de partículas a laser para os tempos de 10, 20 e 30 horas.

O resultado da granulometria a laser evidenciou partículas 6,54 µm até 497,80 µm. A figura 40b, mostra o resultado mais detalhado para 10 h de MM, apresentando distribuição bimodal crescente, com a presença de partículas finas de 10,92 µm (representando 18,20% do volume total de partículas) e partículas grossas com dimensões de 46,70 µm (representando 81,80% do volume total de partículas).

Em relação aos tempos de 20 e 30 horas de moagem, as partículas do tipo flocos e aciculares tiveram sua fração reduzida, praticamente ausente enquanto as irregulares foram as predominantes na qual a granulometria foi reduzida gradativamente.

As distribuições referentes aos tempos de 20 e 30 horas de moagem apresentaram distribuição trimodal assimétrica, onde as partículas médias foram as predominantes. Observa-se que houve um decréscimo considerável do volume de partículas grossas. Com isso, houve um aumento no volume de partículas medias além do surgimento de partículas finas. Esse comportamento das distribuições mostra a redução do tamanho médio de partícula com o aumento do tempo de moagem. Em 20 horas de moagem, identificou-se partículas com granulometria de 3,27 a 296,00 µm (figura 50d), com partículas finas de 3,66 µm (1,60% do volume total), partículas médias de 11,15 µm (60,10% do volume total) e partículas grossas de 36,26 µm (representando 38,30% do volume total).

Figura 40 - Micrografias (MEV-ES) e distribuição volumétrica das partículas da série V8SC (difração a laser). (a) e (b) 10 horas; (c) e (d) 20 horas; (e) e (f) 30 horas



Fonte: Autor.

As partículas referentes ao tempo de 30 horas de moagem (figura 40e) e (figura 40f), onde foram utilizadas para os processos subsequentes, apresentaram um aumento volumétrico de partículas finas e médias e conseqüentemente, redução das partículas grossas. A análise granulométrica identificou partículas com granulometria de 1,95 a 352,00 μm . As partículas finas apresentaram tamanho médio de 3,23 μm (5,40% do volume total), partículas médias de 10,85 μm (69,20% do volume total) e partículas grossas de 42,81 μm (25,40% do volume total)

5.2.2.3 Análise do tamanho de partícula para Vanadis[®]8 com adição de carbeto de Vanádio (V8VC)

A série V8VC corresponde à adição de 5%p. de partículas cerâmicas (carbeto de Vanádio – VC) juntos aos cavacos do aço Vanadis[®]8, formando um sistema dúctil-frágil (SURYANARAYANA, 2001), que ao mesmo tempo apresenta elevada resistência ao desgaste, boa ductilidade e tenacidade. (Udholm, 2016).

É possível comprovar este sistema dúctil-frágil, pela grande fração volumétrica da fase Fe- α dos cavacos adicionados, correspondendo o constituinte dúctil enquanto os carbetos adicionados (VC), o constituinte frágil, justificado pela elevada dureza e estabilidade físico-químicas..

A tabela 21, mostra as distribuições D10, D50, D90 além do tamanho médio de partícula. Observa-se que todas as distribuições referentes ao tempo de 10 horas apresentaram partículas com granulometria inferiores a série V8SC (tabela 20) para o mesmo tempo de moagem.

Nos tempos de 20 e 30 horas, a granulometria foi inferior somente nas distribuições D10. As distribuições D50 e D90 apresentaram um aumento (em relação a V8SC), resultando um tamanho médio final superior.

Tabela 21 - valores referentes às distribuições volumétricas em função do tamanho de partículas (D10, D50 e D90) da série V8VC via difração a laser.

Tempo de moagem (h)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Tamanho médio (μm)
10	3,47	11,02	98,89	34,41
20	3,10	13,46	81,11	34,96
30	6,03	35,68	101,70	45,13

Fonte: Autor.

Esse comportamento pode ser melhor compreendido a partir da figura 41. Verifica-se que a distribuição das partículas até 40% são aproximadamente as mesmas com granulometria de 11,47 μm . Todavia, as curvas referentes a 20 e 30 horas com distribuições superiores a 40% deslocaram para direita, indicando um aumento na granulometria das partículas. Esse comportamento pode ser explicado por duas possíveis justificativas: a primeira é o fenômeno de aglomeração, consequência do processo de moagem devido aos mecanismos de soldagem a frio, encruamento, fraturas e re-soldagem (SURYANARAYANA, 2001) e corresponde a uma adesão irreversível de partículas.

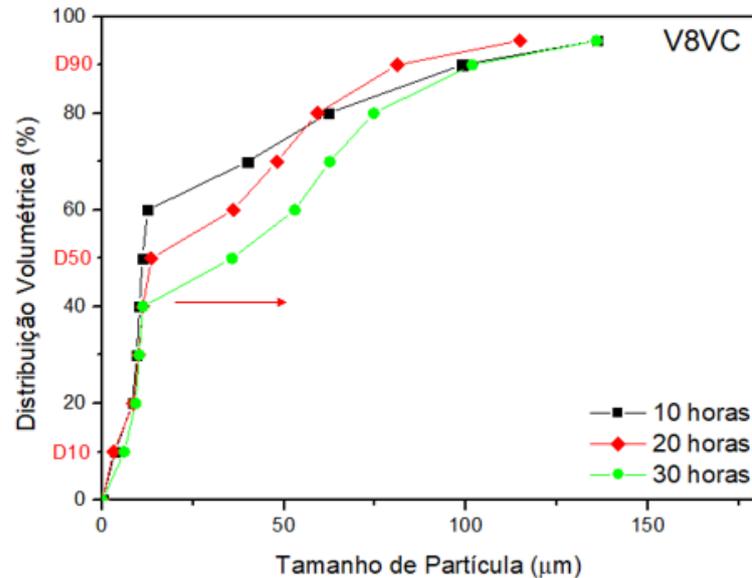
No entanto, com os resultados obtidos com a série V8SC, mostram que não houve ocorrência de aglomeração, portanto a segunda justificativa é a mais provável para explicar tal fato, que corresponde à formação de agregados de partículas. Um agregado é um grupo de partículas ligados entre si por forças fracas. As forças de Wan der Waals tornam-se presentes em partículas de granulometria próximas a 1 μm e as forças de vapor adsorvido em partículas inferiores a 80 μm .

Partículas irregulares interligadas ou forças de capilaridade causadas pela umidade são as possíveis causas para o aparecimento de agregados. Ao contrário dos aglomerados, os agregados são reversíveis por uma ligeira intervenção mecânica. Além deste fato, como as partículas em 10 horas apresentaram tamanho médio reduzido, há um aumento na área superficial e conseqüentemente aumenta a energia de ligação de Wan der Waals (Balaz, 2008; Bailon-Poujol et al., 2011; Fadda et al., 2009).

Contudo, os resultados apresentados na tabela 21 correspondentes às distribuições D50 e D90, podem ser na verdade um agregado de partículas finas. Portanto, adição de carbetos se mostrou eficiente apenas nas primeiras 10 horas de moagem, obtendo uma redução de 69,07%; 72,29% e 29,21% para as distribuições de D10, D50 e D90 respectivamente comparados com a série V8SC.

Os resultados da distribuição de D50 e D90 em referência aos tempos de 20 e 30 horas, podem ser agregados de partículas finas e não somente a presença partículas grossas como mostrado na tabela 21 e figura 41, o que faz a curva deslocar para a direita e conseqüentemente, provocar o aumento do tamanho médio da partícula.

Figura 41 - Distribuição volumétrica em função do tamanho de partícula. Série com adição de carbeto de vanádio (V8VC) via difração a laser. Tempo de moagem: 10, 20 e 30 horas



Fonte: Autor.

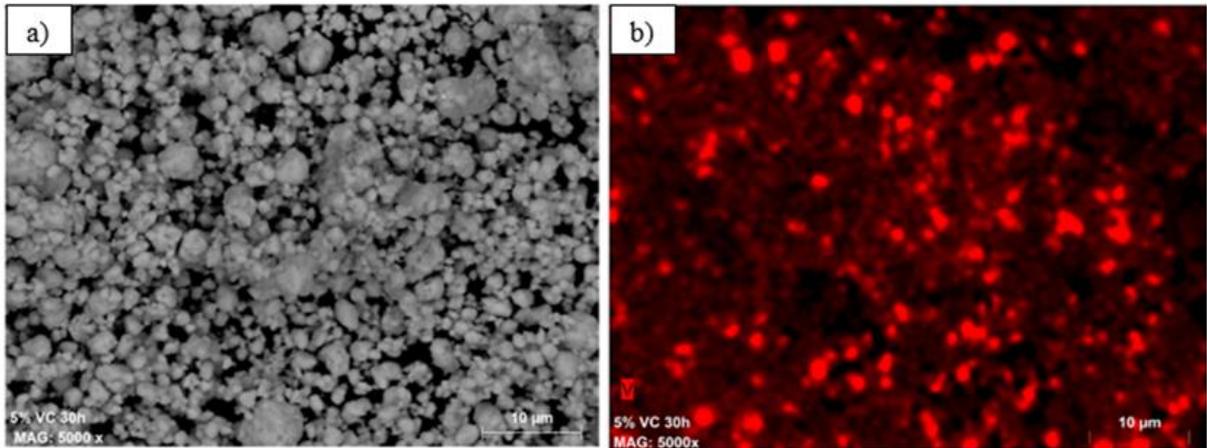
A explicação da eficiência dos carbeto nas primeiras horas de moagem se deve pelo fato das partículas do aço Vanadis[®]8 apresentarem um comportamento dúctil enquanto os carbeto são partículas cerâmicas de elevada dureza.

Como as partículas do aço estão revestidas de carbeto de Vanádio, os impactos gerados entre os corpos de moagem geram uma região de tensões generalizadas na partícula dúctil, causando a fragilidade e formando microtrincas favorecendo a fratura da partícula. (Mendonça et al., 2018).

A figura 42 mostra o mapeamento das partículas do aço Vanadis[®]8 com adição de VC, após 30 horas de moagem obtidas a partir do microscópio eletrônico de varredura utilizando o modo de dispersão de energia. Observa-se que as os carbeto de vanádio estão distribuídos de forma homogênea nas partículas do aço, formando um sistema dúctil-frágil.

Conseqüentemente, essa distribuição favorece uma cominuição das partículas, tornando o processo de moagem mais eficiente, ou seja, uma maior redução na granulometria das partículas em tempos menores de processamento.

Figura 42 - (a) Mapeamento via EDS dos pós do aço Vanadis[®]8 com adição de 5%p. de carbeto de vanádio (V8VC) após 30 horas de moagem. (b) Mapeamento para identificação de partículas de vanádio



Fonte: Autor.

5.2.2.4 Morfologia e distribuição das partículas V8VC

Os resultados revelaram que as partículas do aço com adição de 5%.p de VC apresentaram partículas predominantemente irregulares nos tempos de 10, 20 e 30 horas. Em todos os tempos de processamento, o tipo de morfologia predominante foi a irregular, diferente no caso do aço sem adição de carbetos, onde apresentou uma fração considerável de partículas dos tipos “flake” e aciculares, evidenciados pelo tamanho maior de partícula.

A figura 43 mostra os resultados obtidos após a análise do MEV e da granulometria a laser. Observa-se que a distribuição volumétrica apresentou um comportamento trimodal assimétrica nos três tempos de moagem.

A morfologia das partículas assim como a distribuição volumétrica de partículas para o tempo de processamento de 10 horas de moagem é mostrada nas figuras 43a e 43b, respectivamente. Observa-se a morfologia irregular das partículas e a presença de agregados, com granulometria no intervalo de 1,38 a 296,00 µm.

Foi possível identificar partículas finas de 3,04 µm (14,40% do volume total), partículas médias de 10,19 µm (50,80% do volume total) e grossas de 68,46 µm (representando 34,80% do volume total).

Em 20 horas de moagem, as partículas finas apresentaram tamanho médio de 2,62 µm (14,60% do volume total) enquanto as partículas médias foram de 10,38 µm (38,60% do volume total) e grossas de 55,12 µm (46,80% do volume total). O menor e maior tamanho identificado foram de 0,98 e 248,90 µm, respectivamente.

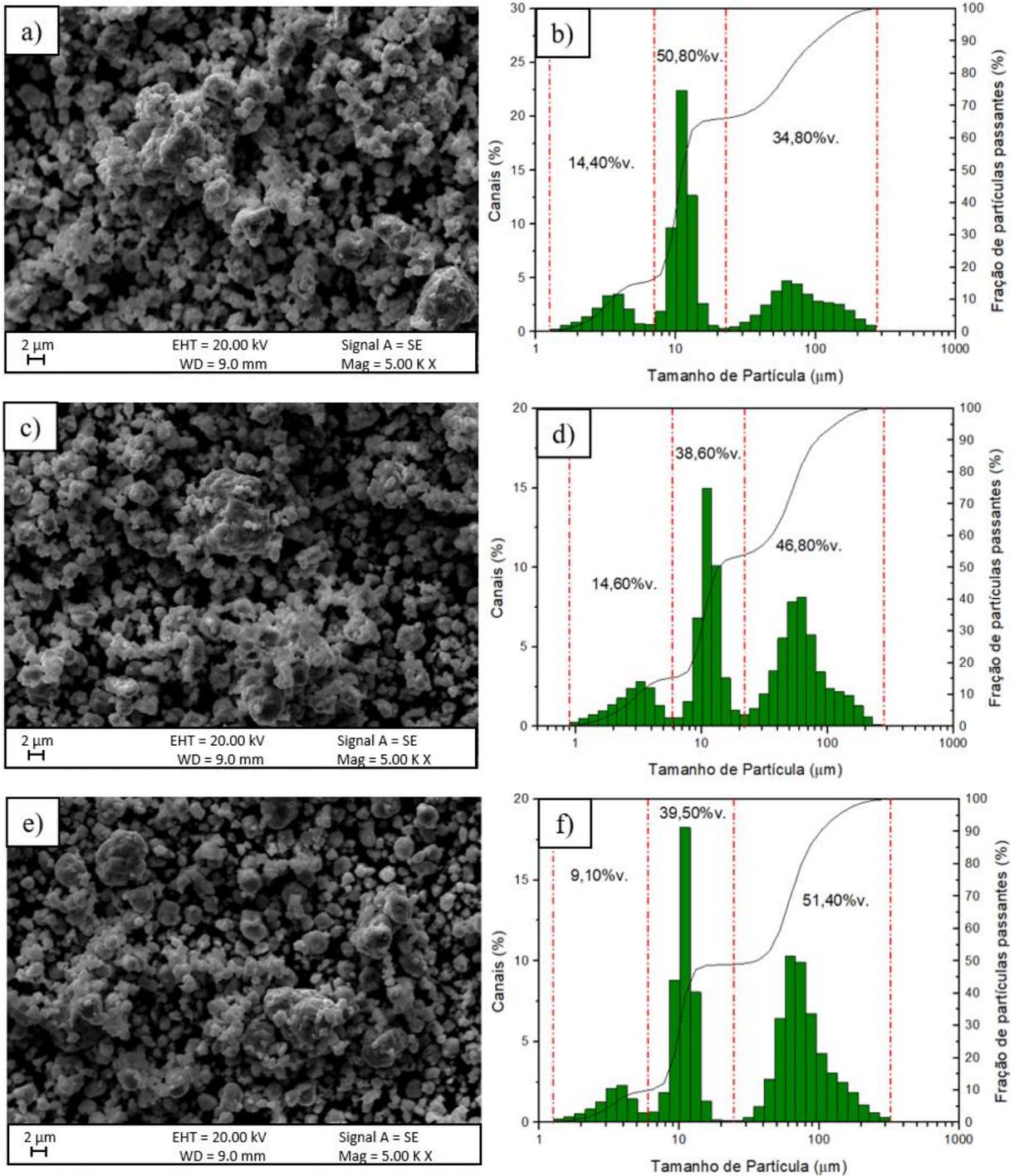
Em 30 horas moagem foi observado partículas finas de 3,07 μm (9,10% do volume total), partículas médias de 9,98 μm (39,50% do volume total) e partículas grossas de 67,16 μm (representando 51,40% do volume total). A granulometria mínima e máxima identificadas foram 1,38 e 296,00 μm , respectivamente.

Ao associar as imagens obtidas pelo MEV, figuras (43a, 43c e 43e) com os histogramas das figuras (43b, 43d e 43f) observa-se a formação de agregados. Com o aumento do tempo de processamento de 10 para 20 horas houve um pequeno aumento na fração de partículas finas (0,20%) e um grande aumento na população correspondente às partículas grossas (12,00%).

Em 30 horas, o aumento na concentração de partículas grossas foi mais pronunciado. Verifica-se que este aumento é consequência da diminuição da fração volumétrica correspondente às partículas finas. Este fato comprova a existência da formação de agregados, na qual as partículas finas apresentam maior atração eletrostática, decorrente à sua área superficial maior.

Analisando o tamanho de partícula, conclui-se que com o aumento do tempo de moagem, surgiram partículas com granulometria inferiores. No entanto, mesmo utilizando um ultrassom de ponta com um líquido dispersante com a finalidade de quebrar as ligações químicas entre elas, não foi possível a total desaglomeração. Assim, os resultados apresentaram um aumento na granulometria das partículas.

Figura 43 - Micrografias (MEV-ES) e distribuição volumétrica das partículas da série V8VC (difração a laser). (a) e (b) 10 horas; (c) e (d) 20 horas; (e) e (f) 30 horas



Fonte: Autor.

5.2.2.5 Análise do tamanho de partícula para o Vanadis[®]8 com adição de carbeto de vanádio (VC), molibdênio (Mo₂C) e de cromo (Cr₃C₂) - V8 (VMoCr)C

Esta série corresponde a mistura de cavacos metálicos do aço Vanadis[®]8 com adição total de 5%p. de carbetos, sendo 2,44%p. de VC, 1,10%p. de Mo₂C e 1,46%p. de Cr₃C₂. Entre as três séries estudadas, esta apresentou os melhores resultados em relação ao tamanho médio das partículas. A tabela 22 representa as distribuições D10, D50 e D90 além do tamanho médio.

Tabela 22 - Valores referentes às distribuições volumétricas em função do tamanho de partículas (D10, D50 e D90) da série V8(VMoCr)C via difração a laser.

Tempo de moagem (h)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Tamanho médio (µm)
10	8,66	23,84	69,74	34,59
20	2,84	10,02	47,32	17,35
30	2,37	9,61	12,44	11,48

Fonte: Autor.

As distribuições das partículas assim como o tamanho médio em todos os tempos de moagem apresentaram granulometria inferior comparado com a série V8SC. Esses resultados já eram esperados, uma vez que, somente com adição de VC já houve um aumento na eficiência da redução de partículas. Comparando os resultados com a série V8VC, os resultados foram superiores apenas nas primeiras 10 horas de moagem. Logo, nos tempos de 20 e 30 horas de moagem, os resultados apresentaram granulometria inferior.

No tempo de 30 horas, onde as partículas foram utilizadas para os processos posteriores (compactação e sinterização), as partículas apresentaram uma granulometria inferior quando comparado com as séries V8SC e V8VC. A tabela 23 representa a diferença percentual (inferior) da granulometria de V8(VMoCr)C comparado com as outras duas séries em pesquisa, para o tempo de 30 horas.

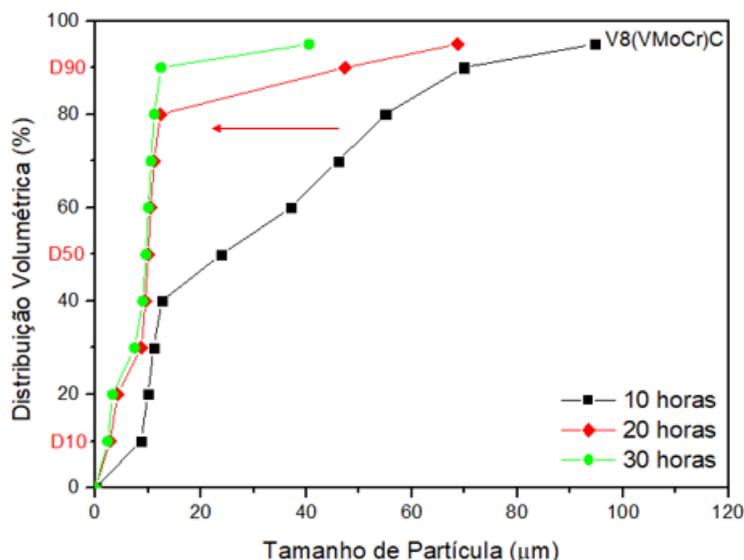
Tabela 23 - Diferença percentual da granulometria das séries V8SC e V8VC comparados com a melhor série - V8(VMoCr)C após 30 horas de moagem

Série	D10 (%)	D50 (%)	D90 (%)	Tamanho médio (%)
V8SC	72,96	16,58	74,29	47,94
V8VC	60,68	73,07	87,77	74,56

Fonte: Autor.

A figura 44 mostra a distribuição volumétrica das partículas de V8 (VMoCr)C relacionadas aos tempos de 10, 20 e 30 horas de moagem. Observa-se que o deslocamento das curvas está direcionado para a região de menor tamanho de partícula, de acordo com o aumento do tempo de moagem. Os tamanhos de partícula obtidos nos tempos de 20 e 30 horas foram aproximadamente os mesmos para as distribuições até 80%. Acima desse valor (90 e 95%) houve uma redução considerável na granulometria.

Figura 44 - Distribuição volumétrica em função do tamanho de partícula da série V8(VMoCr)C com adição de carbetos de vanádio (VC), cromo (Cr_3C_2) e molibdênio (Mo_2C) via difração laser. Tempo de moagem: 10, 20 e 30 horas



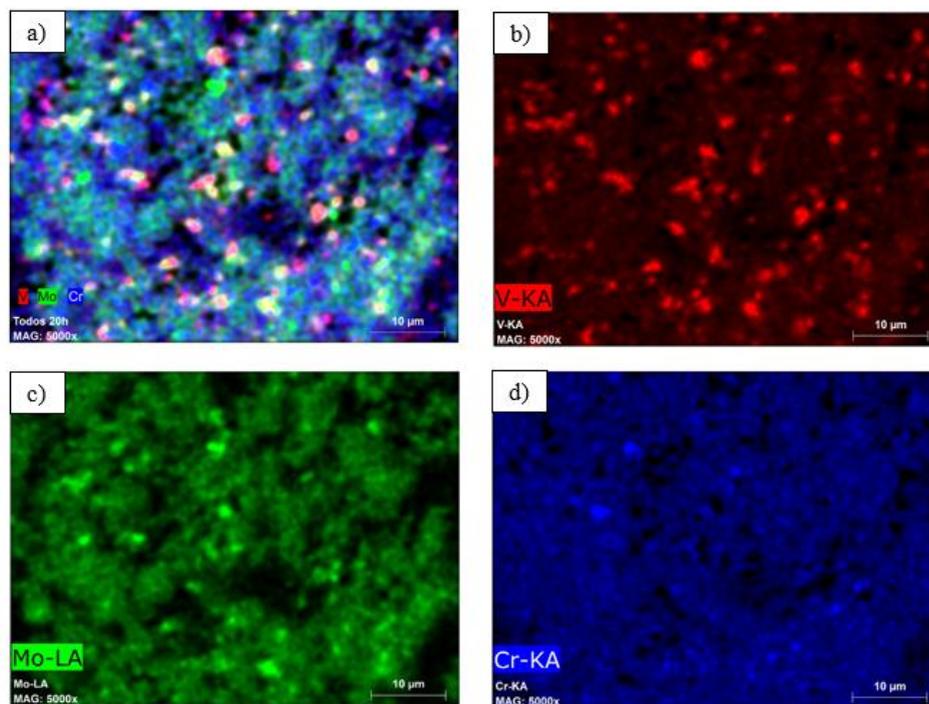
Fonte: Autor.

Com os resultados obtidos no gráfico assim como na tabela 22, não houve formação de agregados como evidenciado na série V8VC. As possíveis justificativas se devem a granulometria superior e a umidade presente nos carbetos do tipo VC além da distribuição dos três carbetos adicionados sendo distribuídos de forma mais homogênea. Uma vez que esta série é composta pela adição das misturas dos carbetos de vanádio, molibdênio e cromo, a concentração de VC é menor em relação a série V8VC (5%p. VC). Conseqüentemente, as possíveis causas da formação de agregado causada pela adição deste carbeta são reduzidas.

A figura 45a representa uma análise via espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das partículas do aço Vanadis[®]8 com adição de carbetos de vanádio, molibdênio e cromo, após 30 horas de moagem. Observa-se a coloração diferente em toda área analisada. Os carbetos foram identificados através do mapeamento via energia dispersiva. Os pontos correspondentes de tonalidade vermelha representam o carbeto de vanádio enquanto os pontos verdes são representados pelo carbeto de molibdênio e o azul pelo carbeto de cromo. A tonalidade dos carbetos são representadas pelas figuras (45b, 45c e 45d).

Constata-se uma distribuição homogênea dos carbetos onde o de vanádio representa a maior fração volumétrica, justificando pelo fato de ser o carbeto com maior percentual adicionado. A distribuição no meio de moagem e granulometria justificam os melhores resultados obtidos após 30 horas de moagem, ou seja, a menor granulometria obtida entre as três séries estudadas.

Figura 45 - (a) Mapeamento via EDS dos pós do aço Vanadis[®]8 com adição de 5%p. de carbetos de vanádio (VC), cromo (Cr₃C₂) e molibdênio (Mo₂C) após 30 horas de moagem. Mapeamento para identificação de partículas: (b) vanádio; (c) molibdênio; (d) cromo.



Fonte: Autor

5.2.2.6 Morfologia e distribuição das partículas V8 (VMoCr)C

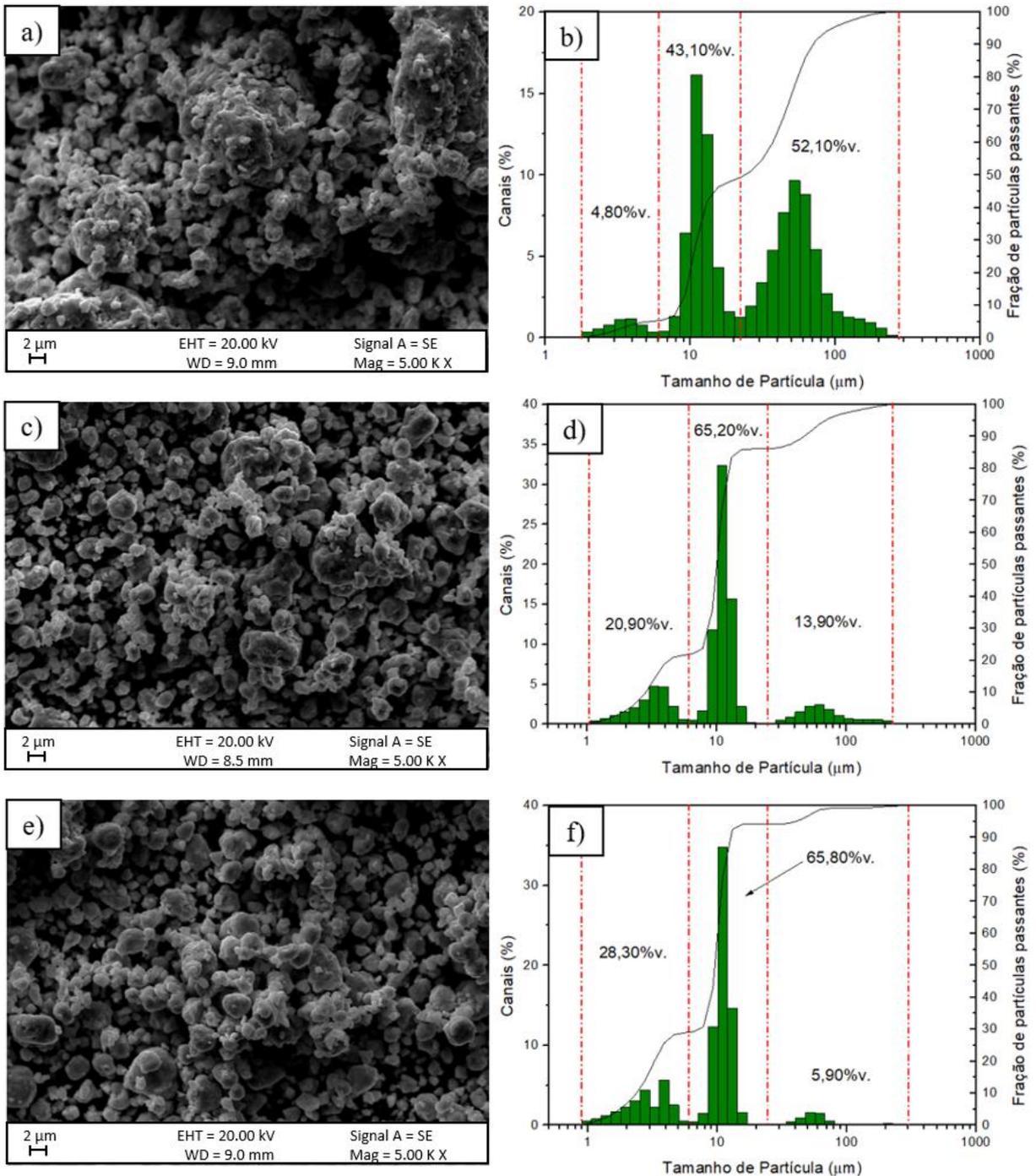
A figura 46 representa a morfologia das partículas bem como as distribuições após 10, 20 e 30 horas de moagem. Nas primeiras 10 horas de moagem, a morfologia predominante é a irregular, porém com uma grande heterogeneidade em relação a granulometria. Observa-se a formação de agregados das partículas de granulometria inferiores nas superfícies das partículas maiores. Nos tempos de 20 e 30 horas de moagem, a morfologia predominante também foi irregular, mas com granulometria reduzida gradativamente.

As distribuições nos três tempos de moagem apresentaram um comportamento trimodal assimétrica. Nas primeiras 10 horas de moagem, foi possível identificar partículas com granulometria entre 1,94 a 248,90 μm . Constata-se a presença de partículas finas de 3,06 μm (4,80% do volume total), partículas médias de 10,65 μm (43,10% do volume total) e grossas de 49,37 μm (52,10% do volume total).

Em 20 horas de moagem observa-se uma redução acentuada na fração de partículas grossas de 52,10% para 13,90%. Em razão deste fato, a fração volumétrica de partículas médias aumentou para 65,20%, com tamanho médio de 10,20 μm bem como as partículas finas, apresentando um aumento de 16,10% do volume total, com tamanho médio de 3,06 μm . É evidente que o aumento em 10 horas de moagem foi eficiente na redução do tamanho de partícula. Além da redução percentual de partículas grossas, a granulometria mínima e máxima também reduziu. O menor tamanho de partícula identificado foi de 0,82 μm enquanto a maior foi de 209,30 μm .

Os resultados obtidos após 30 horas de moagem foram ainda mais satisfatórios. Ao comparar com os resultados obtidos em 20 horas de moagem, a fração volumétrica de partículas grossas reduziu 8,00%, apresentando partículas com tamanho médio de 51,76 μm . A fração volumétrica de partículas médias aproximadamente foi a mesma, apresentando um aumento de apenas 0,60%. A granulometria destas partículas apresenta tamanho médio de 10,13 μm . Por último, a fração volumétrica das partículas finas aumentou 7,40%, com partículas de tamanho médio de 2,78 μm . O menor tamanho de partícula identificado foi de 0,97 μm enquanto o maior foi de 296,00 μm .

Figura 46 - Micrografias (MEV-ES) e distribuição volumétrica das partículas da série V8(VMoCr)C. (a) e (b) 10 horas; (c) e (d) 20 horas; (e) e (f) 30 horas via difração a laser.



Fonte: Autor.

5.3 Análise dos pós selecionados para compactação

Após o processo de MAE por 30 horas, os pós foram selecionados para a etapa de compactação. A eficiência do processo de MAE está diretamente relacionada com o menor

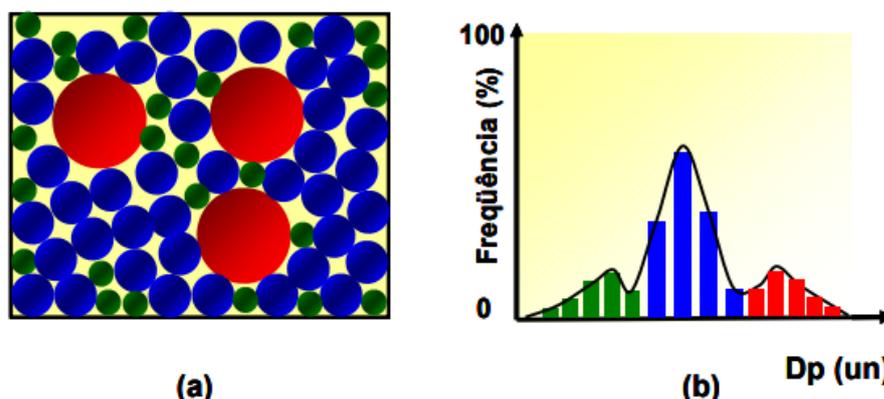
tamanho médio de partícula, bem como as distribuições das gaussianas. Dessa forma, a série V8(VMoCr)C apresentou a melhor redução do tamanho de partícula. E a série V8SC apresentou menor tamanho médio de partícula, comparado a série V8VC. Porém, como discutido anteriormente, os resultados de granulometria a laser da série V8VC não podem ser considerados como menos eficientes que a série V8SC, uma vez que, após as análises em 10, 20 e 30 horas, comprova que houve a formação de agregados e isso pode ser comprovado pelo tempo de 10 horas de moagem, onde a série V8VC demonstrou ser a mais eficiente.

Portanto, os novos compósitos de matriz metálica, V8VC e V8(VMoCr)C, se mostraram mais eficientes no processo de cominuição, sendo comprovados pela formação de um sistema dúctil-frágil, onde os carbeto adicionados representam partículas frágeis, devido sua elevada dureza e matriz correspondendo a matéria-prima dúctil do sistema.

No entanto, apesar de encontrar a melhor série de moagem, quando se trata de distribuição granulométrica, todas as três séries foram satisfatórias, em razão da distribuição trimodal das partículas. Segundo Funk e Dinger, 1997, as distribuições trimodais favorecem o “empacotamento” destas partículas, onde é possível a redução de porosidade devido ao preenchimento dos espaços pelas partículas mais finas. Como resultado, a redução da porosidade beneficia o processo de difusão e com isso, é possível obter um material com maior densificação. Deste modo, as propriedades mecânicas e estruturais são otimizadas.

A figura 47 mostra o empacotamento de partículas com distribuição trimodal. Neste caso genérico as partículas apresentam morfologia esférica. Nesta pesquisa a morfologia predominante foi a irregular, razão a mais que favorece o empacotamento. (Mendes, 2008)

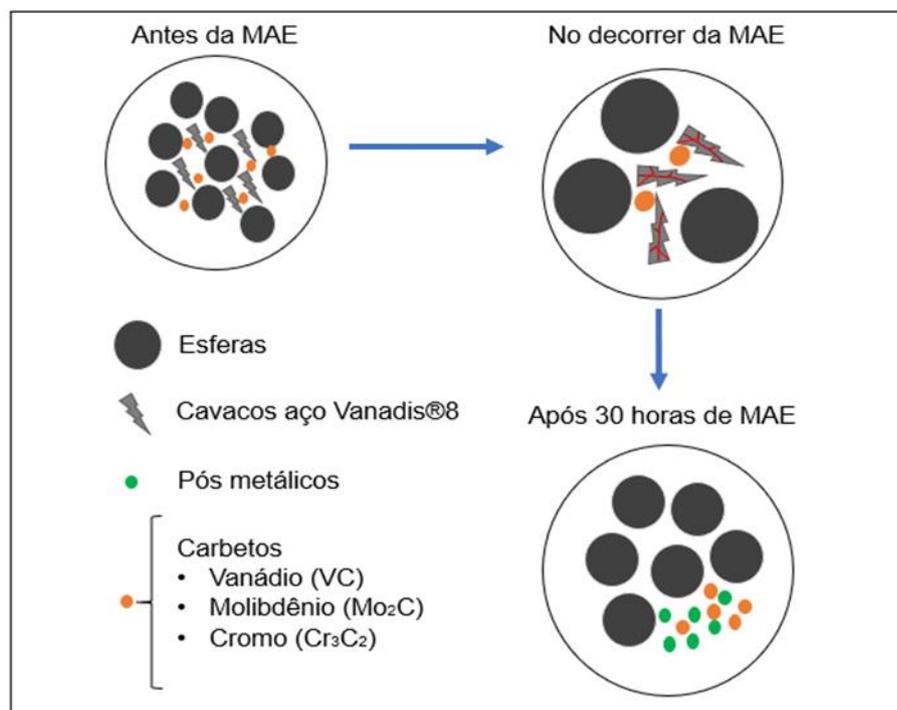
Figura 47 - Distribuição trimodal simétrica. (a) representação genérica da estrutura do particulado. (b) representação estatística



Fonte: Mendes, 2008

Os carbeto distribuídos no sistema circundam os cavacos metálicos. Quando a MAE é iniciada, ocorrem choques entre as esferas e as partículas metálicas. Os cavacos metálicos que contém carbeto, são fragmentados de forma mais intensa. Esse fato é explicado pelas tensões generalizadas nas partículas dúcteis e posteriormente, ocasionando a formação de microtrincas, em razão da elevada dureza das partículas cerâmicas (carbeto). Portanto, os carbeto têm uma função importante na cominuição das partículas, principalmente nas primeiras horas de moagem. (MENDONÇA; 2018)

Figura 48 - Representação esquemática do mecanismo de moagem dos cavacos do aço Vanadis®8 com adição de carbeto. Sistema dúctil-frágil



Fonte: Adaptado de Mendonça, 2018.

Apesar das séries de cavacos com adição de carbeto apresentarem uma redução do particulado mais eficaz, todas as três evidenciaram um tamanho de partícula e uma distribuição granulométrica adequadas para a compactação. Chang et al. (2011), sintetizaram um novo composto metálico com pós do aço Vanadis®4 com adição de partículas cerâmicas de TiC. Segundo eles, os pós do aço disponibilizado pela empresa apresentavam uma granulometria na faixa de 7 a 110 µm. Esse intervalo é apropriado para obter componentes com excelentes propriedades mecânicas, justificados pela alta densificação, que é consequência da redução do percentual de poros.

Para uma melhor compreensão da granulometria média utilizada em outras pesquisas, a tabela 24 mostra o tamanho médio de partícula e os meios de obtenção dos pós. Observa-se que os pós obtidos por MAE estão dentro do intervalo estabelecido por Chang et al., 2011 e até mesmo inferiores com os pós utilizados por outros autores, nas quais são obtidos por atomização e apresentam alta qualidade para as respectivas aplicações.

Tabela 24 - Comparação do tamanho médio de partícula, processo de obtenção de pós e morfologia obtidos neste trabalho com outras pesquisas

Material	Obtenção dos pós	Tempo de moagem (h)	Tamanho médio de partícula (μm)	Morfologia	Fonte
V8SC	MAE	30	22,05	Irregular	Autor
V8VC	MAE	30	45,13	Irregular	Autor
V8 (VMoCr)C	MAE	30	11,48	Irregular	Autor
Vanadis [®] 4	Atomização	-	60,00	Esférica	TORNBENG C.; FOLZER A.; 2002
Vanadis [®] 4	Atomização	-	50,00	Esférica	CHANG, S.H. et al., 2019
Vanadis [®] 4	Atomização	-	30,00	Esférica	CHANG, S.H. et al., 2019
Vanadis [®] 4	Atomização	-	38,00	Esférica	HUANG, K.T. et al., 2017

Fonte: Autor.

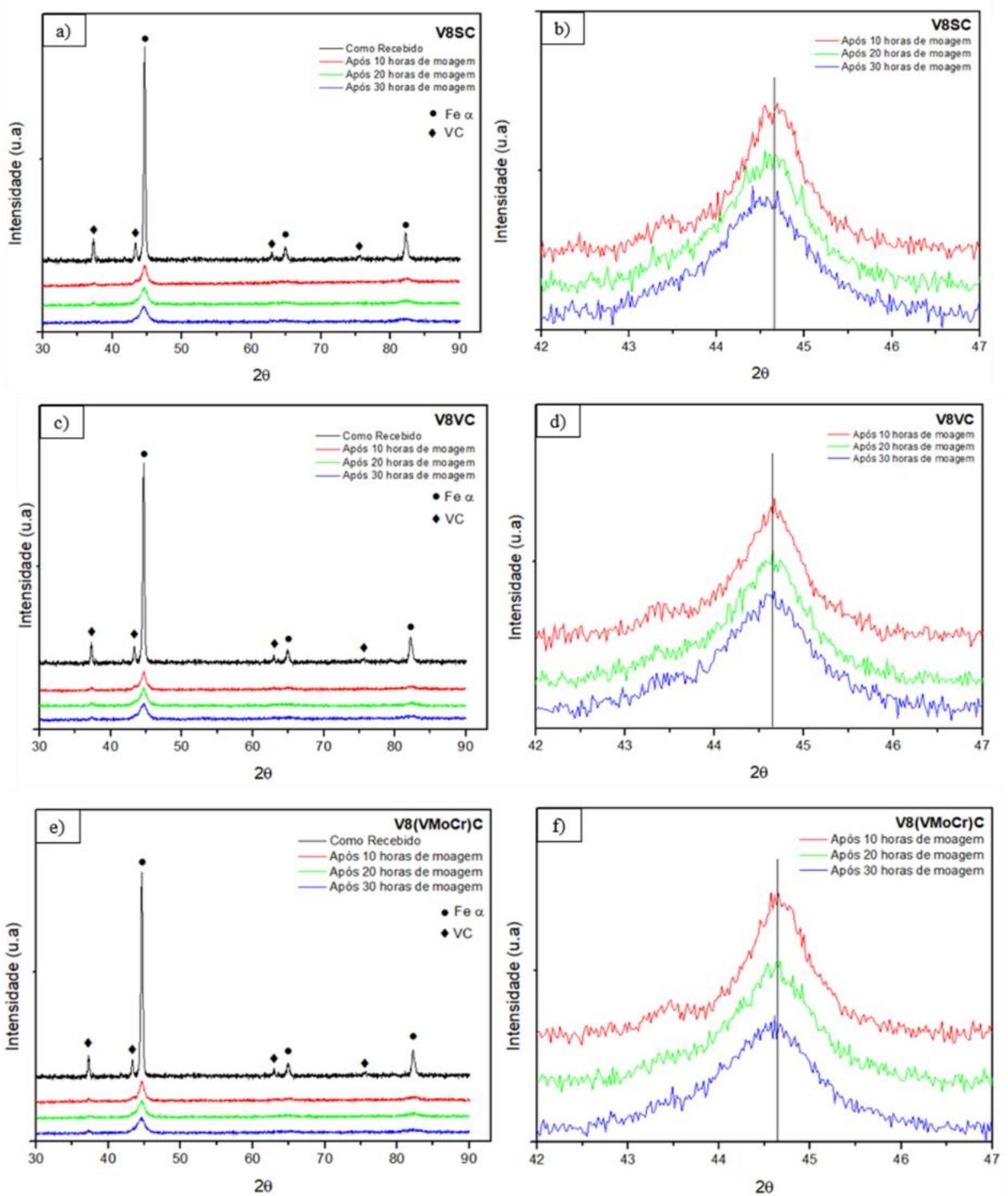
5.4 Difratogramas de raios X após MAE e tamanho de cristalito

Baseado nos resultados obtidos pela técnica de DRX, identificou-se as fases presentes no material. Na figura 32, foi possível identificar os picos das fases contidas no aço Vanadis[®]8 na condição como recebida (recozido). Como esperado, foram encontradas duas fases: uma matriz ferrítica (Fe- α) e carbeto de Vanádio. Os carbeto de Vanádio correspondem ao carbeto do tipo MC, equivalente a estrutura cristalina cúbica de face centrada.

A figura 49, mostra os difratogramas das amostras de 10, 20 e 30 horas de moagem, pertencentes às séries V8SC, V8VC e V8 (VMoCr)C. Considerando os picos mais intensos de

Fe- α ($44,7^\circ$ e $82,2^\circ$) e de VC ($37,3^\circ$), observa-se que nas primeiras 10 horas de moagem houve um alargamento dos picos além da diminuição da intensidade.

Figura 49 - Difratomogramas de raios X após 10, 20 e 30 horas de MAE. (a) e (b) V8SC; (c) e (d) V8VC; (e) e (f) V8(VMoCr)C

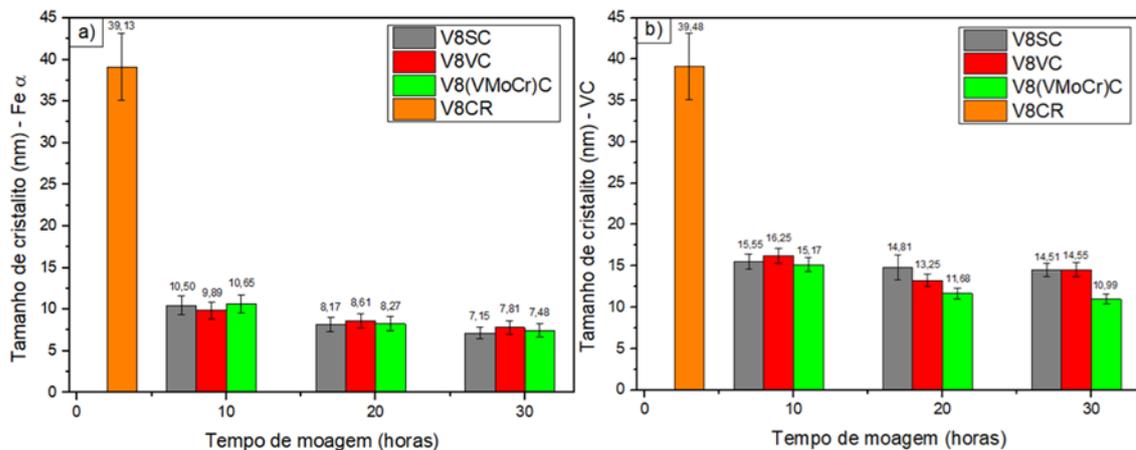


Fonte: Autor

Com o aumento do tempo de moagem, essas mudanças são mais pronunciadas. Com relação aos picos de menor intensidade, é evidente o desaparecimento ainda no início do processo de MAE. Essa modificação na característica dos picos está ligada a tendência do fenômeno de amorfização, ou seja, no processo de MAE ocorre a deformação plástica severa não uniforme da rede cristalina (microtensão), resultando no refinamento do grão, falhas de empilhamento, defeitos cristalinos, redução do tamanho de partícula e do tamanho de cristalito (Dias et al., 2017; Fernandes et al., 2019).

As imagens da figura (49b, 49d e 49f), correspondem à ampliação das imagens 49a, 49c e 49e respectivamente, do pico mais intenso que está no intervalo entre 42 a 47°. Comparando os picos nota-se que houve uma maior diminuição da intensidade referentes a 30 horas de moagem. A figura 50, mostra os gráficos de tamanho de cristalito^(*) onde observa-se de forma mais clara, a tendência de amorfização do reticulado cristalino e /ou formação de uma estrutura nanocristalina.

Figura 50 - Tamanho médio de cristalito. a) Fe- α ; b) VC



Fonte: Autor

A figura 50 representa o tamanho médio de cristalito das fases Fe- α e VC nos tempos de 10, 20 e 30 horas de moagem. De acordo com os resultados apresentados nos gráficos, a redução do tamanho de cristalito era esperada com a evolução do tempo de moagem. Segundo Pinto, 2008 a redução do tamanho de cristalito está relacionada com o aumento percentual de microdeformação, uma vez que os pós foram deformados em razão aos repetitivos impactos provocados pelo processo de MAE.

(*) Repetição uniforme da célula unitária define o cristal. Se este for bem pequeno, normalmente é chamado de cristalito (Pinto, 2008).

Os resultados estão coerentes com àqueles obtidos por Fernandes et al., 2019, onde foi realizado um estudo da obtenção de pós nanométricos da liga WC-12%p. AISI 304 e foi analisado o tamanho de cristalito conforme o tempo de moagem, relação massa/esfera e rotação do moinho.

Um fato que deve ser considerado na figura 50 é a redução gradativa do tamanho de cristalito da fase Fe- α com tempo de moagem. Porém, a fase VC da série V8VC apresentou um aumento no tamanho de cristalito comparando os tempos de 20 e 30 horas. Este aumento pode estar relacionado a baixa intensidade desta fase, que após o processo de moagem, praticamente desapareceram devido ao refinamento da estrutura cristalina, levando a redução do limite de detecção destas fases. Como consequência, os resultados após o refinamento podem apresentar erros de medida.

Concluindo, o tamanho médio de cristalito da fase Fe- α foi inferior em todas horas de moagem quando comparados com a fase VC. Uma justificativa para isso é a elevada dureza da fase VC, o que dificulta o processo de microdeformação do reticulado cristalino.

5.5 Tratamentos térmicos

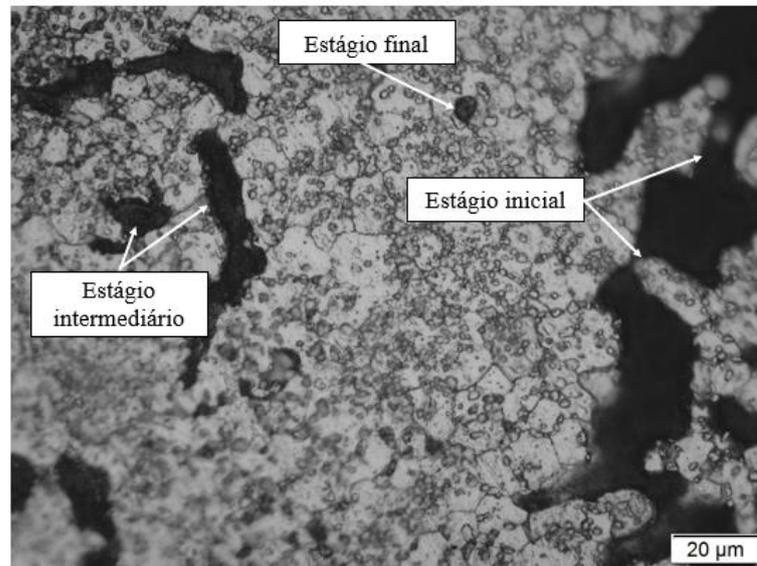
5.5.2 Sinterização

5.5.3 Caracterização das amostras (densidade / porosidade)

A densidade das amostras obtidas na compactação uniaxial e após o tratamento térmico de sinterização, foram avaliadas com o intuito de verificar a densificação após o TT. Os resultados foram baseados em cálculos feitos após medidas nas dimensões e da massa dos CP's, representado pela (equação 4).

A figura 51 representa a micrografia de uma amostra da série V8VC. É possível observar os três estágios durante a sinterização no estado sólido. O estágio inicial corresponde ao início do contato entre as partículas e empescoçamento, isto é, início do processo de difusão no estado sólido. O estágio intermediário corresponde a continuação do processo de difusão, caracterizado pelo alargamento do “pescoço” e não se distingue das partículas individuais. Por último, o estágio final corresponde ao arredondamento dos poros restantes. Nesta etapa, o material apresenta valores altos de densificação. (German, 2005)

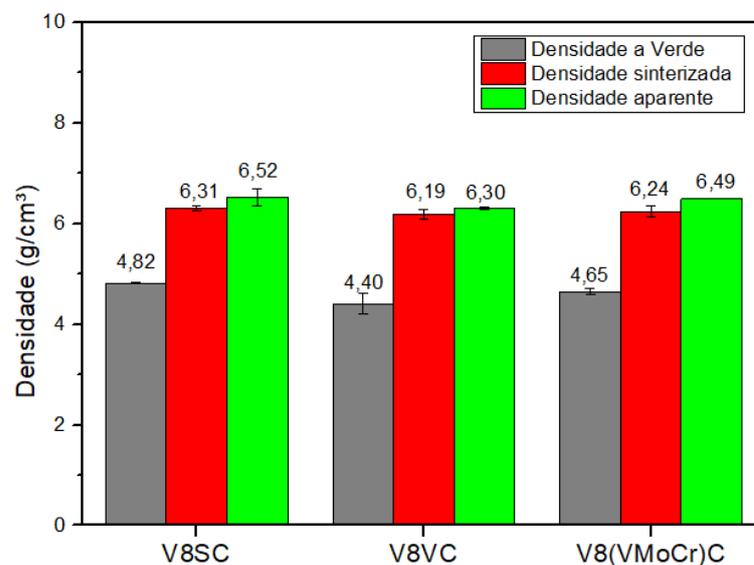
Figura 51 - Representação esquemática dos estágios de sinterização. Micrografia da amostra V8VC sinterizada via MO.



Fonte: Autor

A figura 52 mostra os valores médios das densidades a verde, sinterizada e aparente das amostras V8SC, V8VC e V8(VMoCr)C. Observa-se que os valores referentes a densidade a verde não apresentaram grande variação devido aos mesmos parâmetros aplicados (carga, tempo e repetições).

Figura 52 - Comparação entre as densidades: a verde, sinterizada e aparente das amostras V8SC, V8VC e V8(VMoCr)C



Fonte: Autor.

Apesar dos valores encontrados na densidade a verde das amostras serem próximos, a série V8SC foi a que apresentou melhor densificação. Conseqüentemente, a densidade das amostras sinterizadas e aparente também foram maiores. Os possíveis motivos para esta pequena vantagem na densidade da série V8SC se dá pela distribuição granulométrica de partículas (finas / médias / grandes) além de apresentarem granulometria reduzida.

Como consequência, a área superficial destas partículas é maior, o que facilita o processo de difusão atômica. A ausência de partículas cerâmicas também é uma justificativa. Segundo Huang et al., 2018, dependendo da fração adicionada de partículas cerâmicas, é necessário um aumento de temperatura para obter uma melhor densificação dos sinterizados devido ao aumento de energia de difusão entre as partículas. Nestes casos, os carbeto adicionados atuam como barreiras no processo de difusão atômica.

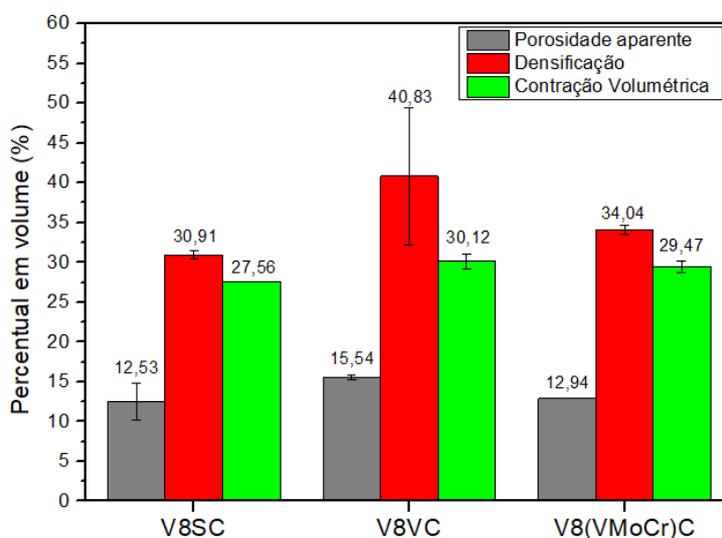
Chang et al., 2019, analisaram a influência da adição de partículas de Mo_2C no aço Vanadis[®]4 em diferentes proporções. Concluíram que, com o aumento de temperatura de sinterização além do teor de Mo_2C (1% para 5%p.) é possível obter maior densificação. A justificativa para tal afirmação se dá pela reação entre o Mo_2C e o V contido na matriz, uma vez que, a energia livre do Mo_2C é maior que o VC. Dessa forma, ao contrário de Huang et al., 2018, a sinterização em temperaturas inferiores é possível de obter um material mais densificado quando comparado com àqueles sem adição de partículas cerâmicas. As propriedades físicas e químicas das partículas cerâmicas são primordiais para o controle do processo de difusão no estado sólido.

Como não houve variação no teor de carbetos adicionados, as justificativas citadas acima são algumas hipóteses para auxiliar na análise das amostras sinterizadas deste trabalho. Como observado nas amostras compactas a verde, a densidade das sinterizadas também apresentaram pequena variação entre elas. No entanto, ao comparar com o material como recebido, todas as séries apresentaram valores inferiores ao material CR, na qual o valor da densidade corresponde a $7,46 \text{ g/cm}^3$ (Uddeholm, 2016). Embora o aço Vanadis[®]8 ser obtido por MP, o processo produtivo possibilita a fabricação de um produto com alta densificação, decorrente aos processos de prensagem isostática a quente, onde é possível alcançar densidades próximas a 98% além do processo de forjamento ou laminação à quente que reduz o número de defeitos, especificamente os poros.

A figura 53, representa a fração volumétrica de poros, densificação (percentual em relação ao material CR) e contração volumétrica. Comparando os valores da porosidade aparente em relação à densidade aparente da figura 52, apresenta uma relação esperada, uma

vez que, essas grandezas são inversamente proporcionais. Quanto menor a densidade a verde e/ou sinterizada, espera-se que a fração de porosidade aparente seja maior. Assim, os valores de densidade após sinterização e da porosidade aparente foram respectivamente: 6,31 g/cm³ e 12,53% para V8SC; 6,19 g/cm³ e 15,54% para V8VC e 6,24 g/cm³ e 12,94% para V8(VMoCr)C.

Figura 53 - Relação entre porosidade aparente, densificação e contração volumétrica das séries V8SC, V8VC e V8(VMoCr)C

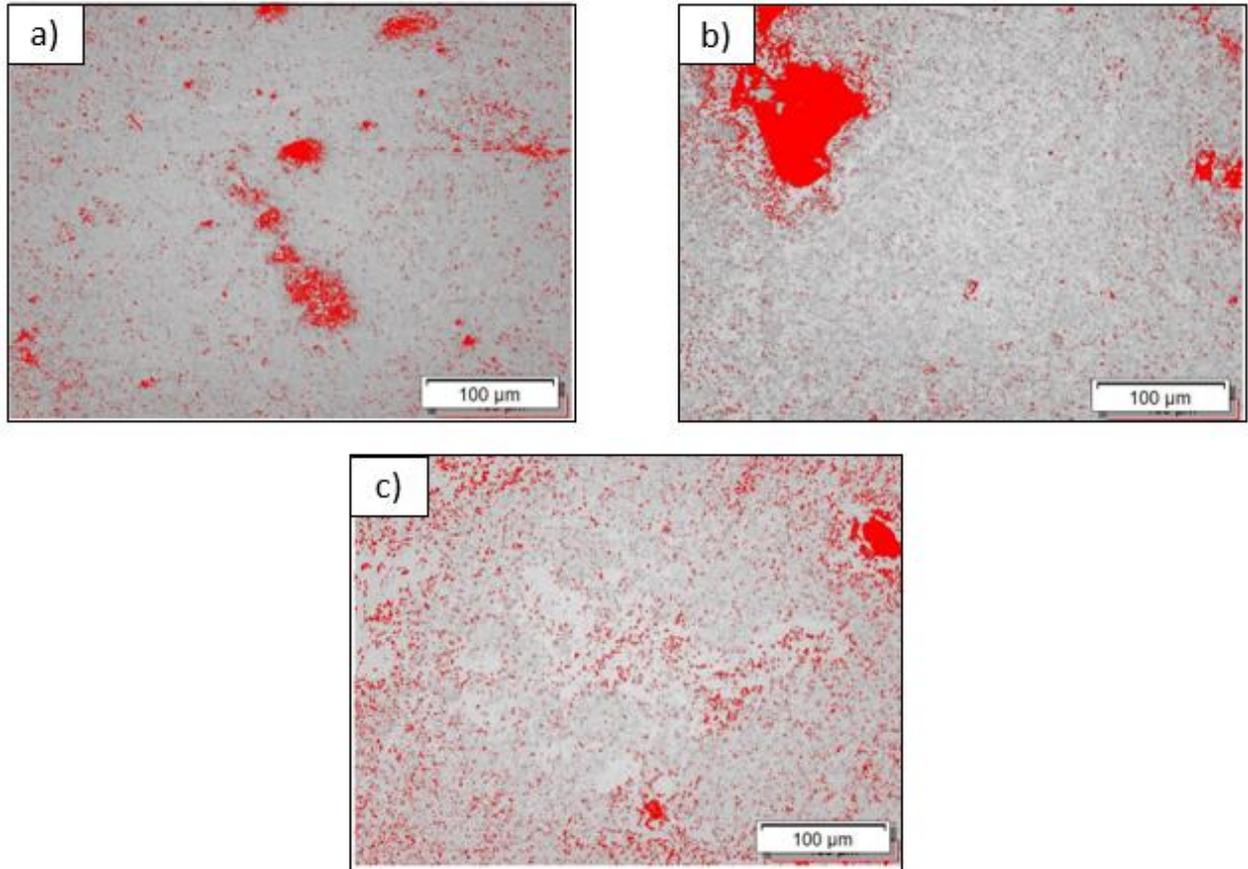


Fonte: Autor.

No entanto, esperava-se também que os valores de contração volumétrica apresentassem o mesmo comportamento em relação à densidade e porosidade aparente a respeito de serem grandezas inversamente proporcionais. No entanto, foi observado que as amostras com maior percentual de porosidade aparente foram àquelas que apresentaram um potencial de densificação e contração volumétrica maiores. Uma possível justificativa é a dimensão dos poros com comportamento “*outlier*”, em outras palavras, valores discrepantes em relação ao tamanho médio.

A figura 54 mostra as micrografias obtidas após o processo de sinterização das amostras V8SC, V8VC e V8(VMoCr)C. A região destacada em vermelho representa os poros enquanto a clara representa a área densificada. Essas análises de porosidade foram obtidas com o auxílio do software *Stream Basic*, que permite realizar o cálculo percentual de porosidade. Essa técnica foi utilizada em paralelo às análises feitas via pelo método de Arquimedes. Observa-se que a micrografia correspondente a série V8VC apresenta um poro com dimensão divergente dos demais, embora a área restante apresenta alta densificação.

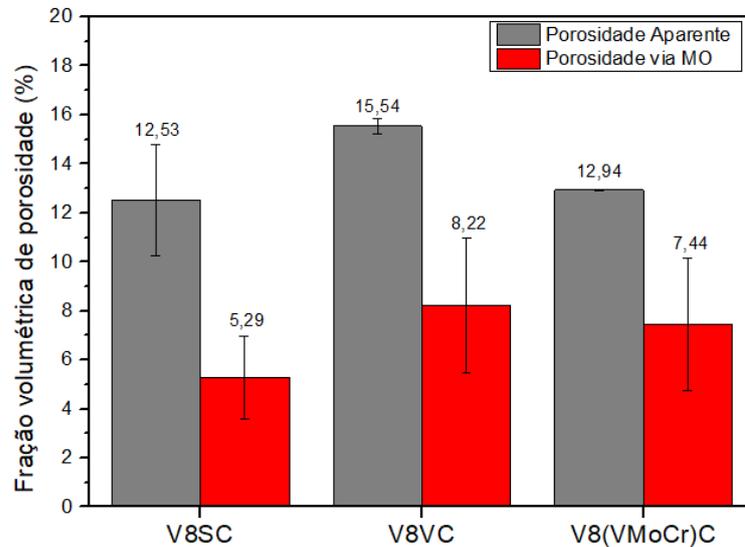
Figura 54 - Micrografias via MO das amostras sinterizadas. a) V8SC; b) V8VC; c) V8(VMoCr)C. Poros (região destacada em vermelho).



Fonte: Autor.

A imagem 55 representa os valores de porosidade aparente obtidos pelas técnicas de MO e pelo método de Arquimedes. Observa-se que os valores encontrados pela técnica de MO são coerentes com a técnica de Arquimedes, quando as três séries são comparadas entre si. No entanto, os percentuais de porosidade encontrados pela técnica de MO são inferiores. Esta técnica permite analisar somente a área superficial, enquanto no princípio de Arquimedes é possível abranger todo o volume de corpo de prova, além de regiões internas da amostra, até onde seja possível o preenchimento de água destilada. Outra limitação do software é a identificação de possíveis fases secundárias refinadas, que podem apresentar um aspecto semelhante ao do poro.

Figura 55 - Comparação dos resultados de porosidade das amostras sinterizadas pelo método de densidade de Arquimedes (aparente) e via MO.



Fonte: Autor.

Apesar de identificar diferenças entre as densidades das séries V8SC, V8VC e V8(VMoCr)C, todas apresentaram uma densificação considerável. Comparando as densidades após o processo de sinterização com o material como recebido (teórica), o percentual médio de densificação foram:

- V8SC: 87,46%;
- V8VC: 84,45%;
- V8(VMoCr)C: 87,06%

5.6 Caracterização estrutural após aos tratamentos térmicos (sinterização – têmpera – revenimento)

Neste tópico, estão apresentados os resultados obtidos após a caracterização estrutural por MEV e DRX. Para uma compreensão das transformações ocorridas nas microestruturas, os subtópicos posteriores serão divididos por séries, na qual os resultados mostram as características microestruturais das condições de sinterização, têmpera e revenimento. As amostras cedidas pela empresa, também foram tratadas termicamente, com o objetivo de comparar a microestrutura com os novos materiais obtidos (V8SC, V8VC e V8(VMoCr)C).

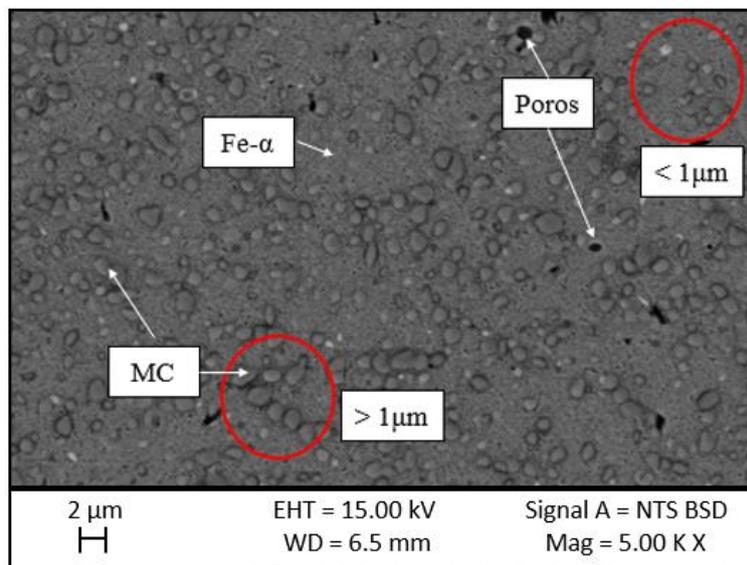
5.6.1 Como recebida

5.6.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

Como mencionado no item 5.1, o aço Vanadis[®]8 no estado como recebido (recozido) apresentou uma microestrutura com carbeto finos primários do tipo MC (ricos em vanádio) distribuídos uniformemente em uma matriz ferrítica. Como este aço é produzido por atomização com elevada taxa de resfriamento (aproximadamente 10^5 K/s), os pós resultantes apresentam microestrutura com presença de carbeto eutéticos primários (MC), austenita e pequena fração de martensita. (Wiebner et al., 2008). Nos processos termomecânicos posteriores, a microestrutura resultante é de carbeto primários com matriz ferrítica.

No entanto, a micrografia da figura 56, foi identificado carbeto do tipo MC, distribuídos homogeneamente, apresentando dimensões menores de $1\ \mu\text{m}$ e alguns entre 1 e $2\ \mu\text{m}$. As dimensões bem reduzidas dos carbeto primários é consequência do processo de atomização. Os carbeto formados nos processos de fundição convencional, geralmente apresentam dimensões superiores a $5\ \mu\text{m}$.

Figura 56 - Micrografia (MEV-ERE) do material como recebido (recozido).



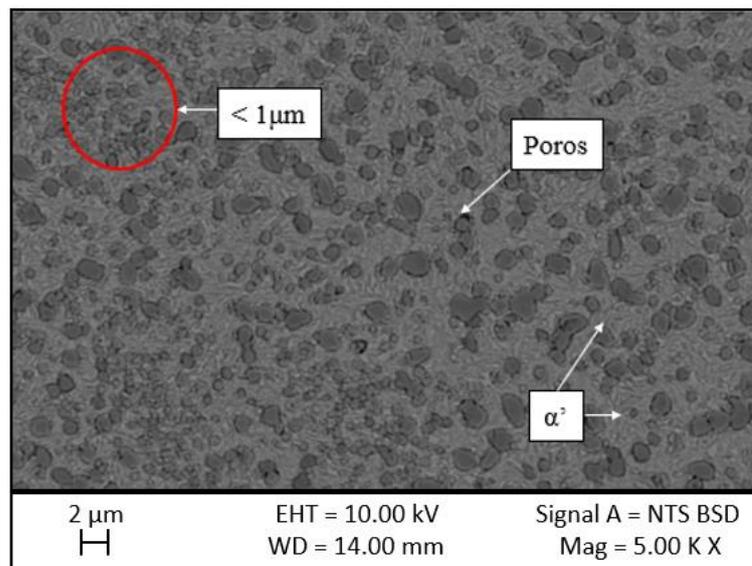
Fonte: Autor

Até mesmo com a análise química pontual (item 5.1), não foi possível distinguir a diferença na composição química destes carbeto. A coloração diferente apresentada, pode ser efeito da orientação dos mesmos.

A micrografia da figura 57, representa o aço após o processo de têmpera. Nesta circunstância, o aço foi aquecido até 1080°C, mantido nesta temperatura por 30 minutos e posteriormente resfriado em óleo. Observa-se uma microestrutura martensítica uniforme (α') com a presença de carbeto eutéticos primários MC, distribuídos uniformemente na matriz. De acordo com o estudo feito por Bílek et al., 2011, os carbeto primários MC são muito estáveis, no entanto, àqueles que apresentam uma área de 0 – 0,6 μm^2 , são dissolvidos na matriz. Outra hipótese para o enriquecimento da matriz com carbono e elementos de liga, podem ser dos possíveis carbeto do tipo M_{23}C_6 , na qual nesta temperatura são totalmente dissolvidos.

Há presença de austenita retida nessa microestrutura, no entanto somente foi possível identifica-la pelo DRX (próximo item da discussão). A austenita retida é esperada em aços com alto teor de carbono e elementos de liga, devido ao tempo insuficiente da total transformação de austenita em martensita.

Figura 57 - Micrografia (MEV-ERE) do material como recebido temperado.

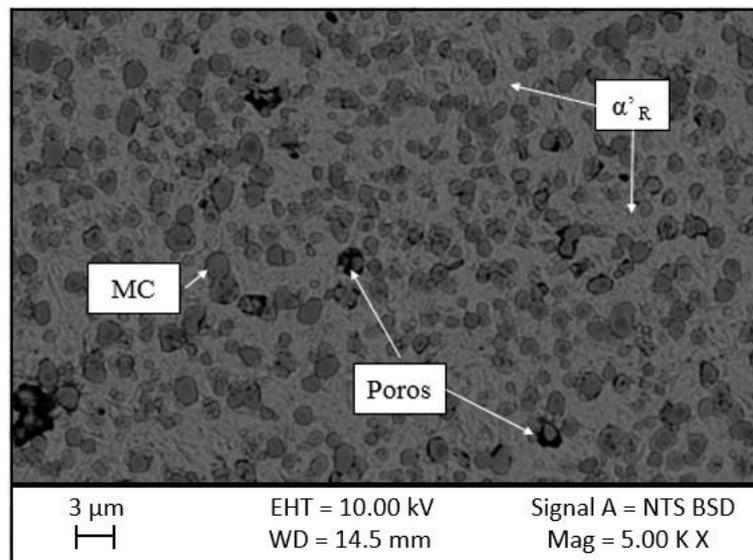


Fonte: Autor.

A figura 58 representa a micrografia do Vanadis^{®8} após o tratamento térmico de revenimento. Observa-se uma microestrutura formada por uma matriz de martensita revenida (α'_R), com a presença de carbeto primários MC além de uma porosidade residual. Foi identificado um ligeiro aumento no tamanho dos carbeto, decorrentes do tempo prolongado de tratamento térmico. Este tratamento foi realizado com o intuito de transformar a austenita retida em martensita, além de possibilitar a redução de tensões internas provenientes do resfriamento brusco durante a têmpera. Em consequência, este tratamento melhora a tenacidade do aço.

Possivelmente, pode ter ocorrido a formação de carbeto secundários. No entanto, somente com as técnicas de MEV e DRX não foram suficientes para fazer a caracterização, uma vez que, esses carbeto são nanométricos e possuem fração volumétrica reduzida, onde o DRX não atinge a detecção. Em outros trabalhos, esses carbeto somente foram identificados com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

Figura 58 -Micrografia (MEV-ERE) do material como recebido após duplo revenido.



Fonte: Autor

Em resumo, com os tratamentos térmicos submetidos, foi possível perceber que os carbeto eutéticos MC são estáveis tanto no aspecto físico e químico em temperaturas elevadas de tratamento térmico. A principal transformação foi da matriz, onde na condição recozida era ferrítica, e após a têmpera, se transformou em martensita. Devido à alta fração de carbeto distribuídos na matriz, o ataque químico não revelou os contornos de grão. Mas é possível concluir que os carbeto com tamanho inferiores a 1 μm estão presentes no interior do grão, enquanto os maiores estão nos contornos de grão, atuando como barreiras no deslocamento de discordâncias. Como resultado, além da elevada dureza dos carbeto, o aço apresenta elevadas propriedades mecânicas.

5.6.1.2 Difratomia de Raios X

Em paralelo à caracterização feita por MEV, as análises por DRX comprovam as fases presentes em todas condições em que as amostras foram submetidas aos tratamentos térmicos.

A figura 59, representa os difratogramas do aço Vanadis[®]8 nas condições como recebido (recozido), temperado e revenido. As linhas verticais tracejadas em vermelho, representa o posicionamento dos picos em relação ao estado recozido. O intuito é verificar o comportamento dos picos em relação aos possíveis deslocamentos.

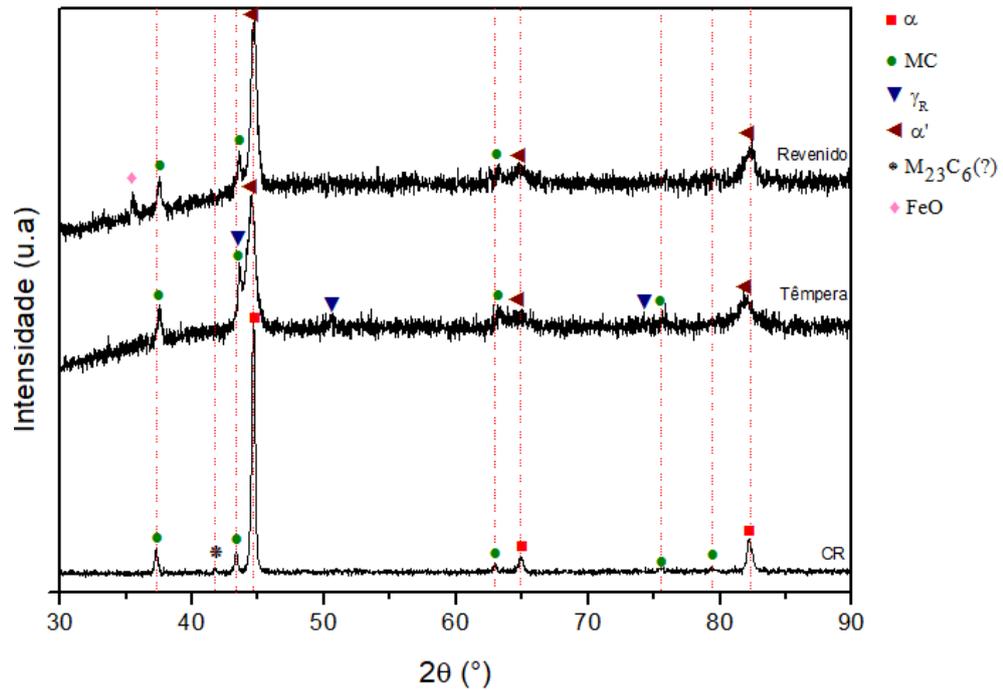
Como já abordado, o DRX detectou as fases MC (CFC), α (CCC) e a possível fase $M_{23}C_6$ na condição como recebido.

Em relação ao estado após o TT de têmpera, foi identificado a martensita (α'), carbeto não dissolvidos do tipo MC e austenita retida (γ_R). Observa-se que o possível carbeto do tipo $M_{23}C_6$ não foi identificado. Em temperaturas superiores a 1000°C, eles são dissolvidos na matriz. Os picos referentes a austenita retida, correspondem aos padrões de Fe- γ (CFC). Esta fase já era esperada devido à elevada taxa de resfriamento, onde não há tempo suficiente para a total transformação em martensita.

Os picos referentes a martensita, teve um ligeiro alargamento e deslocamento para esquerda. Esse comportamento evidencia a supersaturação da estrutura cristalina pelo carbono e elementos de liga. Por último, os picos MC apresentaram um pequeno deslocamento para direita, o que é possível justificar pela distorção da rede cristalina, proveniente ao severo resfriamento.

Após ao revenimento, constata-se o desaparecimento da austenita retida. Pode-se concluir que houve a transformação em martensita decorrente da instabilidade da austenita no aquecimento além da provável formação de carbeto secundários, no entanto, estes não detectados pelo DRX. Durante o revenimento houve o surgimento de óxidos de ferro, justificado pelo tratamento sem atmosfera protetora. Como o tratamento foi realizado em temperatura elevada e por tempo prolongado, já era esperado as possíveis formações de óxidos na superfície do material.

Figura 59 - Difratoimetria de raios X das amostras CR (recozida), temperada e revenida



Fonte: Autor

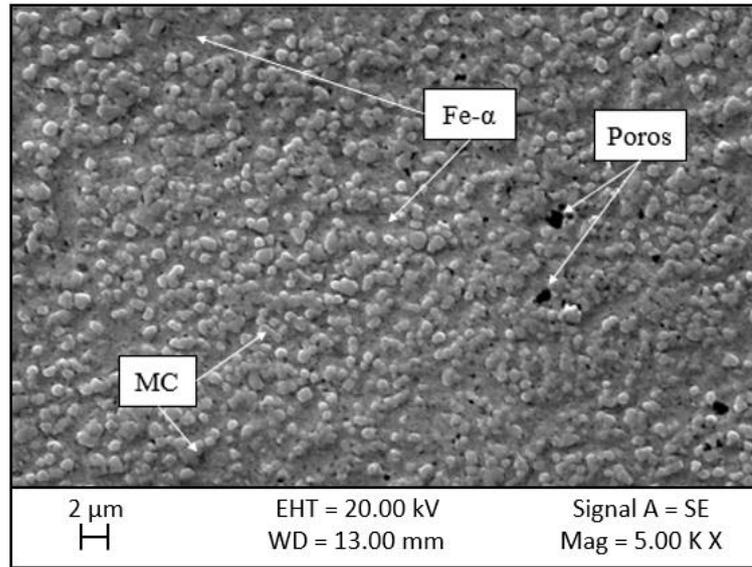
5.6.2 V8SC

5.6.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

A figura 60 representa a micrografia da série V8SC obtida por MEV no modo de elétrons secundários. Observa-se uma região altamente densificada, com a presença de finos carbeto do tipo MC primários, distribuídos homogeneamente em uma matriz ferrítica. Nota-se que mesmo a MAE ser um processo que causa uma deformação severa da rede cristalina, os carbeto permaneceram estáveis.

Como o processo de sinterização foi utilizada elevadas temperaturas (1250°C), não foi identificado nenhum tipo de carbeto secundário. A esta temperatura, somente os carbeto do tipo MC (ricos em vanádio) permanecem estáveis. Apesar da moagem ser eficiente quando se trata de distribuição trimodal e tamanho de partícula, não foi possível impedir a formação de poros nas amostras.

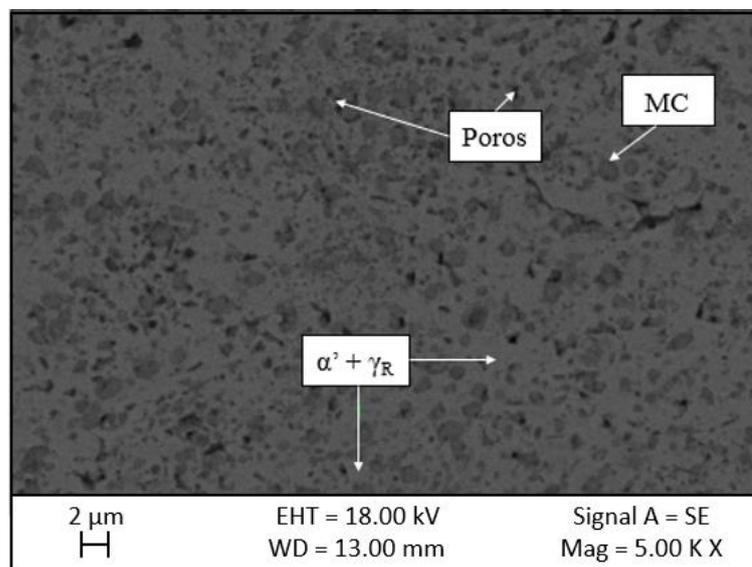
Figura 60 - Micrografia (MEV-ES) da série V8SC sinterizado.



Fonte: Autor.

Todas as séries investigadas nesta pesquisa, seguiram os mesmos parâmetros de tratamentos térmicos como nas amostras do aço cedido pela Uddeholm (2016). A figura 61 representa a micrografia da série V8SC após o tratamento térmico de têmpera. Na micrografia não foi possível identificar a austenita retida, somente com a técnica de DRX. Os carbetos do tipo MC foram os únicos presentes após a têmpera. Em outras amostras foi notável a redução de porosidade. A explicação pode ser baseada na re-sinterização dessas amostras, uma vez que o aço foi aquecido a 1080°C.

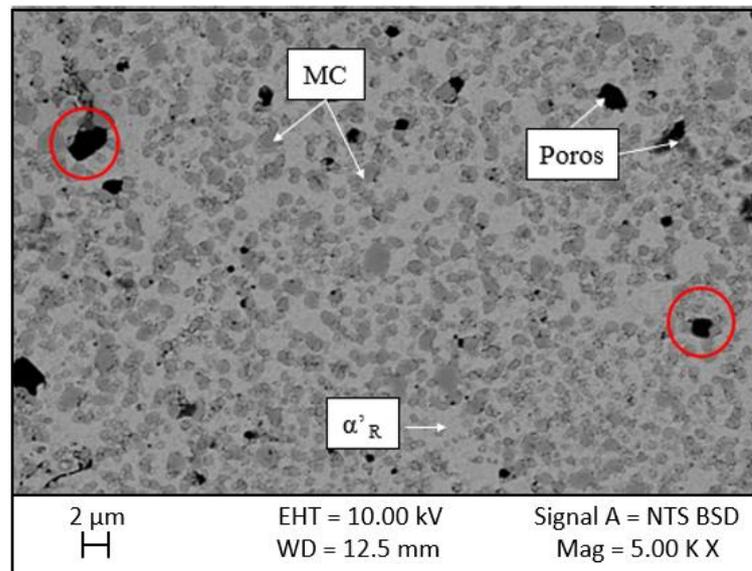
Figura 61 - Micrografia (MEV-ES) da série V8SC sinterizado + temperado.



Fonte: Autor.

Após o tratamento de revenimento, as amostras apresentaram a microestrutura muito parecida como a da figura 62, com a presença de martensita revenida (α'_R), carbeto primários do tipo MC e poros. Os carbetos apresentados são mais refinados quando comparados com o da figura 58. Mesmo apresentando a morfologia característica deste carbeto, possivelmente eles sofreram um refinamento (quebra) durante o processo de MAE. Um fato interessante que dever ser mencionado nesta micrografia é a região onde os poros estão presentes. Verifica-se a presença de carbetos e a “falta” da matriz ferrítica nessas regiões. Como as propriedades físicas e termodinâmicas dessas fases são distintas, possivelmente os carbetos atuaram como barreiras para a difusão atômica completa.

Figura 62 - Micrografia (MEV-ERE) da série V8SC sinterizado + temperado + duplo revenido.



Fonte: Autor.

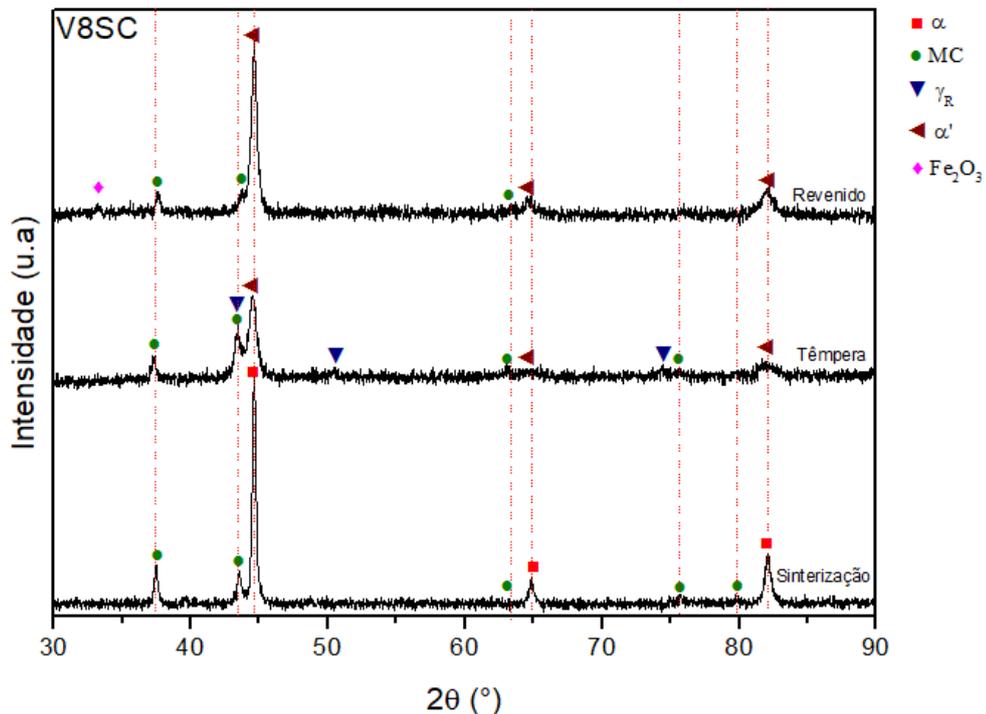
5.6.2.2 Difratomia de Raios X

Os DRX correspondentes aos tratamentos térmicos de sinterização, têmpera e revenimento da série V8SC estão representados na figura 63. Ao comparar o difratograma referente à sinterização com o da figura 49 (MAE), nota-se que o aumento da intensidade dos picos além da redução da largura. Conclui-se que houve a restauração da cristalinidade das fases, em outras palavras, houve a reorganização da estrutura cristalina, uma vez deformada pelo processo de MAE. Como a microestrutura foi encruada durante a MAE, possivelmente pode ter ocorrido também o processo de recristalização da fase ferrítica durante o aquecimento

no tratamento térmico. As fases presentes na sinterização correspondem aos carbeto primários do tipo MC além da matriz ferrítica (α).

Após a têmpera, os carbeto MC permaneceram estáveis. Houve a transformação martensítica, no entanto, é perceptível a presença de austenita retida. Com o revenimento, a martensita transformou em martensita revenida enquanto a austenita se transformou em martensita e provavelmente em carbeto secundários.

Figura 63 - Difratoimetria de raios X das amostras V8SC (sinterizada, temperada e revenida)



Fonte: Autor.

5.6.3 V8VC

5.6.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

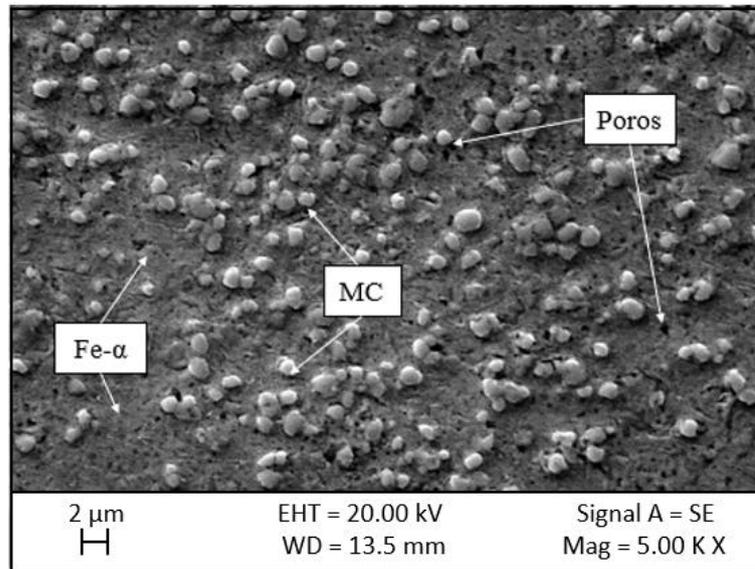
As figuras 64, 65 e 66 representam as micrografias do novo compósito V8VC após a sinterização, têmpera e revenimento, respectivamente. Analogamente à série V8SC, a microestrutura sinterizada apresentou carbeto primários do tipo MC distribuídos homogeneamente em uma matriz ferrítica. Uma diferença foi notada na micrografia após a têmpera. Após o ataque químico com Villela, não foi possível identificar de forma clara a presença de martensita. Após as análises por DRX, observou uma grande fração de austenita

retida. Assim, a matriz é composta basicamente por austenita e uma pequena fração de martensita além de carbeto não dissolvidos do tipo MC. Possivelmente, a elevada fração de austenita retida se deve pela dissociação de carbeto de vanádio sub e nanométricos tanto da matriz quanto aos adicionados durante a moagem, elevando o teor de carbono na austenita e consequentemente reduzindo a temperatura inicial da transformação martensítica, levando ao atraso da transformação da austenita em martensita. Os carbeto com morfologia irregular são aqueles que foram adicionados durante o processo de MAE (círculo vermelho) enquanto os MCs identificados correspondem aos primários da microestrutura inicial

A região destacada com o círculo vermelho, mostra uma região com concentração de carbeto de vanádio adicionados antes do processo de MAE. É nítido o comportamento destes carbeto como barreiras de difusão atômica das partículas do aço. Os carbeto de Vanádio apresentam elevada entalpia de formação e baixa entropia, fatos que diminuem a energia livre de Gibbs. Consequentemente, apresentam elevada estabilidade, sendo necessário temperaturas superiores para ocorrer a dissociação e posteriormente a solubilização na matriz. Outro provável acontecimento pode ser a expansão volumétrica na transformação de fase, que contribuiu para a separação de partículas que não sofreram a difusão completa. No caso desta série, os carbeto adicionados podem ser barreiras para a difusão atômica. Segundo Das et al.,2010, a transformação de austenita em martensita tem uma expansão de 4% do volume. Dependendo da severidade do resfriamento, pode falhar em casos extremos. Com o ataque químico, foi possível identificar contornos de grão austenítico, além de regiões contendo frações de martensita

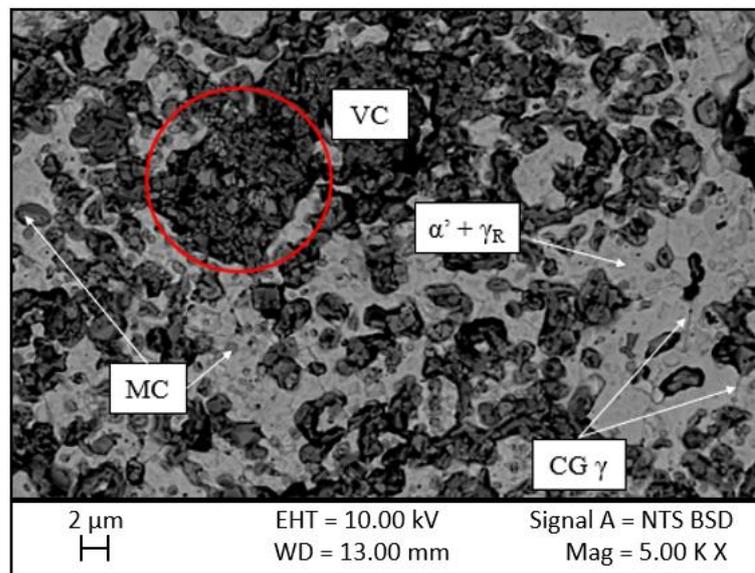
Após o revenimento (figura 66), é possível identificar que a matriz foi transformada, ou seja, toda austenita presente após a têmpera se transformou em martensita. Além disso, é possível observar os contornos de grão austenítico, com carbeto de maior tamanho nos contornos de grão e os menores nos interiores dos grãos.

Figura 64 - Micrografia (MEV-ES) da série V8VC sinterizado.



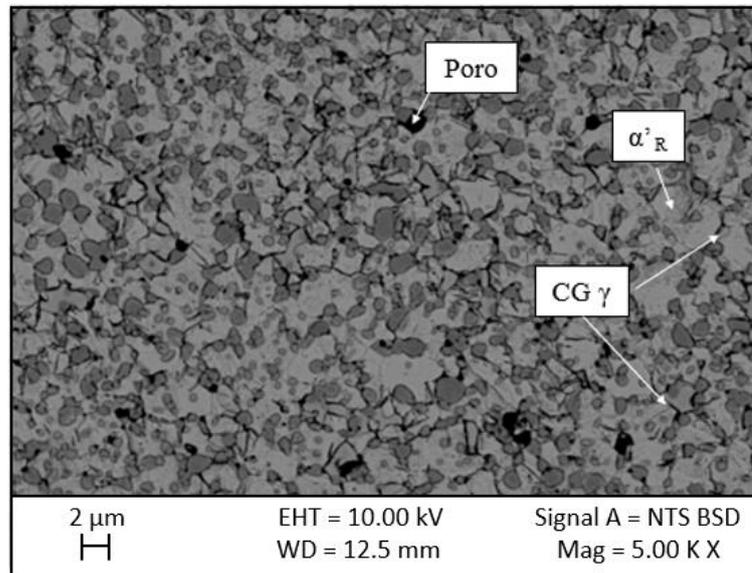
Fonte: Autor.

Figura 65 - Micrografia (MEV-ERE) da série V8VC sinterizado + temperado.



Fonte: Autor.

Figura 66 - Micrografia (MEV-ERE) da série V8VC sinterizado + temperado + duplo revenido.



Fonte: Autor.

5.6.3.2 Difratomia de Raios X

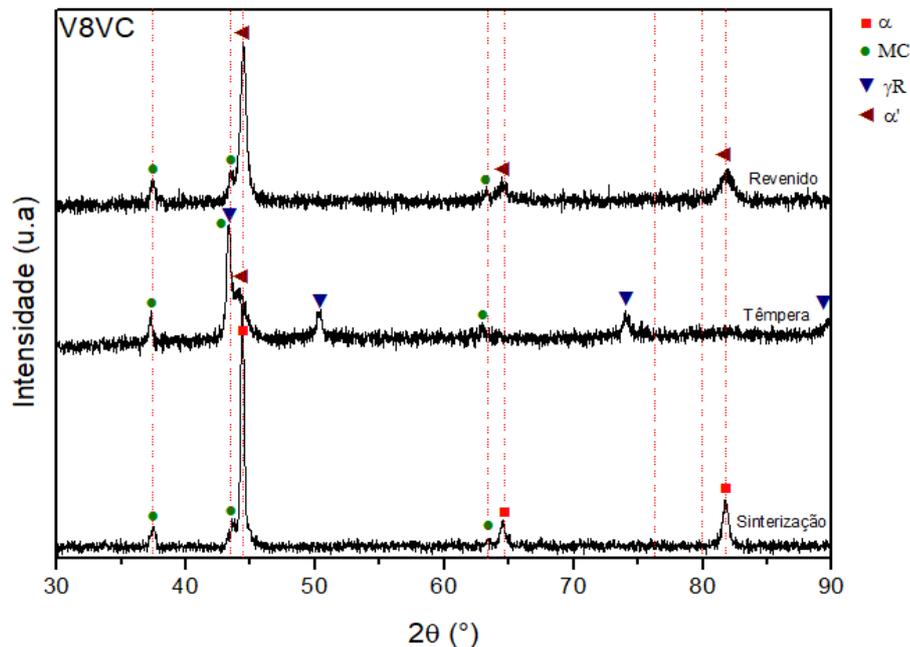
Os difratogramas relacionados aos tratamentos térmicos de sinterização, têmpera e revenimento das amostras V8VC estão demonstrados na figura 67. Durante a sinterização ocorreu o mesmo fenômeno, ou seja, a reorganização da estrutura cristalina das fases dos pós de Vanadis[®]8. Foi identificado a fase α além de carbeto do tipo MC (ricos em Vanádio). Certamente estes carbeto são correspondentes à microestrutura do aço com a mistura do carbeto adicionado (5%p. VC).

Após o tratamento térmico de têmpera, observa-se uma pequena fração de martensita e grande fração de austenita além de carbeto não dissolvidos do tipo MC. O difratograma confirma a micrografia da figura 65, onde não foi possível encontrar regiões com a fase martensita bem definida. Pode-se afirmar que a fração de austenita é maior que a martensita. Talvez a adição de carbeto de vanádio pode ser a explicação para o atraso na transformação martensítica. Outra possível explicação é a solubilização dos carbeto de vanádio na matriz austenítica. Segundo Jurcy et al., (2011) os carbeto de área superficial sub e nanométrica são solubilizados na matriz. Como a dimensão é reduzida, há um aumento da área superficial, o que reduz a estabilidade dos carbeto. Conseqüentemente, a cinética de decomposição é intensificada, sendo suficiente para a desestabilização e/ou solubilização dos carbeto na matriz.

Como resultado, a saturação de carbono e elementos de liga são maiores quando a temperatura de austenitização é elevada, o que diminui a temperatura de transformação M_i e M_f (inicial e final) da martensita, tendendo a aumentar a fração volumétrica de austenita retida necessitando na maioria dos casos, o tratamento abaixo de zero. Tanto a microestrutura quanto a dureza é resultado da competição entre a saturação da austenita (aumento de dureza) e a formação de austenita retida (diminuição da dureza) (Jurcy et al., 2011; Das et al., 2010).

No entanto, o duplo revenimento foi suficiente para transformar toda austenita em martensita. Além do surgimento da martensita, foi possível identificar os carbeto do tipo MC. Nos casos de aço ferramentas, é aconselhável que se tenha o mínimo de austenita retida, pois como é fase pobre de propriedades mecânicas como dureza e resistência ao desgaste. Visto que é uma fase instável, pode se transformar durante a aplicação do material, dependendo da temperatura de operação.

Figura 67 - Difratomia de raios X das amostras V8VC (sinterizada, temperada e revenida)



Fonte: Autor

5.6.4 V8(VMoCr)C

5.6.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

As figuras 68, 69 e 70 representam as micrografias do novo compósito V8(VMoCr)C após os tratamentos térmicos de sinterização, têmpera e revenimento, respectivamente. A

micrografia (figura 68) mostra região com alta densificação com pequena fração de poros. Também é possível identificar a matriz ferrítica com carbeto distribuídos uniformemente.

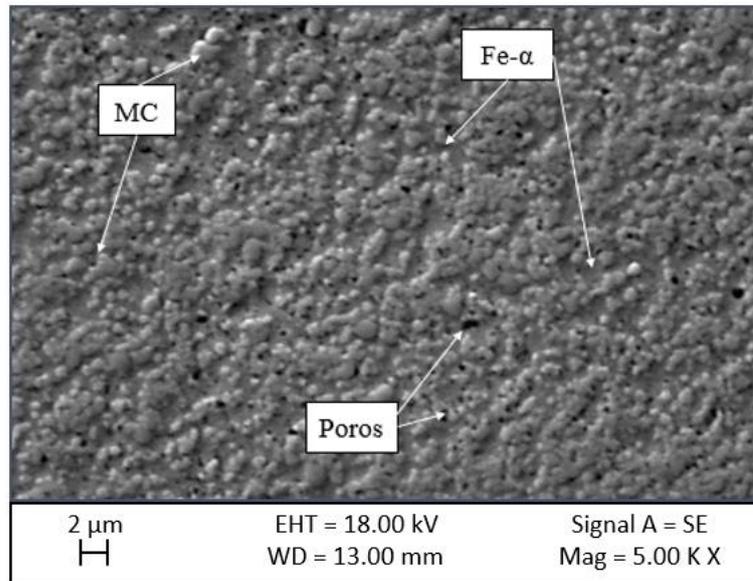
A partir da análise de EDS é possível afirmar que os carbeto adicionados durante a MAE (vanádio, cromo e molibdênio) não foram dissolvidos na matriz. Portanto, os carbeto distribuídos na matriz correspondem do tipo MC (Vanadis^{®8}) além de VC, Mo₂C e Cr₃C₂ adicionados. Devido a elevada fração de carbeto na matriz além da amostra não ter sido atacada com reagente químico, não foi possível de identificar se os carbeto adicionados estão situados entre as partículas que sofreram difusão.

Após o tratamento térmico de têmpera, os carbeto do tipo MC além dos VC e Mo₂C, adicionados, permaneceram estáveis. Em relação ao carbeto Cr₃C₂, possivelmente foi solubilizado na matriz, evidenciado pelo aumento percentual de Cr. A matriz é predominantemente martensítica, com uma pequena fração de austenita retida identificada pelo DRX. Além destas fases presentes na microestrutura, uma pequena fração de porosidade foi identificada. Os carbeto inferiores a 1 µm possivelmente são àqueles que foram adicionados.

Com o duplo revenimento, a austenita retida se transformou em martensita além da possível formação de carbeto secundários devido à combinação do C (retido) com os elementos de liga solubilizados na matriz. A micrografia (figura 70) mostra uma região que possivelmente sofreu aglomeração durante a etapa de compactação.

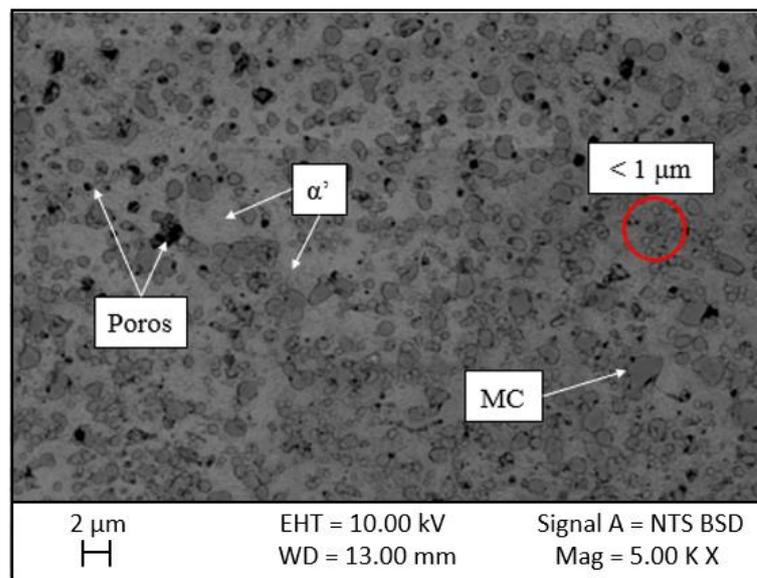
No caso do processo de MP, esta segregação presente é inerente ao processo, sendo que na etapa de compactação, não é possível o controle rígido da composição química dos pós. Portanto, houve regiões com maior percentual volumétrico de carbeto. No caso da região com pequena presença de carbeto, possivelmente eles estão presentes na escala nanométrica, na qual com o aumento utilizado, a identificação é complexa. Observa-se a presença de carbeto acima de 3 µm. Como cada ciclo de revenimento foi realizado por 120 minutos, este período foi suficiente para potencializar o crescimento destes carbeto.

Figura 68 - Micrografia (MEV-ES) da série V8(VMoCr)C sinterizado.



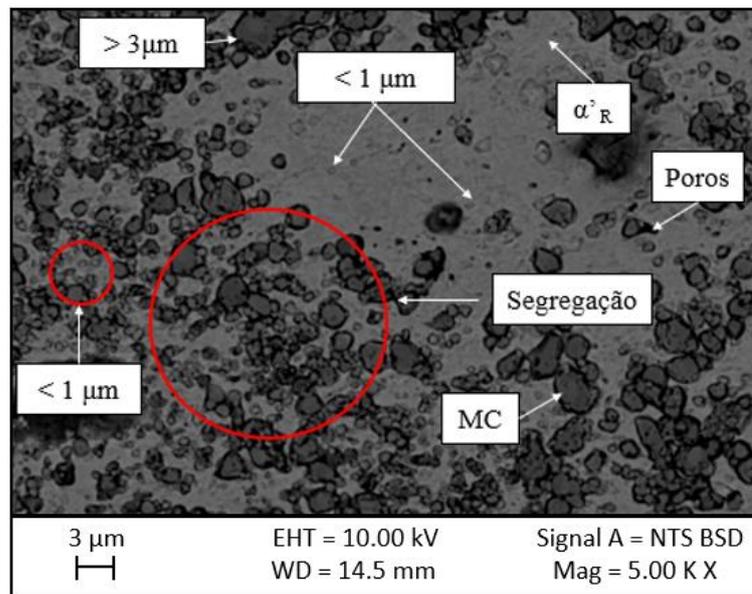
Fonte: Autor.

Figura 69 - Micrografia (MEV-ERE) da série V8(VMoCr)C sinterizada + temperada.



Fonte: Autor.

Figura 70 - Micrografia (MEV-ERE) da série V8(VMoCr)C sinterizada + temperada + duplo revenido.



Fonte: Autor

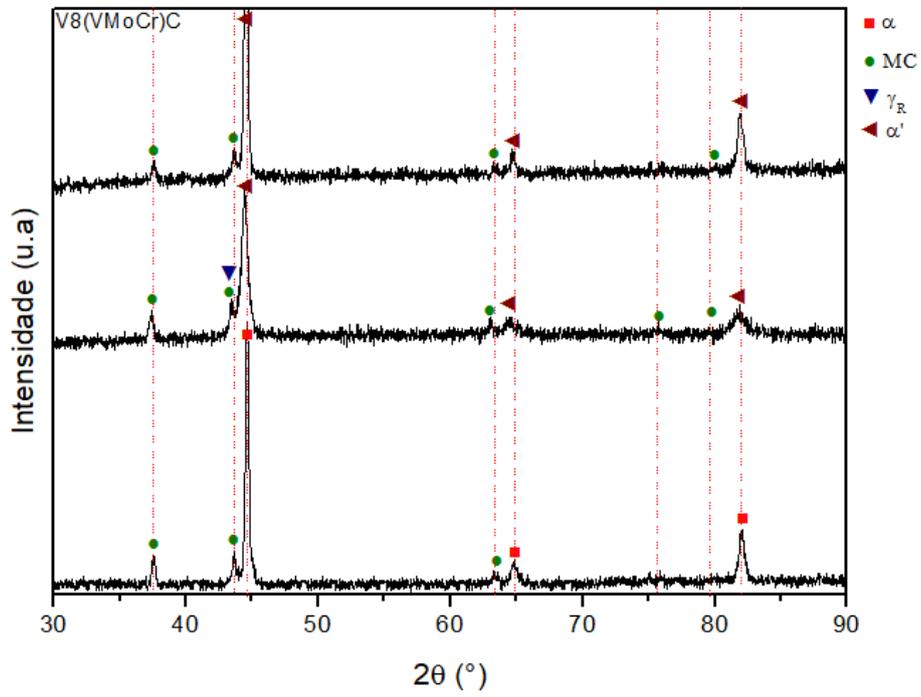
5.6.4.2 Difratomia de Raios X

A figura 71 representa os difratogramas de raios X após os tratamentos térmicos de sinterização, têmpera e revenimento. Diferente das séries V8SC e V8VC, houve uma pequena fração de austenita retida durante a têmpera.

Outro fato que deve ser observado é a ausência de picos relacionados aos carbeto adicionados (vanádio, molibdênio e cromo). O fato desses carbeto corresponderem a uma fração volumétrica abaixo de 5% dificulta a detecção além da amorfização dessas fases durante a MAE.

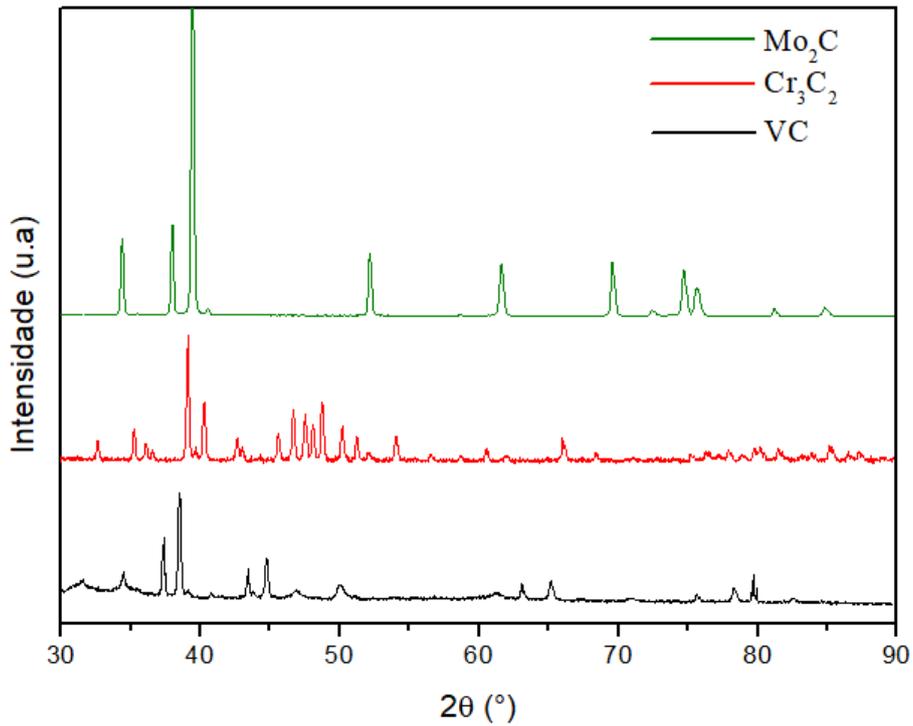
O difratograma da figura 72, foi feito com o intuito de comprovar tal fato. Ele representa a detecção dos planos cristalográficos dos carbeto antes do processo de MAE. Observa-se que nenhum destes picos foram identificados no processo de sinterização, têmpera e revenimento.

Figura 71 - Difratomia de raios X das amostras V8(VMoCr)C (sinterizada, temperada e revenida)



Fonte: Autor.

Figura 72 - Difratomia de raios X das amostras de carbetos de vanádio (VC); molibdênio (Mo_2C) e cromo (Cr_3C_2)



Fonte: Autor

5.7 Caracterização mecânica

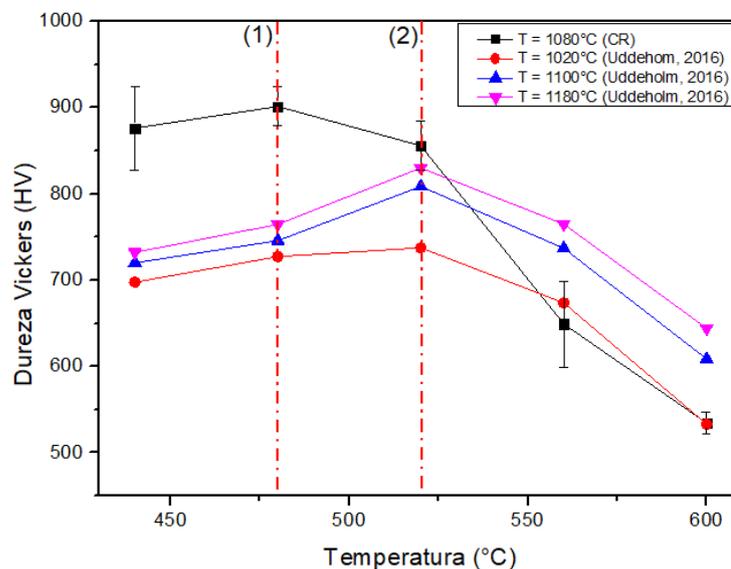
5.7.1 Ensaio de Microdureza

Os ensaios de microdureza Vickers, de escala HV, foram realizados nos materiais desenvolvidos nesta pesquisa (V8SC, V8VCe V8(VMoCrC)) bem como as amostras no estado como recebido, considerando todas condições de tratamentos térmicos, isto é, sinterização, têmpera e revenimento. A finalidade de aferir a dureza no material cedido pela Uddeholm em todas condições citadas foi comparar as propriedades com os novos materiais produzidos.

Os resultados da Microdureza em todas séries e condições de tratamentos térmicos estão representados na figura 74. Previamente, foi feito um estudo da temperatura de tratamento térmico de revenimento uma vez que, os parâmetros cedidos pelo catálogo da Uddeholm não constam as condições para a temperatura de austenitização durante a têmpera deste trabalho além do meio de resfriamento.

No catálogo fornecido consta as temperaturas de austenitização para têmpera de 1020, 1100 e 1180°C com resfriamento forçado ao ar e nesta pesquisa, a temperatura escolhida foi de 1080°C e resfriamento ao óleo. Portanto, devido as condições distintas, avaliou-se o ciclo de revenimento para definir a temperatura mais adequada para proceder o tratamento nas amostras obtidas neste trabalho. A figura 73 mostra o estudo feito nas amostras do material como recebido tratado termicamente comparado com as informações contidas no material do fabricante.

Figura 73 - Gráfico das curvas de revenimento (microdureza HV versus temperatura °C) do aço Vanadis[®]8. CR (amostras submetidas a duplo revenimento) e Uddeholm 2016 (catálogo)



Fonte: Autor.

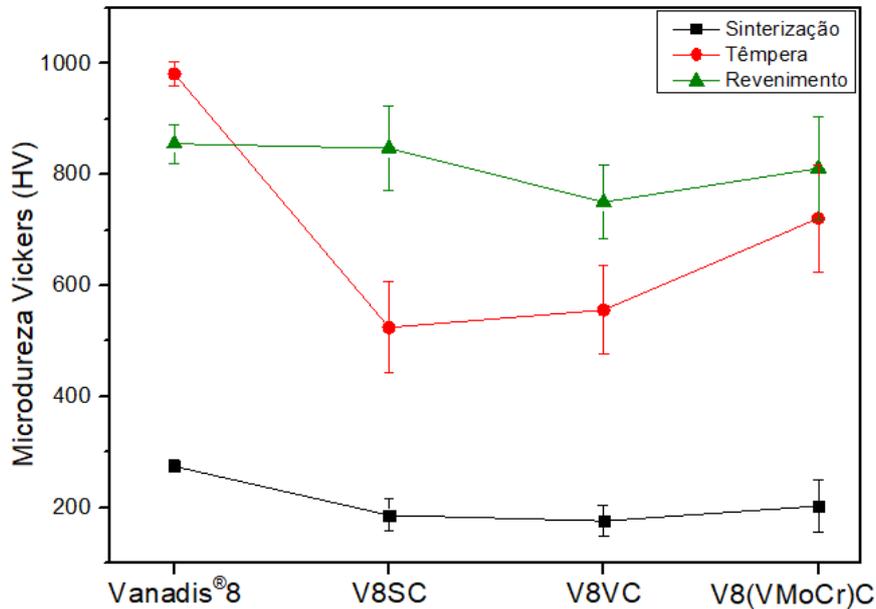
Os valores referentes à curva CR correspondem aos experimentos realizados nesta pesquisa enquanto outras três curvas (Uddeholm, 2016) são fornecidas no catálogo da respectiva empresa. As linhas verticais em vermelho (1 e 2) representam o pico de dureza durante o revenimento dos materiais CR e do catálogo, respectivamente. Segundo a Uddeholm, 2016, quando se deseja maior estabilidade dimensional e ductilidade, não é recomendado revenir o material abaixo da temperatura de 520°C pois pode deteriorar tais propriedades. Se a escolha da temperatura fosse baseada no catálogo, por exemplo a 560°C e de acordo com a recomendação da empresa, a dureza do material em pesquisa estaria abaixo do especificado.

Observa-se que a curva CR apresenta valores superiores referente ao catálogo da Uddeholm, sendo consequência dos meios de têmpera. A média de dureza encontrada nas amostras após a têmpera em óleo foi de $981,40 \pm 20,95$. Esses valores elevados comparados com as informações cedidas pela Uddeholm justificam-se pela severidade do meio de resfriamento no tratamento térmico, em outras palavras, refere-se à habilidade do fluido na extração do calor do aço aquecido. Assim, quanto maior a severidade do meio de resfriamento, maior será a distorção da rede cristalina o que gera maiores tensões residuais e consequentemente, maior dureza. (Totten, 2006).

Em relação aos picos (1 e 2) é consequência do endurecimento secundário. Segundo Yan et al., 2008b, o endurecimento está ligado à precipitação de carbeto secundários do tipo MC (ricos em vanádio) e/ou M_2C (ricos em Molibdênio) em maiores intensidades além dos carbetos M_7C_3 (ricos em cromo) e M_3C (ricos em ferro) com menor intensidade. No entanto, na caracterização por DRX e MEV não foi possível caracterizá-los. Geralmente esses carbeto precipitam no interior do grão martensítico com tamanho médio de 2 a 10 nm. Mesmo aumentando o tempo de revenimento não é suficiente para potencializar o crescimento destes carbeto, devido a estabilidade termodinâmica dos mesmos. Somente é possível caracterizá-los com técnicas de caracterização mais sofisticada, como a microscopia eletrônica de transmissão.

A partir dos resultados preliminares do tratamento térmico de revenimento nas amostras CR, foi possível definir a temperatura de revenimento das amostras obtidas por sinterização, equivalente a 520°C. Essa temperatura foi escolhida pelo fato de não ser correspondente ao pico de endurecimento secundário. A posteriori, foi plotado um gráfico associando a dureza de todas as amostras e em todas condições de tratamento térmico, figura 74.

Figura 74 - Gráfico de comparação dos ensaios de microdurezas HV das amostras CR, V8SC, V8VC e V8(VMoCr)C nas condições: sinterizadas, temperadas e revenidas



Fonte: Autor

Os resultados de dureza das amostras do Vanadis®8, correspondem ao material CR (“bulk”) que foi analisado junto com outras séries que foram sinterizadas neste trabalho. Nota-se que as amostras sinterizadas apresentaram valores de Microdureza inferior ao material como recebido, como esperado. Apesar do aço Vanadis®8 ser fabricado pela rota da MP, ele apresenta alta dureza devido à alta densificação resultante do processo de compactação isostática à quente bem como os processos de conformação mecânica, fatos que reduzem a porosidade.

Apesar dos materiais desenvolvidos neste trabalho apresentarem dificuldades durante a prensagem uniaxial, a Microdureza encontrada foi satisfatória. A série V8SC apresentou microdureza inferior de 32,11%, enquanto a série V8VC apresentou uma diferença de 28,17% e a série V8(VMoCr)C de 26,06%. Comparando com os resultados encontrados por Kuffner et al., 2017, na qual fez um estudo semelhante, porém com o aço ferramenta 52100, foi encontrado uma diferença de 66,49% para o material sem adição de alumina e 61,04% para o material com adição de 3% de alumina. Segundo Kuffner et al., 2017, a diferença encontrada nos resultados de microdureza são resultantes da presença de porosidade.

Quanto aos resultados após ao tratamento térmico de têmpera, as amostras CR apresentaram valores extremamente superiores comparados com os novos materiais desenvolvidos, com uma diferença de 46,54% de V8SC, 43,35% de V8VC e 26,51% de

V8(VMoCr)C. A diferença desses valores, certamente estão relacionados com a fração de austenita retida encontrada nos materiais sinterizados. De acordo com as figuras 59, 63, 67 e 71, observa-se que o material CR apresentou uma fração mínima desta fase. Outra justificativa é a presença mínima de porosidade.

No caso da série V8VC, apesar de apresentar a maior fração de austenita retida devido ao retardamento provocado pela presença de carbeto de VC adicionados durante a moagem além do maior tamanho de partícula (agregados), apresentou valores superiores comparado com a série V8SC. Possivelmente, ao aferir a microdureza dessas amostras, o penetrador pode ter abrangido as regiões com carbeto situados entre as partículas. A segunda explicação, menos provável, é o refinamento de grão, decorrente da presença deste carbeto entre as partículas, impedindo o crescimento de grão.

Por último, o revenimento foi feito com o intuito de transformar a austenita retida (fase frágil) em martensita, além de minimizar as tensões residuais provocadas pelo tratamento térmico de têmpera com a finalidade de melhorar a tenacidade do material. Como esperado, a dureza do material como recebido diminuiu com o revenimento, evidenciando o alívio de tensões e evitando o endurecimento secundário. No entanto, as amostras sinterizadas apresentaram um comportamento divergente.

Todas séries revelaram um aumento de dureza após o revenimento. A microdureza da série V8SC, que apresentou a maior dureza das séries sinterizadas, teve um aumento de 61,52% enquanto as séries V8VC e V8(VMoCr)C apresentaram um aumento de 35,01% e 12,48%, respectivamente. O menor aumento da série V8(VMoCr)C notabiliza-se pela maior dureza apresentada na têmpera, devido à menor fração de austenita retida.

O aumento observado nas amostras sinterizadas, em todos os casos são justificados pelos seguintes motivos: em primeiro lugar, deve-se ressaltar a transformação da austenita retida em martensita e/ou em carbeto secundários nanométricos, uma vez que, a austenita é metaestável. Pelo DRX das figuras 59, 63, 67 e 71 é explícito a redução da austenita e o aumento da martensita. Em segundo lugar, o fato das amostras serem submetidas ao tratamento térmico de têmpera com temperatura de austenitização de 1080°C durante 30 minutos e de duplo revenimento a 520°C por 120 minutos, pode ter ocorrido a re-sinterização, na qual reduz os poros com dimensões inferiores tendo como efeito o aumento da densificação e consequentemente o aumento das propriedades mecânicas.

Em resumo, as amostras V8(VMoCr)C e V8SC apresentaram melhores resultados após os tratamentos de sinterização e revenimento. Pode-se afirmar que o tamanho de partícula

obtido no processo de MAE foi fundamental para a melhor densificação das amostras. Infelizmente, apesar de apresentar análises de DRX e EDS, não foi possível constatar se houve solubilização ou estabilização dos carbeto adicionados na série V8(VMoCr)C. Já em relação à série V8VC, o comportamento de formação de agregados bem como a energia livre dos carbeto de vanádio serem inferiores à outros carbeto adicionados, dificulta o processo de difusão no estado sólido.

Comparando essas duas séries – V8SC e V8(VMoCr)C com o material como recebido e considerando o desvio padrão, a dureza foi aproximadamente a mesma. Talvez, o fato do atraso da transformação da austenita retida em martensita não foi possível ter o alívio de tensão esperado neste tratamento. A dureza obtida foi próxima das amostras CR como temperadas. Provavelmente, com o terceiro ciclo de revenimento seja possível um alívio de tensão e conseqüentemente a redução da dureza. Porém, deve-se analisar minuciosamente devido a possibilidade do crescimento de carbeto.

Embora o ensaio de microdureza seja um método eficiente de medida, as amostras sinterizadas apresentaram um desvio padrão considerável. Devido à proximidade de um poro ou talvez a localização deste abaixo da indentação onde não é possível identificar, as medidas apresentam uma discrepância daquelas que apresentam uma região com maior densificação.

5.7.2 Resistência à compressão

O ensaio de compressão é uma ótima maneira de avaliar as propriedades mecânicas dos materiais, principalmente àqueles que apresentam um comportamento frágil. No caso dos aços ferramentas, onde são submetidos em altas cargas compressivas, o ensaio permite avaliar o comportamento elástico e plástico do material. Neste viés, os materiais obtidos pelo processo de sinterização neste trabalho além da condição como recebida, foram submetidos ao ensaio de compressão. As condições foram às mesmas para o ensaio de dureza, no entanto não foi avaliado na condição temperada, pois devido a fragilidade apresentada dos aços ferramentas após a têmpera, esses materiais não são aplicados nesta condição.

As curvas de tensão *versus* deformação das amostras no estado como recebida (recozido) estão representadas na figura 75. As séries V8SC, V8VC e V8(VMoCr)C estão representadas nas figuras 76 e 77, onde a primeira representa condição sinterizada enquanto a segunda, representa as condições após aos tratamentos térmicos, ou seja, após sinterização, têmpera e duplo revenido. A partir dessas curvas, foi possível obter os resultados de módulo de elasticidade e resistência à compressão, apresentados na tabela 25.

A média do módulo de elasticidade encontrado nas amostras como recebida foi próximo de 15,54 GPa, correspondendo a 6,75% referente ao valor cedido pelo catálogo da Uddeholm (2016). No entanto, o valor referente ao catálogo representa no estado revenido. Como o módulo de elasticidade representa a rigidez do material, ou seja, a razão entre a tensão aplicada e deformação, o aço no estado recozido apresenta valores inferiores de tensão aplicada enquanto a deformação é maior, diminuindo os valores do módulo de elasticidade. Geralmente, essa relação é correspondente ao comportamento dúctil do material. No caso dos aços temperados e revenidos, os valores de tensão aplicados são elevados, e a deformação é mínima. Assim, o aço apresenta alta rigidez, tendo um comportamento frágil.

Outra possível justificativa para o baixo módulo de elasticidade é decorrente de falhas durante o ensaio de compressão. Apesar do ensaio de compressão parecer simples, muitas vezes é difícil de mensurar as propriedades mecânicas devido aos leves desalinhamentos podem criar tensões de flexão e tração. Tais erros podem ser decorrentes a partir do desalinhamento entre: o bloco de carga e o tamanho de corpo de prova; bloco de carga e deformação do corpo de prova; irregularidades do corpo de prova e carregamento excêntrico (Galdino, 2003) Outra dificuldade encontrada no ensaio de compressão é a existência de atrito entre o corpo de prova e as placas da máquina além da flambagem, decorrente da pequena área da seção transversal em relação a dimensão do corpo de prova (De Souza, 1982)

Com relação as amostras sinterizadas, a série V8SC evidenciou a maior média do módulo de elasticidade (9,66 GPa), apresentando uma diferença de 33,25% com a série V8VC e 35,75% da série V8(VMoCr). Apesar dos valores de densidade e porosidade aparente serem bem próximos, a série V8SC foi a que apresentou maior densificação e menor porosidade. Possivelmente, essa pequena diferença foi suficiente para intensificar o módulo de elasticidade.

No caso das amostras temperas e revenidas, as três séries apresentaram valores próximos, embora a série V8(VMoCr)C apresentar o maior valor. No entanto, devido o elevado valor do desvio padrão, principalmente da série V8SC, não é possível afirmar com veracidade. O que é capaz de observar, é o grande aumento do módulo de elasticidade em relação às amostras somente sinterizadas.

Comparando as condições de tratamento térmico entre revenimento e sinterização, a amostra V8SC apresentou um aumento de 42,89%, enquanto a série V8VC e V8(VMoCr)C, aumentaram 63,32% e 60,34%, respectivamente. Eventualmente, os aumentos apresentados podem estar relacionados com a possível re-sinterização durante os tratamentos térmicos, o que reduz a porosidade, além da transformação de fase matriz, de ferrítica para martensítica. Essa

transformação microestrutural aumenta consideravelmente as propriedades mecânicas, uma vez que, a martensita, é uma fase dura e frágil.

O baixo módulo de elasticidade encontrado nas amostras desenvolvidas neste trabalho é decorrente da presença de porosidade, presente em quase todos casos onde os materiais são produzidos por sinterização. Na pesquisa de Kuffner et al., (2017) por exemplo, o módulo de elasticidade do material sinterizado em relação ao material especificado (fundido) correspondeu a 1% (GPa). No estudo feito por Matos (2018), na qual investigou a reutilização da liga X22CoMoV12-1, a média do módulo de elasticidade entre os materiais desenvolvidos correspondeu a 2,07% (GPa) do material na condição fundida. Um fato que foi observado nessas pesquisas é a relação entre módulo de elasticidade e percentual de porosidade, sendo grandezas inversamente proporcionais, coerentes com a relação proposta por Gibson e Ashby (1999), onde desenvolveram as equações 8 e 9, onde σ e E correspondem a resistência à tração e módulo de elasticidade do material sinterizado, enquanto σ_0 e E_0 correspondem às mesmas propriedades, porém totalmente denso. C_1 , C_2 , n_1 e n_2 são constantes dos materiais, dependente da estrutura do poro. A porosidade é calculada a partir da relação $(1-\rho/\rho_0)$, onde ρ corresponde a densidade do material sinterizado e ρ_0 da densidade teórica.

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = C_1 \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{n_1} \quad (8)$$

$$\frac{E}{E_0} = C_2 \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{n_2} \quad (9)$$

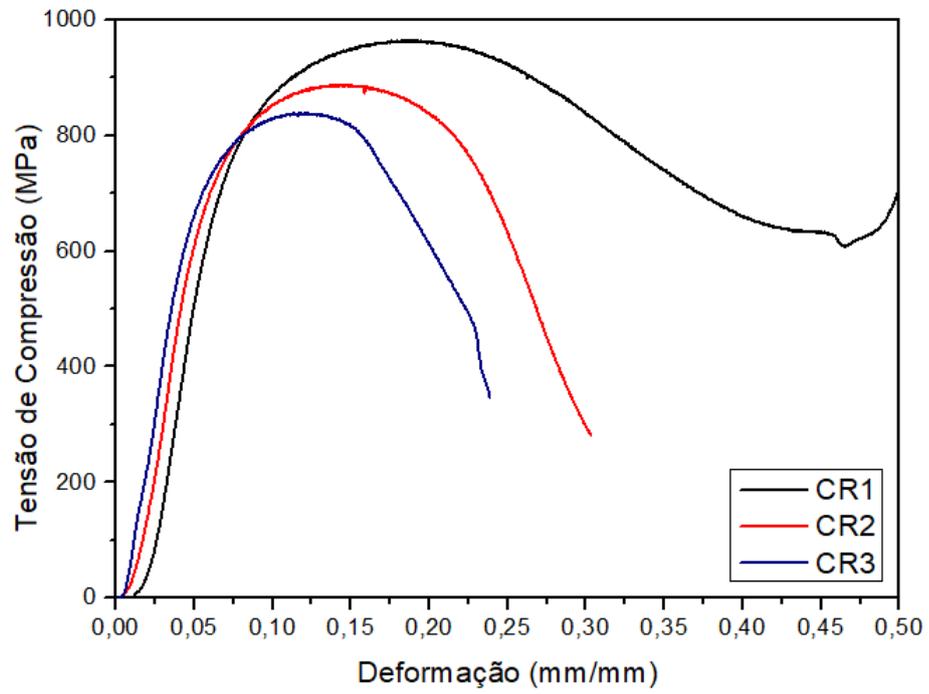
Com estas relações, observa-se que tanto a resistência quanto ao módulo de elasticidade aumenta com a diminuição da porosidade. Uma das alternativas para elevar as propriedades mecânicas é o aumento da temperatura de sinterização, que nestes casos intensificam o processo de difusão atômica e conseqüentemente, reduz a fração de porosidade. O estudo feito por Xu, Hodson e Cao (2016), foi possível compreender tal fato, onde as propriedades mecânicas aumentaram com a temperatura de sinterização.

Tabela 25 - Tensão de Compressão Máxima (MPa) e Módulo de Elasticidade (GPa) das amostras CR, V8SC, V8VC e V8(VMoCr)C nas condições: sinterizadas, temperadas e revenidas

	Tensão de Compressão máxima (MPa)					Módulo de Elasticidade (MPa)			
	CPs	Vanadis®8	V8SC	V8VC	V8(VMoCr)C	Vanadis®8	V8SC	V8VC	V8(VMoCr)C
CR (recozido)	1	964,99	-	-	-	15128,33	-	-	-
	2	887,73	-	-	-	15072,87	-	-	-
	3	838,90	-	-	-	16499,01	-	-	-
Média		897,21	-	-	-	15566,74	-	-	-
Desvio Padrão		63,58	-	-	-	807,85	-	-	-
Sinterizadas	1	-	1243,40	1014,22	984,20	-	12781,01	5642,63	3890,94
	2	-	1375,43	980,96	1216,65	-	9309,97	7909,39	7516,97
	3	-	1712,38	1551,48	1028,97	-	7937,60	7934,92	7650,95
	4	-	972,76	838,21	931,88	-	8615,54	4305,41	9407,79
Média		-	1325,99	1096,22	1040,42	-	9661,03	6448,09	7116,66
Desvio Padrão		-	266,15	271,03	107,39	-	1865,53	1548,06	2006,26
Temperadas + Revenidas	1	-	934,53	2081,88	1669,72	-	10830,39	18675,36	19315,82
	2	-	1205,27	1673,44	1760,67	-	15851,64	17226,51	16760,65
	3	-	1599,33	1593,77	1833,10	-	19050,63	15838,11	18345,51
	4	-	1902,70	1492,06	1332,57	-	21939,94	18586,55	17359,16
Média		-	1410,46	1710,29	1649,02	-	16918,15	17581,63	17945,28
Desvio Padrão		-	426,84	258,61	221,30	-	4759,70	1338,17	1123,31

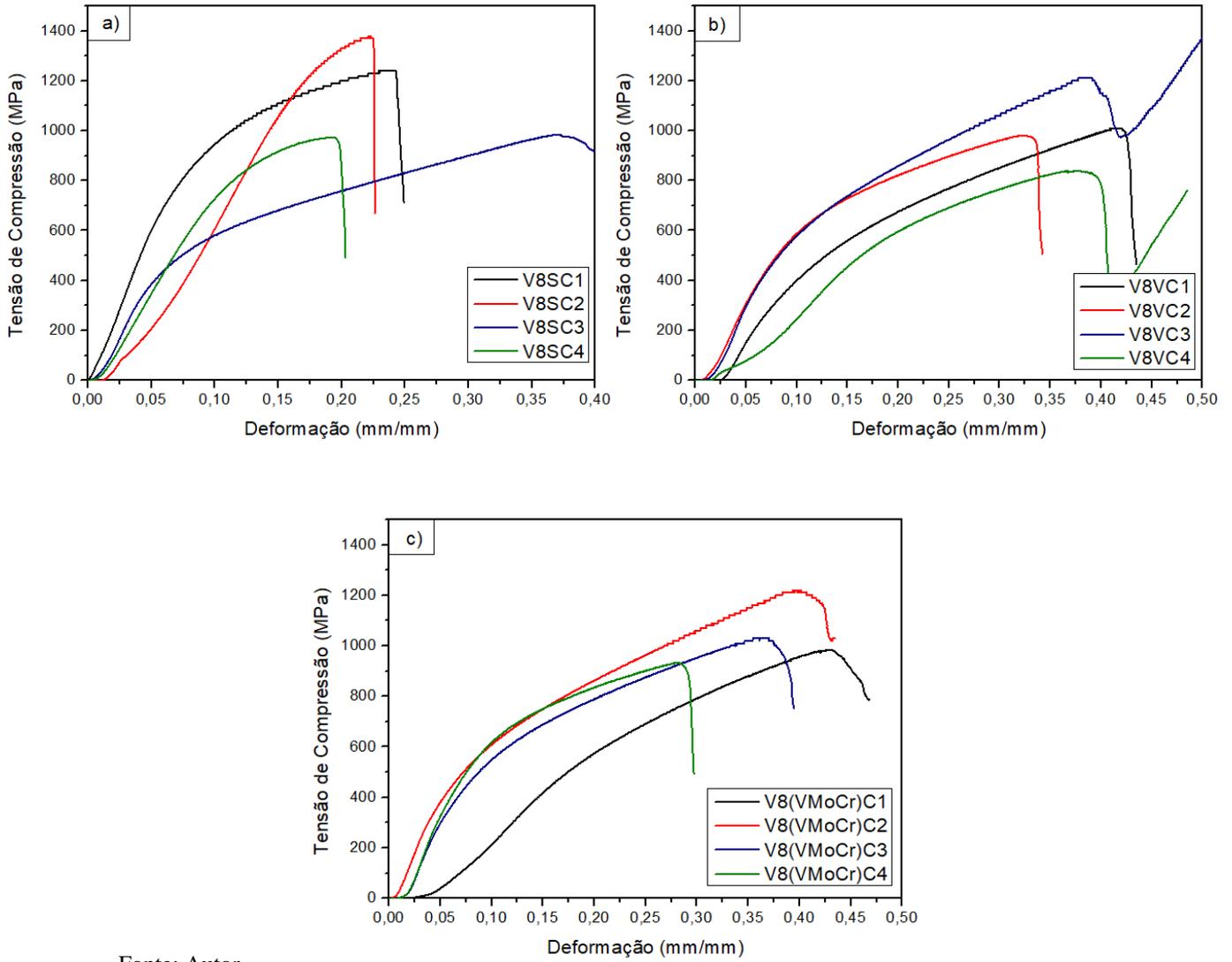
Fonte: Autor.

Figura 75 - Curvas de Tensão de Compressão (MPa) versus deformação (mm/mm) das amostras CR (recozida)



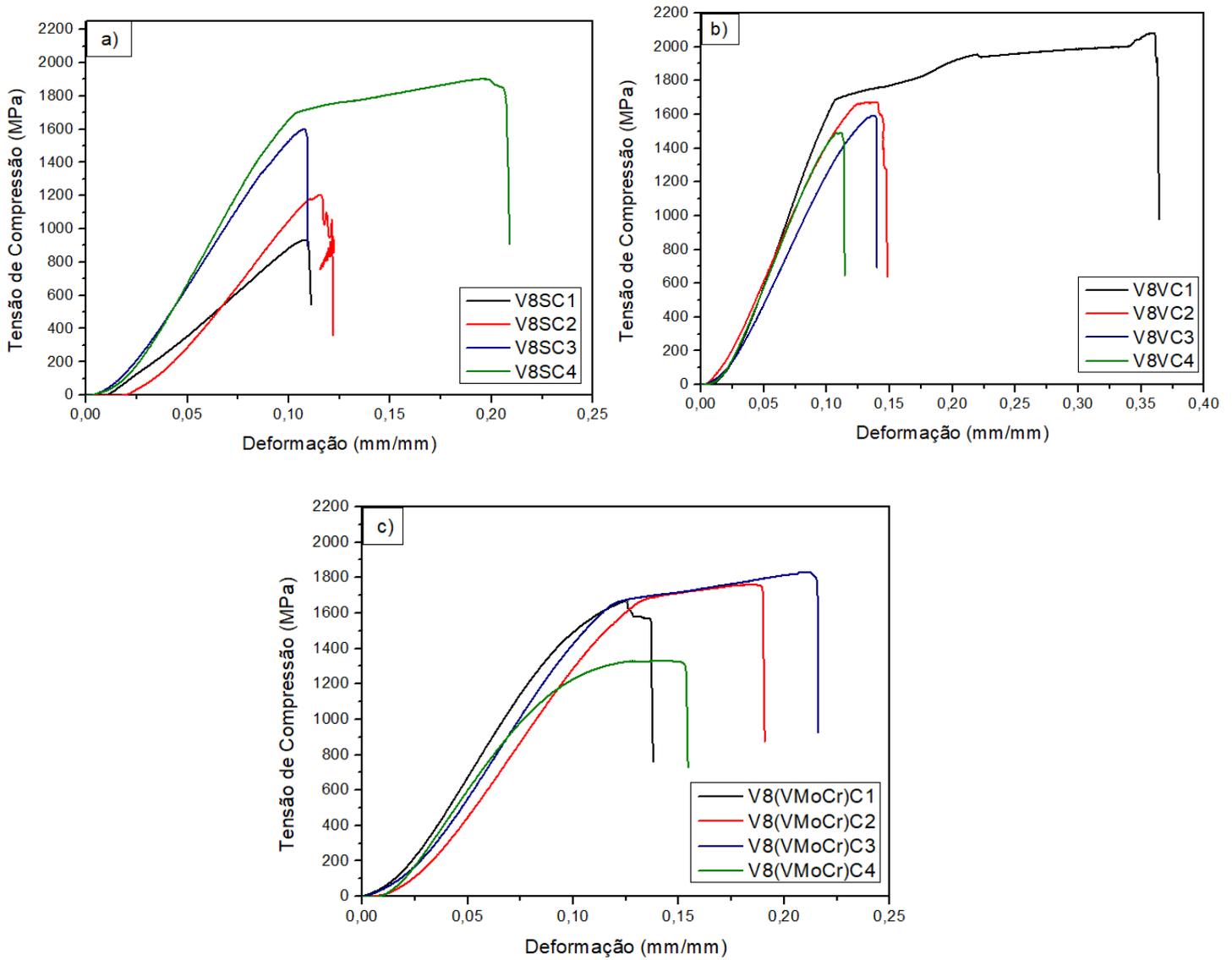
Fonte: Autor.

Figura 76 - Curvas de Tensão de Compressão (MPa) versus deformação (mm/mm) das amostras sinterizada. (a) V8SC; (b) V8VC e (c) V8(VMoCr)C



Fonte: Autor.

Figura 77 - Curvas de Tensão de Compressão (MPa) versus deformação (mm/mm) das amostras após duplo revenimento. (a) V8SC; (b) V8VC e (c) V8(VMoCr)C



Fonte: Autor.

6 CONCLUSÃO

A moagem de alta energia se mostrou ser uma rota alternativa eficiente para a reutilização de cavacos metálicos do aço ferramenta Vanadis^{®8}, considerando a própria reutilização do aço (V8SC), além da obtenção de novos compósitos metálicos (V8VC e V8(VMoCr)C). A partir de todos resultados obtidos neste trabalho, foi possível afirmar:

- A MAE foi eficiente na obtenção de pós metálicos a partir da matéria prima de cavacos, ou seja, foi possível obter pós com granulometria muito finas. Quando se trata do processo de MP, a granulometria adequada para que haja uma boa densificação deve ser inferior a 150 μm . Deste modo, todas as séries apresentaram valores bem inferiores. Foi possível identificar partículas com granulometria próximas de submicrométricas, além de distribuição trimodal, o que favorece a densificação do material;
- Quanto aos parâmetros avaliados (tempo e velocidade de moagem), 30 horas e 400 rpm foram as melhores condições, com aproveitamento médio de 90%v. dos pós de granulometria inferior a 150 μm ;
- Apesar das séries apresentarem pós com granulometria média próximas, a série V8(VMoCr)C foi a mais eficiente, apresentando tamanho médio inferior de 47,97% em relação à série V8SC e 74,56% da série V8VC. No entanto deve-se considerar que a série V8VC apresentou a menor granulometria em apenas 10 horas de moagem. Devido à formação de agregados, os valores referentes a 30 horas de moagem apresentaram valores superiores em relação às duas séries da pesquisa;
- A densificação aparente das amostras evidenciaram valores satisfatórios (superiores a 80%). Em relação ao material CR, as amostras V8VC apresentaram uma densificação de 84,45% e de 87,06% para as amostras de V8(VMoCr)C. O maior percentual de densificação apresentado foram das amostras V8SC, apresentando um valor médio de 87,46%;
- Em relação aos tratamentos térmicos (sinterização, têmpera e revenimento), os materiais desenvolvidos neste trabalho apresentaram as mesmas características do material CR. No TT de sinterização, todas amostras apresentaram uma matriz ferrítica (Fe- α) com a distribuição de carbeto MC (VC). Após ao TT de têmpera, as fases presentes foram: MC (carbeto de vanádio), martensita (α'), austenita retida (γ_R) além da presença de óxidos (Fe₂O₃) devido ao tratamento feito sem uma atmosfera inerte. Quanto ao revenimento, foi possível observar a estabilidade dos carbeto MC, além da

transformação a martensita e austenita retida em martensita revenida. Com o MEV, foi possível identificar todas as fases citadas além dos poros e carbeto adicionados durante a moagem;

- Em relação ao ensaio de microdureza, considerando a condição após o revenimento na qual o Vanadis^{®8} é aplicado, todos os materiais desenvolvidos neste trabalho apresentaram valores de microdureza próximos e/ou iguais ao material CR, considerando o desvio padrão. Quanto ao ensaio de compressão, a resistência máxima à compressão das amostras sinterizadas foi superior à do material CR, porém com o módulo de elasticidade inferior. Após o revenimento, a resistência máxima à compressão das amostras desenvolvidas neste trabalho foi próxima. A amostra V8VC apresentou o melhor resultado (1710,29 MPa), enquanto as séries V8(VMoCr)C e V8SC apresentaram valores de 1649,02 e 1410,46 MPa. Apesar de apresentarem valores elevados quando comparados com outros materiais processados por MP, o valor do módulo de elasticidade foi baixo quando comparado com o material especificado (230 GPa), devido à presença de porosidade.

Em resumo, foi possível concluir que o processo de MP foi uma alternativa excelente quanto às propriedades estruturais e mecânicas, além do processo de MAE ser um processo economicamente viável.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseados nos resultados obtidos, sugere-se para os futuros trabalhos;

- Estudo do planejamento fatorial (DOE – *Design of Experiments*) em relação ao percentual da adição de carbetos e temperatura de sinterização;
- Ensaio de tribologia para avaliar a resistência ao desgaste do material, uma vez que, o Vanadis^{®8} é caracterizado pela elevada propriedade;
- Compactação e sinterização pela prensa isostática a quente (HIP) para avaliar a possibilidade da obtenção de novos compósitos metálicos com elevada densificação;
- Analisar o custo energético de todo processo de MP para validar o custo final do processamento destes materiais;
- Análise qualitativa e quantitativa dos carbetos MC, para verificar o comportamento morfológico e dimensional durante a MAE e tratamentos térmicos;
- Avaliar a resistência à corrosão do material sinterizado e tratado termicamente;
- Tratamento térmico (têmpera) abaixo de zero para verificar o comportamento microestrutural e das propriedades mecânicas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-OQAIL, A. et al. Effect of high energy ball milling on strengthening of Cu-ZrO₂ nanocomposites. **Ceramics International**, v. 45, n. 5, p. 5866-5875, 2019.

AHAMED, Hafeez; SENTHILKUMAR, V. Role of nano-size reinforcement and milling on the synthesis of nano-crystalline aluminium alloy composites by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, n. 2, p. 772-782, 2010

American Society for Metals. **Metals Handbook**. v. 1, 7^a ed., 1983

ASM Handbook – Heat treatment of secondary – hardening **High-Alloy Tool Steels** – v.7, 2015

ASM Handbook – Tool Steels. **ASM International** – 2^o ed. p. 346-361, 1998

ASTM A 681-08

BAILON-POUJOL, Ian; BAILON, Jean-Paul; L'ESPÉRANCE, Gilles. Ball-mill grinding kinetics of master alloys for steel powder metallurgy applications. **Powder technology**, v. 210, n. 3, p. 267-272, 2011.

BALÁŽ, Peter. High-energy milling. In: **Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008. p. 103-132.

BALBINO, N. A. N., **Caracterização Microestrutural e Mecânica dos Metais Duros WC-Ni-Mo e WC-Ni-Cr**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Itajubá. 2016

BANERJEE, Malay Kumar. **Physical Metallurgy of Tool Steels**. 2018.

BAYER, Alan M.; BECHERER, B.; VASCO, Teledyne. High-speed tool steels. **ASM Handbook**., v. 16, p. 51-59, 1989.

BAYKARA, Tarık; BEDIR, H. F. Effects of heat treatment on the mechanical properties of the vanadis 4 extra and vanadis 10 tool steels. 2017.

BENJAMIN, J. S. Mechanical alloying, Scientific American, v. 234, p. 49–48, 1976.

BDEC. **Base de estruturas cristalinas e ASM**. Disponível em: <<https://bdec.dotlib.com.br/cliente/login>>. Acesso em: 10 de Abril de 2020.

BERGER, C.; SCHEERER, H.; ELLERMEIER, J. Modern materials for forming and cutting tools–overview. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 41, n. 1, p. 5-16, 2010.

BIR. **Steel Scrap – a Raw Material for Steelmaking**. Disponível em: <<https://www.bir.org/the-industry/ferrous-metals>>. Acesso em: 13 de Abril de 2020.

BILEK, P.; SOBOTOVÁ, J.; JURCI, P. Evaluation of the microstructural changes in Cr-V ledeburitic tool steel depending on the austenitization temperature. **Materials and Technology**, v. 45, p. 489, 2011

BOCCALINI, M.; GOLDENSTEIN, H. Solidification of high speed steels. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 2, p. 92-115, 2001

BRITO, Francisco Iranylson Gomes de; MEDEIROS, Katarine F.; LOURENÇO, Jorge Magner. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. **Holos**, v. 3, p. 204-211, 2007.

BOHLER. **Ficha técnica de aços ferramenta por metalurgia do pó**. Disponível em: < <https://www.bohler-edelstahl.com/en/>>. Acesso em: 31 de Janeiro de 2021.

BUENO, A.; SCHAEFFER, L. Materiais e tratamentos superficiais aplicados à ferramentas para metalurgia do pó. In: **Anais da 1ª Conferência Internacional de Metalurgia do Pó-Brasil-RS**. 2010

ÇARDAKLI, İsmail Seçkin; KALKANLI, Ali. Effect of solidification rate on microstructure and primary carbides of AISI DC 53 cold work tool steel. **China Foundry**, v. 16, n. 3, p. 211-216, 2019.

CASTAGNET, Mariano. **Avaliação da compressibilidade de misturas de pós de nióbio e alumínio ativadas mecanicamente**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2008

CHANG, I.; ZHAO, Y. *Advances in powder metallurgy: properties, processing and applications*. [S.l.]: Elsevier, 2013.

CHANG, S. H. et al. Effects of sintering process and heat treatments on microstructures and mechanical properties of Vanadis 4 tool steel added with TiC powders. **Powder metallurgy**, v. 54, n. 4, p. 507-512, 2011.

CHANG, S. H. et al. Evaluation of the microstructure and properties of Cr₃C₂ powders added to Vanadis 4 alloy steel via vacuum sintering and heat treatments. **Kovove Materialy-Metallic Materials**, v. 57, n. 5, p. 317-327, 2019.

CHANG, Shih-Hsien; YEH, Po-Ting; HUANG, Kuo-Tsung. Microstructures, mechanical properties and corrosion behaviors of NbC added to Vanadis 4 tool steel via vacuum sintering and heat treatments. **Vacuum**, v. 142, p. 123-130, 2017.

CHIAVERINI, V. **Metalurgia do pó**. São Paulo, Brasil: Associação Brasileira de Metalurgia e materiais - ABM, 4ª Edição, 2001.

CRIADO, J. M.; ALCALA, M. D.; REAL, C. Influence of the atmosphere control during the grinding of titanium powder on its reactivity towards the conversion into titanium nitride. **Solid state ionics**, v. 101, p. 1387-1391, 1997.

CRICIBLE INDUSTRIES. **Ficha técnica de aços ferramenta por metalurgia do pó**. Disponível em: < [https:// www.crucible.com](https://www.crucible.com) >. Acesso em: 31 de Janeiro de 2021.

DANNINGER, H.; GIERL-MAYER, C. Advanced powder metallurgy steel alloys. In: **Advances in Powder Metallurgy**. Woodhead Publishing, 2013. p. 149-201.

DAS, D.; DUTTA, A. K.; RAY, K. K. On the refinement of carbide precipitates by cryotreatment in AISI D2 steel. **Philosophical Magazine**, v. 89, n. 1, p. 55-76, 2009.

DAS, Debdulal; DUTTA, Apurba Kishore; RAY, Kalyan Kumar. Sub-zero treatments of AISI D2 steel: Part I. Microstructure and hardness. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 9, p. 2182-2193, 2010.

DELFORGE, Daniel Yvan Martin et al. **Cavaco de um aço inoxidável austenítico reciclado por metalurgia do pó: uma rota alternativa para o reaproveitamento de materiais metálicos**. Tese de doutorado. 2007.

DELFORGE, Daniel Yvan Martin et al. Sinterização de uma mistura de cavaco de aço inoxidável com pó do mesmo material: uma nova tecnologia para a reciclagem de metais. **Em: Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 1, p. 95-100, 2007.

DELO, LEDEBURITNA JEKLA Cr-V. ZA; HLADNEM, V.; JURČI, Peter. Cr-V LEDEBURITIC COLD-WORK TOOL STEELS. **Materiali in tehnologije**, v. 45, n. 5, p. 383-394, 2011.

DEMIR, Halil; GÜNDÜZ, Süleyman; ERDEN, Mehmet Akif. Influence of the heat treatment on the microstructure and machinability of AISI H13 hot work tool steel. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 95, n. 5-8, p. 2951-2958, 2018

DE SOUZA, Sergio Augusto. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos: Fundamentos teóricos e práticos**. Editora Blucher, 1982.

DIAS, A. N. O., Produção e Caracterização da liga Bronze de Alumínio obtida via Metalurgia do Pó utilizando Moagem de alta energia. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Itajubá. 2018

DIAS, Alexandre Nogueira Ottoboni et al. Effect of high energy milling time of the aluminum bronze alloy obtained by powder metallurgy with niobium carbide addition. **Materials Research**, v. 20, n. 3, p. 747-754, 2017.

DINGER, Dennis R.; FUNK, James E. Particle-packing phenomena and their application in materials processing. **Mrs Bulletin**, v. 22, n. 12, p. 19-23, 1997.

EL-ESKANDARANY, M. Sherif. **Mechanical alloying: For fabrication of advanced engineering materials**. William Andrew, 2001.

EPP, J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In: **Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods**. Woodhead Publishing, 2016. p. 81-124.

FADDA, Sarah et al. Modelling breakage and reagglomeration during fine dry grinding in ball milling devices. **Powder Technology**, v. 194, n. 3, p. 207-216, 2009.

FERNANDES, C. M.; PUGA, J.; SENOS, A. M. R. Nanometric WC-12 wt% AISI 304 powders obtained by high energy ball milling. **Advanced Powder Technology**, v. 30, n. 5, p. 1018-1024, 2019.

FUKAURA, Kenzo et al. Improvement of strength and toughness of SKD11 type cold work tool steel. **Tetsu to Hagané**, v. 84, n. 3, p. 230-235, 1998

GALDINO, André Gustavo de Sousa. **Caracterização mecânica e microestrutural de cerâmicas porosas obtidas a partir de diferentes aluminas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, 2003.

GARCÍA, C. et al. Effect of vanadium carbide on dry sliding wear behavior of powder metallurgy AISI M2 high speed steel processed by concentrated solar energy. **Materials Characterization**, v. 121, p. 175-186, 2016.

GATAMORTA, F. et al. Optimization of the high energy milling process of chips of a stainless steel using the response surface modeling. In: **Mechanics of Composite, Hybrid and Multifunctional Materials**, Volume 5. [S.l.]: Springer, 2019. p. 237–242.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing**, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 2005

GERMAN, Randall M. **Powder Metallurgy of Iron and Steel**. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 1998.

GHADIRI M., FARHADPOUR, F.A., CLIFT R., SEVILLE, J.P.K. **Particle characterization size and morphology**, The Institute of Metals Series on Powder Metallurgy - An Overview. London, p.56-75, 1991

GHEISARI, Kh et al. The effect of milling speed on the structural properties of mechanically alloyed Fe–45% Ni powders. **Journal of alloys and compounds**, v. 472, n. 1-2, p. 416-420, 2009

GONZALEZ-POCIÑO, Alejandro; ALVAREZ-ANTOLIN, Florentino; ASENSIO-LOZANO, Juan. Optimization of quenching and tempering parameters for the precipitation of M_7C_3 and MC secondary carbides and the removal of the austenite retained in Vanadis 10 tool steel. **Metals**, v. 9, n. 6, p. 627, 2019

GROSSI, Lara Jardim. **Estudo da influência do tempo de moagem na obtenção da liga Cu-13Al-4Ni via metalurgia do pó**. 2016

GUBERNAT, Agnieszka; ZYCH, Lukasz. The isothermal sintering of the single-phase non-stoichiometric niobium carbide (NbC_{1-x}) and tantalum carbide (TaC_{1-x}). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 12, p. 2885-2894, 2014.

HUANG, Kuo-Tsung et al. Microstructural Characteristics and Properties of Adding Vanadium Carbide Powders to Vanadis 4 Tool Steel through Vacuum Sintering and Heat Treatments. **Materials transactions**, v. 59, n. 10, p. 1596-1602, 2018.

HUANG, Kuo-Tsung; CHANG, Shih-Hsien; YEH, Po-Ting. Microstructures and Mechanical Properties of TaC Added to Vanadis 4 Tool Steel through. Vacuum Sintering and Heat Treatments. **ISIJ International**, v. 57, n. 7, p. 1252-1260, 2017

HUMPHREYS, Frederick John; HATHERLY, Max. **Recrystallization and related annealing phenomena**. Elsevier, 2012.

JURČI, P. Microstructural development in rapidly solidified powder of M2 type high speed steel during annealing. **Powder metallurgy**, v. 41, n. 4, p. 269-273, 1998.

JURČI, Peter et al. Subzero treatment of P/M Vanadis 6 ledeburitic tool steel. **International Heat Treatment and Surface Engineering**, v. 7, n. 3, p. 125-128, 2013.

JURČI, Peter. Effect of Different Surface Conditions on Toughness of Vanadis 6 Cold Work Die Steel—A Review. **Materials**, v. 12, n. 10, p. 1660, 2019.

KIM, Hoyoung et al. Evolution of carbides in cold-work tool steels. **Materials Characterization**, v. 107, p. 376-385, 2015

KLAR, Erhard; SAMAL, Prasan K. **Powder metallurgy stainless steels: processing, microstructures, and properties**. ASM international, 2007.

KOCH, C. C. Materials synthesis by mechanical alloying. **Annual review of materials science**, v. 19, n. 1, p. 121-143, 1989.

KUFFNER, Bruna Horta Bastos et al. Study of the AISI 52100 steel reuse through the powder metallurgy route using high energy ball milling. **Materials Research**, v. 21, n. 1, 2017

KUFFNER, Bruna Horta Bastos. **Estudo do reaproveitamento do Aço AISI 52100 pela rota de Metalurgia do pó utilizando moagem de Alta Energia**. 2015.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1978.

LAVERY, N. P. et al. Effects of hot isostatic pressing on the elastic modulus and tensile properties of 316L parts made by powder bed laser fusion. **Materials Science and Engineering: A**, v. 693, p. 186-213, 2017

LIMA, E. P. R. **Desenvolvimento e análise de desempenho de ferramentas de aço rápido sinterizadas**. 2008. 85 p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008

LOMNE, Vpliv Trdote IN; JEKLA, Orodnega. Influence of the substrate hardness and fracture toughness on the dynamic wear properties of coated tool steels. **Materiali in tehnologije**, v. 53, n. 4, p. 565-574, 2019

LV, Yi-Ju et al. Effects of ball-to-powder weight ratio on the performance of LiFePO₄/C prepared by wet-milling assisted carbothermal reduction. **Powder technology**, v. 253, p. 467-473, 2014

MAHESH, K.; SANKARAN, S.; VENUGOPAL, P. Microstructural characterization and mechanical properties of powder metallurgy dual phase steel preforms, *Journal of Materials Science & Technology*, v. 28, p. 1085–1094, 2012.

MASCARENHAS, João MG. Powder metallurgy: a major partner of the sustainable development. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications Ltd, 2004. p. 857-860.

MATOS, R. A. G. Influência da adição de NbC, VC e WC na reciclagem dos cavacos da liga da série X22 por metalurgia do pó. Tese de doutorado. Universidade Federal de Itajubá. 2018

MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. UFSC, Santa Catarina, 2004.

MEDVEDEVA, Anna et al. High-temperature properties and microstructural stability of hot-work tool steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 523, n. 1-2, p. 39-46, 2009.

MENDONÇA, C. d. S. P. Produção do compósito aço inoxidável dúplex-carbetos por meio de moagem de alta energia. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Itajubá. 2018

MENDONÇA, Claudiney de Sales Pereira et al. Recycling Chips of Stainless Steel by High Energy Ball Milling. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications Ltd, 2018. p. 454-459.

MERTENS, Raya et al. Influence of powder bed preheating on microstructure and mechanical properties of H13 tool steel SLM parts. **Physics Procedia**, v. 83, p. 882-890, 2016

MESQUITA, Rafael A. (Ed.). **Tool steels: Properties and performance**. CRC press, 2016.

MESQUITA, Rafael Agnelli; BARBOSA, Celso Antonio. High-speed steels produced by conventional casting, spray forming and powder metallurgy. In: **Materials science forum**. Trans Tech Publications Ltd, 2005. p. 244-250.

MULLIS, A. M.; MCCARTHY, I. N.; COCHRANE, R. F. High speed imaging of the flow during close-coupled gas atomisation: Effect of melt delivery nozzle geometry. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 211, n. 9, p. 1471-1477, 2011.

OLIVEIRA, Diego Armando. ESTUDO DA VIABILIDADE DE PRODUÇÃO DE UMA PEÇA POR METALURGIA DO PÓ. **Ensaio USF**, v. 1, n. 1, p. 27-41, 2019.

OLIVEIRA, Wellington Cordeiro et al. **Estudo da viabilidade de uso do aço ferramenta AISI D6 para corte de placas de baterias chumbo-ácido**. 2018.

PAZ, Vinícius de Freitas. **Estudo e caracterização metalográfica da resistência ao desgaste em aços ferramenta sinterizados, temperados a vácuo, utilizados em matrizes de estampagem**. 2016.

PINTO, G. B. **Análise do efeito do tempo da moagem de alta energia no tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina do WC-Co**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

RAJAN, T. V.; SHARMA, C. P.; SHARMA, Ashok. **Heat treatment: Principles and techniques**. PHI Learning Pvt. Ltd., 2011.

RIZZO, Ernandes Marcos da Silveira et al. Analise numerica e experimental da solidificação do aço rapido M2 no processo de fundição de precisão. 1994

ROBERTS, George Adam; KENNEDY, Richard; KRAUSS, George. **Tool steels**. ASM International, 1998.

ŠALAK, Andrej; SELECKÁ, Marcela; DANNINGER, Herbert. **Machinability of powder metallurgy steels**. Cambridge Int Science Publishing, 2005.

SCHLATTER, Djeison. **Efeito da têmpera e revenido nas propriedades mecânicas e microestruturais de aços rápidos obtidos por processos convencionais e metalurgia do pó**. 2012

SILVA, Andre Luiz da Costa E.; MEI, Paulo Roberto. **Aços e ligas especiais**. Edgard Blücher, 2006.

SOARES JUNIOR, Edmo. **Efeito do tratamento térmico na microestrutura e nas propriedades mecânicas de aços ferramenta para trabalho a frio**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SOARES, Lucas Dias; OLIVEIRA, Jacson Soares; THESING, Leandro Antonio. METALURGIA DO PÓ: MÉTODOS E APLICAÇÕES. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 10, n. 2, 2019.

SOBOTOVA, Jana et al. Diagnostics of the Microstructural Changes in Sub-zero Processed Vanadis 6 P/M Ledeburitic Tool Steel. **Materials and technology**, v. 47, p. 93-98, 2013.

SOBOTOVA, Jana; JURCI, Petr; DLOUHY, Ivo. The effect of subzero treatment on microstructure, fracture toughness, and wear resistance of Vanadis 6 tool steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 652, p. 192-204, 2016

SOBOTOVÁ, Jana; KUŘÍK, Martin; CEJP, Jiří. Influence of Heat Treatment Conditions on Properties of High-Speed P/M Steel Vanadis 30. In: **Key Engineering Materials**. Trans Tech Publications Ltd, 2015. p. 17-22.

SOMMITSCH, Christof et al. Lifetime evaluation of two different hot work tool steels in aluminium extrusion. **Computational materials science**, v. 43, n. 1, p. 82-91, 2008.

SOUFIANI, A. Mahboubi; ENAYATI, M. H.; KARIMZADEH, Fabrication. Fabrication and characterization of nanostructured Ti6Al4V powder from machining scraps. **Advanced Powder Technology**, v. 21, n. 3, p. 336-340, 2010

SOUFIANI, A. Mahboubi; ENAYATI, M. H.; KARIMZADEH, Fabrication. Fabrication and characterization of nanostructured Ti6Al4V powder from machining scraps. **Advanced Powder Technology**, v. 21, n. 3, p. 336-340, 2010

SURYANARAYANA, Cury. Mechanical alloying and milling. **Progress in materials science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.

TANÁSKI, T. et al. Thermal fatigue influence of laser treated tool steel surface. **Procedia Engineering**, v. 74, p. 429-442, 2014

THUMMLER, Fritz; OBERACKER, Rainer. **Introduction to powder metallurgy**. Oxford Science Publications, 1993. 346, 1993

TIDESTEN, Magnus et al. A New Cold Work PM-Grade Combining High Wear Resistance with High Ductility. **BHM Berg-und Hüttenmännische Monatshefte**, v. 162, n. 3, p. 117-121, 2017.

TOBOŁA, Daniel; CYBORÓN, Jolanta; ŁĘTOCHA, Aneta. Selected properties of Vanadis 8 tool steel after grinding and hard turning. **Mechanik**, v. 90, n. 10, p. 864-866, 2017.

TORNBERG, C.; FÖLZER, A. New optimised manufacturing route for PM tool steels and High Speed Steels. In: **Proceedings of the 6th International Tooling Conference, Karlstad (Sweden)**. 2002. p. 363-376

TORRES, C. S., " TORRES, C. S., L. SCHAEFFER. "**Sinterização de WC-Co com Atmosfera de Argônio, Preparado em Moinho Atritor.**" Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009

TOTTEN, George E. **Steel Heat Treatment Handbook** – Equipment and process design. 2.ed. USA. Taylor and Francis Group. 2006

TRUDEL, Y. Metal Powder Production and Characterizaion. **Powder Metal Technologies and Application**, 1998.

UDDEHOLM. **Ficha técnica Vanadis® 8 SuperClean**. Disponível em: <https://www.uddeholm.com/files/PB_Uddeholm_vanadis_8_english.pdf >. Acesso em: 3 de Fevereiro de 2020.

UPADHYAYA, Gopal S. **Powder metallurgy technology**. Cambridge Int Science Publishing, 1997.

VERMA, P.; SAHA, R.; CHAIRA, D. Waste steel scrap to nanostructured powder and superior compact through powder metallurgy: Powder generation, processing and characterization. **Powder Technology**, v. 326, p. 159-167, 2018

WAN, Bingbing et al. Review of solid state recycling of aluminum chips. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 125, p. 37-47, 2017.

WANG, P. et al. Effect of delta ferrite on impact properties of low carbon 13Cr–4Ni martensitic stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 13-14, p. 3210-3216, 2010

WEIDOW, Jonathan; ANDRÉN, Hans-Olof. Grain and phase boundary segregation in WC–Co with TiC, ZrC, NbC or TaC additions. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 29, n. 1, p. 38-43, 2011.

WIEBNER, Manfred et al. Phase transformation study of a high speed steel powder by high temperature X-ray diffraction. **Materials characterization**, v. 59, n. 7, p. 937-943, 2008.

WORLD STEEL. **A healthy economy needs a healthy steel industry: 2020 World Steel in Figures**. Disponível em: < <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:f7982217-cfde-4fdc-8ba0->

795ed807f513/World%2520Steel%2520in%2520Figures%25202020i.pdf>. Acesso em: 15 de Fevereiro de 2020.

YAN, Fei et al. An investigation of secondary carbides in the spray-formed high alloyed Vanadis 4 steel during tempering. **Materials characterization**, v. 59, n. 7, p. 883-889, 2008. (b)

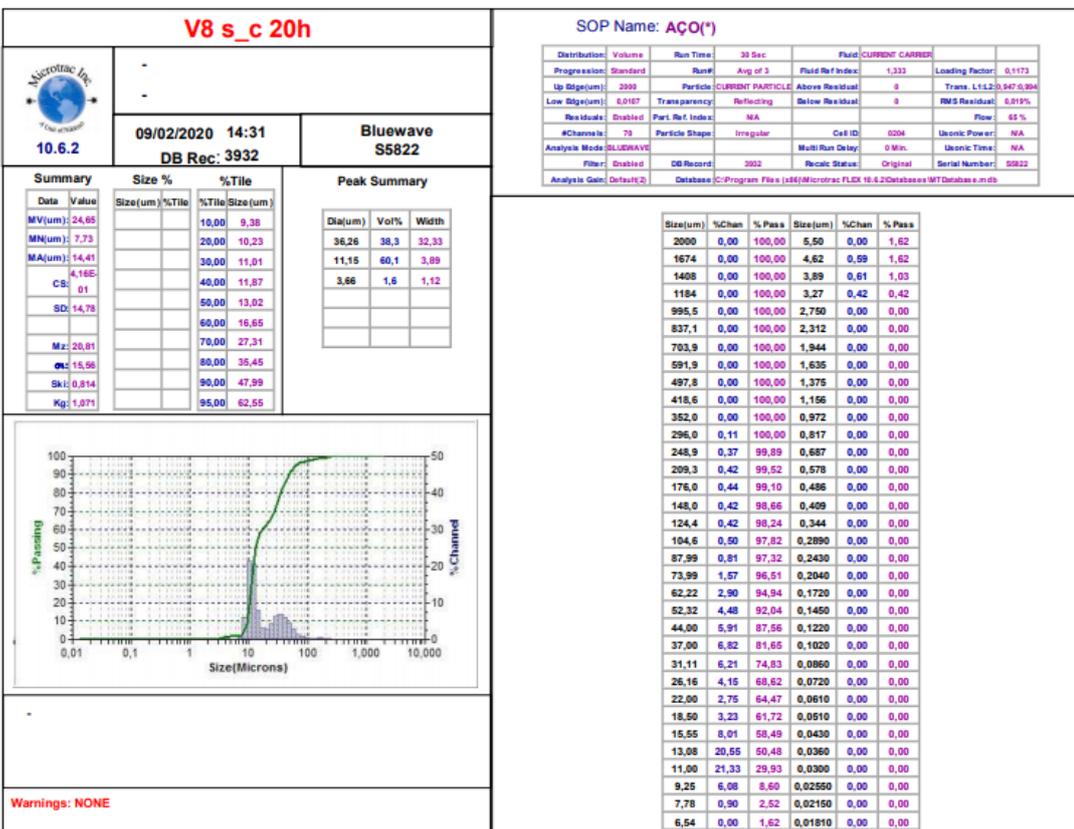
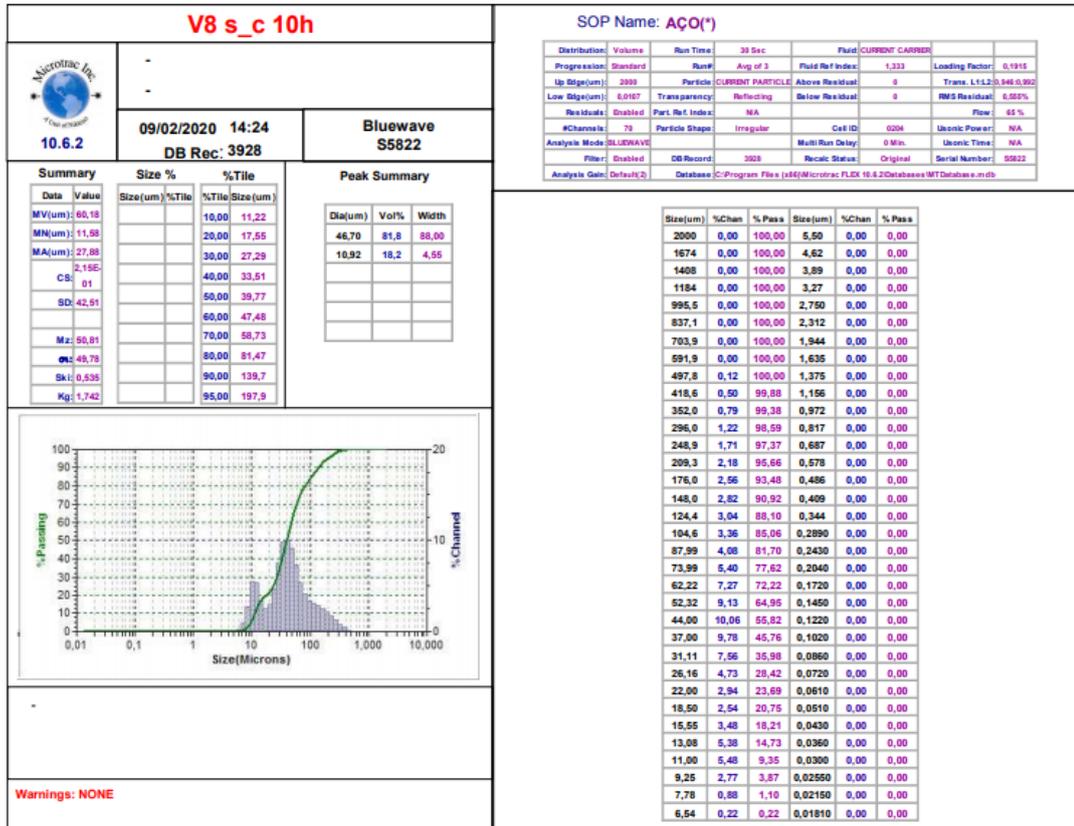
YAN, Fei et al. Microstructure of the spray formed Vanadis 4 steel and its ultrafine structure. **Materials characterization**, v. 59, n. 5, p. 592-597, 2007.

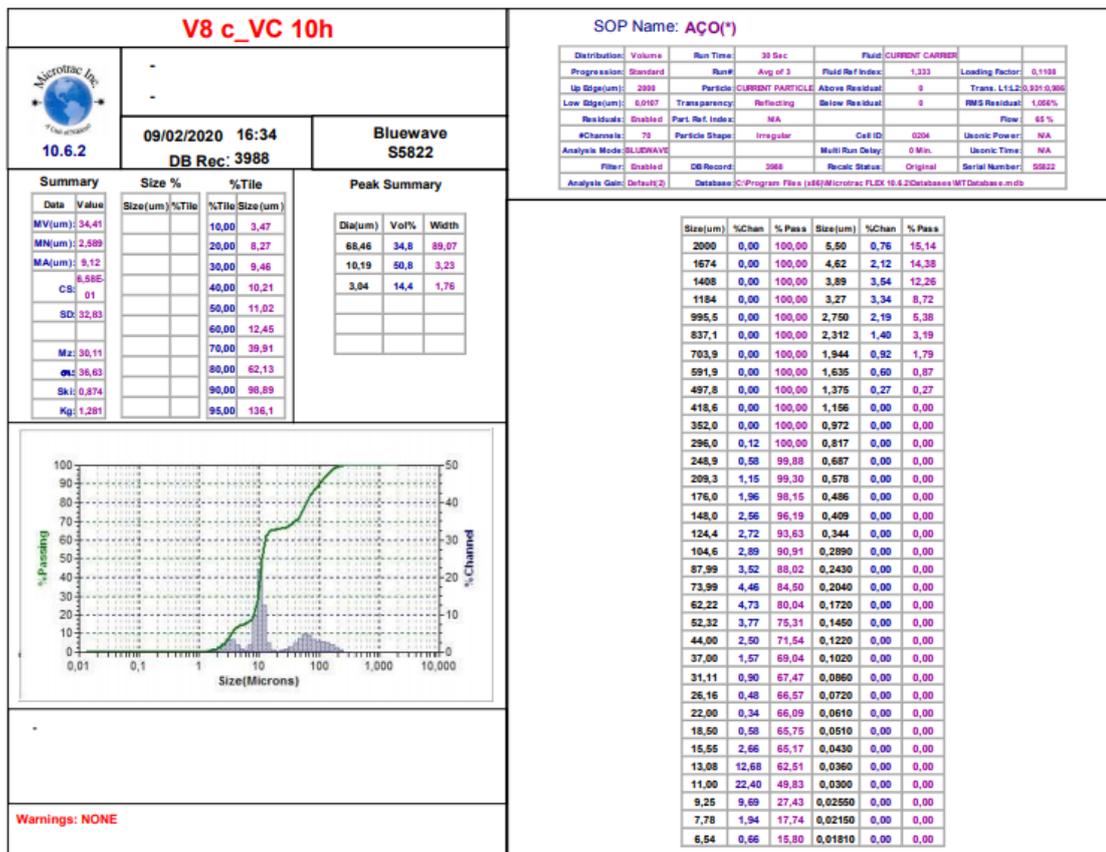
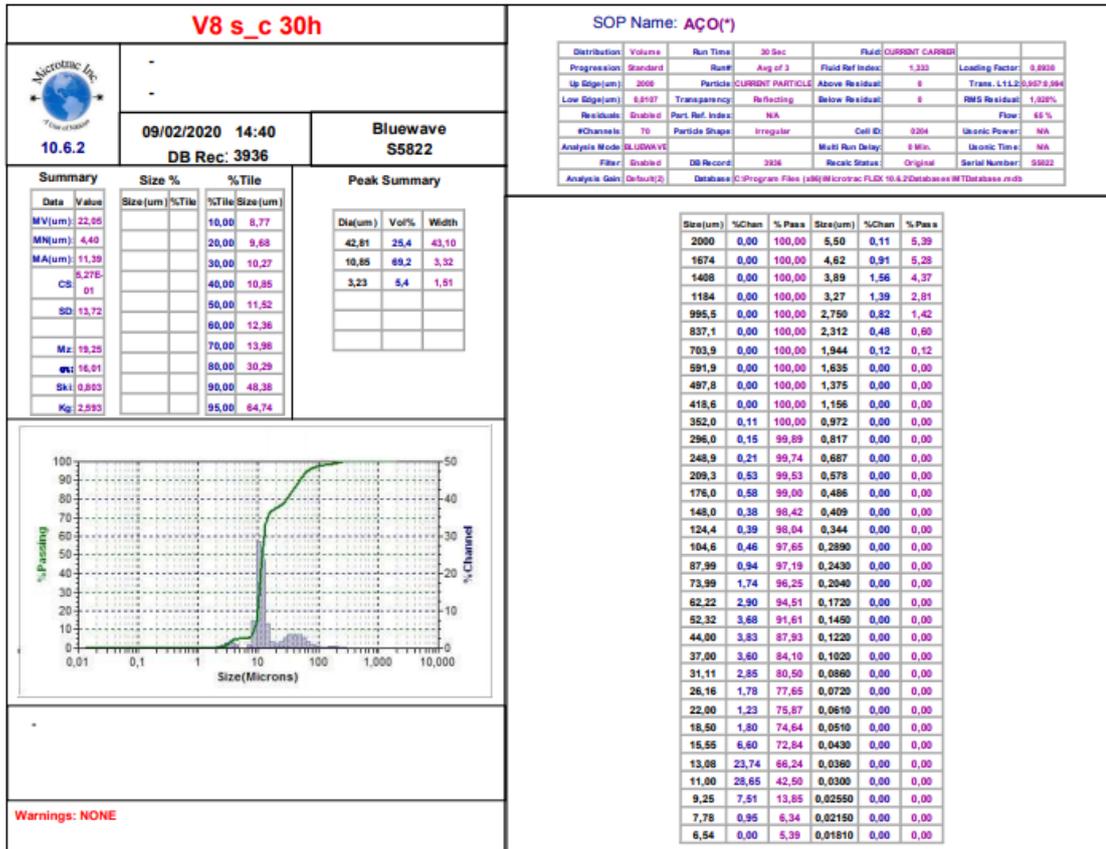
ZAWRAH, M. F. et al. Preparation by mechanical alloying, characterization and sintering of Cu-20 wt.% Al₂O₃ nano composites. **Materials & Design**, v. 46, p. 485-490, 2013.

ZHOU, Xue-feng et al. Morphology, microstructure and decomposition behavior of M₂C carbides in high speed steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 24, n. 1, p. 43-49, 2017

ZOLRIASATEIN, Ashkan et al. Comparative study of SPEX and planetary milling methods for the fabrication of complex metallic alloy nanoparticles. **Micro & Nano Letters**, v. 13, n. 4, p. 448-451, 2018

9 APÊNDICES





V8 c_VC 20h



09/02/2020 16:20
DB Rec: 3980

Bluewave
S5822

Summary

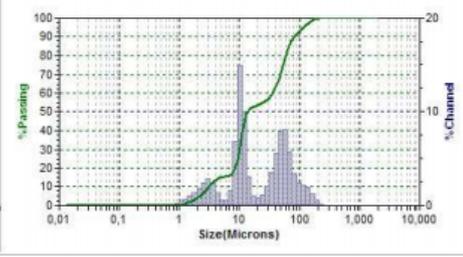
Data	Value
MV(um)	34.96
MN(um)	1.721
MA(um)	8.90
CS	0.74E
SD	29.09
Mz	28.91
Sk1	31.62
Sk2	0.788
Kg	1.891

Size %

Size(um)	%Tile	%Tile	Size(um)
10.00		3.10	
20.00		8.53	
30.00		9.94	
40.00		11.14	
50.00		13.46	
60.00		35.95	
70.00		48.00	
80.00		59.16	
90.00		81.11	
95.00		114.9	

Peak Summary

Dia(um)	Vol%	Width
55.12	46.8	57.87
10.38	38.6	3.77
2.618	14.6	2.01



Warnings: NONE

SOP Name: AÇO(*)

Distribution:	Volume	Run Time:	39 Sec	Fluid:	CURRENT CARRIER	Loading Factor:	0.0709
Progression:	Standard	Run#	Aug of 3	Fluid Ref Index:	1.333	Trans. L1(L2)	0.586(0.865)
Up Size(um):	2000	Particle	CURRENT PARTICLE	Above Residual:	0	RMS Residual:	1.025%
Low Size(um):	0.0107	Transparency:	Reflecting	Below Residual:	0	Flow:	65 %
Residuals:	Enabled	Part. Ref. Index:	NA	Cell ID:	0204	Ultronic Power:	NA
#Channels:	70	Particle Shape:	Irregular	Multi Run Delay:	0 Min.	Ultronic Time:	NA
Analyse Mode:	BLUEWAVE	DB Record:	3980	Recalc Status:	Original	Serial Number:	S0822
Filter:	Enabled	Database:	C:\Program Files (x86)\Microtrac FLEX 10.6.2\Database\MTDatabase.mdb				

Size(um)	%Chan	% Pass	Size(um)	%Chan	% Pass
2000	0.00	100.00	5.50	0.56	15.16
1674	0.00	100.00	4.62	1.34	14.60
1408	0.00	100.00	3.89	2.41	13.26
1184	0.00	100.00	3.27	2.82	10.85
995.5	0.00	100.00	2.750	2.37	8.03
837.1	0.00	100.00	2.312	1.79	5.66
703.9	0.00	100.00	1.944	1.35	3.87
591.9	0.00	100.00	1.635	1.00	2.52
497.8	0.00	100.00	1.375	0.73	1.52
418.6	0.00	100.00	1.156	0.52	0.79
352.0	0.00	100.00	0.972	0.27	0.27
296.0	0.00	100.00	0.817	0.00	0.00
248.9	0.11	100.00	0.687	0.00	0.00
209.3	0.62	99.89	0.578	0.00	0.00
176.0	1.31	99.27	0.486	0.00	0.00
148.0	1.97	97.96	0.409	0.00	0.00
124.4	2.18	95.99	0.344	0.00	0.00
104.6	2.40	93.81	0.2890	0.00	0.00
87.99	3.43	91.41	0.2430	0.00	0.00
73.99	5.75	87.98	0.2040	0.00	0.00
62.22	8.14	82.23	0.1720	0.00	0.00
52.32	7.84	74.09	0.1450	0.00	0.00
44.00	5.55	66.25	0.1220	0.00	0.00
37.00	3.49	60.70	0.1020	0.00	0.00
31.11	2.06	57.21	0.0860	0.00	0.00
26.16	1.14	55.15	0.0720	0.00	0.00
22.00	0.76	54.01	0.0610	0.00	0.00
18.50	1.02	53.25	0.0510	0.00	0.00
15.55	3.04	52.23	0.0430	0.00	0.00
13.08	10.11	49.19	0.0360	0.00	0.00
11.00	14.99	39.08	0.0300	0.00	0.00
9.25	6.81	24.09	0.02550	0.00	0.00
7.78	1.57	17.28	0.02150	0.00	0.00
6.54	0.55	15.71	0.01810	0.00	0.00

V8 c_VC 30h



09/02/2020 16:43
DB Rec: 3992

Bluewave
S5822

Summary

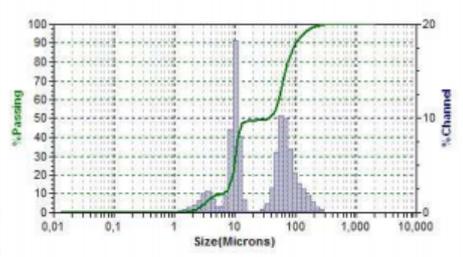
Data	Value
MV(um)	45.13
MN(um)	2.657
MA(um)	12.22
CS	4.91E
SD	36.81
Mz	42.15
Sk1	38.91
Sk2	0.387
Kg	0.932

Size %

Size(um)	%Tile	%Tile	Size(um)
10.00		6.03	
20.00		9.13	
30.00		10.08	
40.00		11.13	
50.00		35.68	
60.00		52.93	
70.00		62.54	
80.00		74.68	
90.00		101.7	
95.00		135.9	

Peak Summary

Dia(um)	Vol%	Width
67.16	51.4	61.84
9.98	39.5	3.02
3.07	9.1	1.89



Warnings: NONE

SOP Name: AÇO(*)

Distribution:	Volume	Run Time:	39 Sec	Fluid:	CURRENT CARRIER	Loading Factor:	0.1151
Progression:	Standard	Run#	Aug of 3	Fluid Ref Index:	1.333	Trans. L1(L2)	0.548(0.868)
Up Size(um):	2000	Particle	CURRENT PARTICLE	Above Residual:	0	RMS Residual:	1.177%
Low Size(um):	0.0107	Transparency:	Reflecting	Below Residual:	0	Flow:	65 %
Residuals:	Enabled	Part. Ref. Index:	NA	Cell ID:	0204	Ultronic Power:	NA
#Channels:	70	Particle Shape:	Irregular	Multi Run Delay:	0 Min.	Ultronic Time:	NA
Analyse Mode:	BLUEWAVE	DB Record:	3992	Recalc Status:	Original	Serial Number:	S0822
Filter:	Enabled	Database:	C:\Program Files (x86)\Microtrac FLEX 10.6.2\Database\MTDatabase.mdb				

Size(um)	%Chan	% Pass	Size(um)	%Chan	% Pass
2000	0.00	100.00	5.50	0.60	9.70
1674	0.00	100.00	4.62	1.45	9.10
1408	0.00	100.00	3.89	2.28	7.65
1184	0.00	100.00	3.27	2.11	5.37
995.5	0.00	100.00	2.750	1.29	3.26
837.1	0.00	100.00	2.312	0.82	1.97
703.9	0.00	100.00	1.944	0.55	1.15
591.9	0.00	100.00	1.635	0.37	0.60
497.8	0.00	100.00	1.375	0.23	0.23
418.6	0.00	100.00	1.156	0.00	0.00
352.0	0.00	100.00	0.972	0.00	0.00
296.0	0.32	100.00	0.817	0.00	0.00
248.9	0.60	99.68	0.687	0.00	0.00
209.3	1.09	99.08	0.578	0.00	0.00
176.0	1.85	97.99	0.486	0.00	0.00
148.0	2.46	96.14	0.409	0.00	0.00
124.4	3.08	93.68	0.344	0.00	0.00
104.6	4.28	90.60	0.2890	0.00	0.00
87.99	6.74	86.32	0.2430	0.00	0.00
73.99	9.89	79.58	0.2040	0.00	0.00
62.22	10.31	69.69	0.1720	0.00	0.00
52.32	6.42	59.38	0.1450	0.00	0.00
44.00	2.67	52.96	0.1220	0.00	0.00
37.00	0.97	50.29	0.1020	0.00	0.00
31.11	0.33	49.32	0.0860	0.00	0.00
26.16	0.12	48.99	0.0720	0.00	0.00
22.00	0.11	48.87	0.0610	0.00	0.00
18.50	0.17	48.76	0.0510	0.00	0.00
15.55	1.33	48.69	0.0430	0.00	0.00
13.08	8.06	47.26	0.0360	0.00	0.00
11.00	18.24	39.20	0.0300	0.00	0.00
9.25	8.79	20.96	0.02550	0.00	0.00
7.78	1.84	12.17	0.02150	0.00	0.00
6.54	0.63	10.33	0.01810	0.00	0.00

V8 c_todos 10h

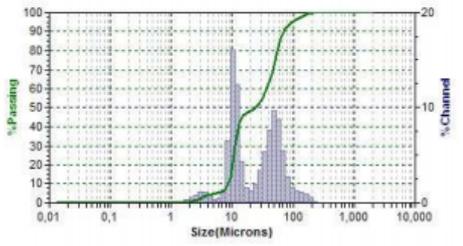


10.6.2

09/02/2020 15:32
DB Rec: 3952

Bluewave
S5822

Summary		Size %		%Tile		Peak Summary		
Data	Value	Size(um)	%Tile	%Tile	Size(um)	Dia(um)	Vol%	Width
MV(um)	34,99	10,00	8,66			49,37	52,1	41,39
MN(um)	3,82	20,00	9,99			10,65	43,1	3,88
MA(um)	14,44	30,00	11,06			3,06	4,8	1,69
CS	4,16E-01	40,00	12,62					
SD	34,93	50,00	23,84					
Mz	30,94	60,00	37,10					
ms	26,04	70,00	46,00					
Sk1	0,503	80,00	54,98					
Kg	0,923	90,00	69,74					
		95,00	94,60					



Warnings: NONE

SOP Name: AÇO(*)

Distribution	Volume	Run Time	30 Sec	Fluid	CURRENT CARRIER	
Progression	Standard	Run#	Avg of 3	Fluid Ref Index	1,333	Loading Factor: 0,991
Up Size(um)	2000	Particle	CURRENT PARTICLE	Above Residual	0	Trans. L142: 0,970,991
Low Size(um)	0,0107	Transparency	Reflecting	Below Residual	0	RMS Residual: 0,883%
Residuals	Enabled	Part. Ref. Index	N/A			Flow: 65 %
#Channels	70	Particle Shape	Irregular	Cell ID	0204	Usonic Power: N/A
Analysis Mode	BLUEWAVE			Multi Run Delay	0 Min.	Usonic Time: N/A
Filter	Enabled	DB Record	3952	Recalc Status	Original	Serial Number: 09322
Analysis Gain	Default(2)	Database	C:\Program Files (x86)\Microtrac\FLUX 10.6.2\Database\MT Database.mdb			

Size(um)	%Chan	% Pass	Size(um)	%Chan	% Pass
2000	0,00	100,00	5,50	0,37	5,17
1674	0,00	100,00	4,62	0,79	4,80
1408	0,00	100,00	3,89	1,16	4,01
1184	0,00	100,00	3,27	1,12	2,85
995,5	0,00	100,00	2,750	0,81	1,73
837,1	0,00	100,00	2,312	0,55	0,92
703,9	0,00	100,00	1,944	0,37	0,37
591,9	0,00	100,00	1,635	0,00	0,00
497,8	0,00	100,00	1,375	0,00	0,00
418,6	0,00	100,00	1,156	0,00	0,00
352,0	0,00	100,00	0,972	0,00	0,00
296,0	0,00	100,00	0,817	0,00	0,00
248,9	0,17	100,00	0,687	0,00	0,00
209,3	0,58	99,83	0,578	0,00	0,00
176,0	0,94	99,25	0,486	0,00	0,00
148,0	1,17	98,31	0,409	0,00	0,00
124,4	1,28	97,14	0,344	0,00	0,00
104,6	1,60	95,86	0,2890	0,00	0,00
87,99	2,74	94,26	0,2430	0,00	0,00
73,99	5,43	91,52	0,2040	0,00	0,00
62,22	8,82	86,09	0,1720	0,00	0,00
52,32	9,66	77,27	0,1450	0,00	0,00
44,00	7,71	67,61	0,1220	0,00	0,00
37,00	5,36	59,90	0,1020	0,00	0,00
31,11	3,38	54,54	0,0860	0,00	0,00
26,16	1,93	51,16	0,0720	0,00	0,00
22,00	1,30	49,23	0,0610	0,00	0,00
18,50	1,63	47,93	0,0510	0,00	0,00
15,55	4,31	46,30	0,0430	0,00	0,00
13,08	12,46	41,99	0,0360	0,00	0,00
11,00	16,14	29,53	0,0300	0,00	0,00
9,25	6,46	13,39	0,02550	0,00	0,00
7,78	1,34	6,93	0,02150	0,00	0,00
6,54	0,42	5,59	0,01810	0,00	0,00

V8 c_todos 20h

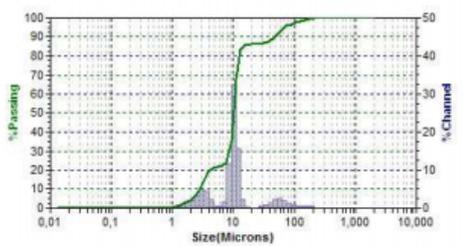


10.6.2

09/02/2020 15:56
DB Rec: 3964

Bluewave
S5822

Summary		Size %		%Tile		Peak Summary		
Data	Value	Size(um)	%Tile	%Tile	Size(um)	Dia(um)	Vol%	Width
MV(um)	17,35	10,00	2,835			58,77	13,9	68,99
MN(um)	1,862	20,00	4,22			10,20	65,2	2,82
MA(um)	6,53	30,00	8,76			2,887	20,9	1,92
CS	8,19E-01	40,00	9,50					
SD	4,87	50,00	10,02					
Mz	8,92	60,00	10,52					
ms	12,92	70,00	11,17					
Sk1	0,2120	80,00	12,31					
Kg	7,81	90,00	47,32					
		95,00	68,66					



Warnings: NONE

SOP Name: AÇO(*)

Distribution	Volume	Run Time	30 Sec	Fluid	CURRENT CARRIER	
Progression	Standard	Run#	Avg of 3	Fluid Ref Index	1,333	Loading Factor: 0,1129
Up Size(um)	2000	Particle	CURRENT PARTICLE	Above Residual	0	Trans. L142: 0,940,966
Low Size(um)	0,0107	Transparency	Reflecting	Below Residual	0	RMS Residual: 1,284%
Residuals	Enabled	Part. Ref. Index	N/A			Flow: 65 %
#Channels	70	Particle Shape	Irregular	Cell ID	0204	Usonic Power: N/A
Analysis Mode	BLUEWAVE			Multi Run Delay	0 Min.	Usonic Time: N/A
Filter	Enabled	DB Record	3964	Recalc Status	Original	Serial Number: 09322
Analysis Gain	Default(2)	Database	C:\Program Files (x86)\Microtrac\FLUX 10.6.2\Database\MT Database.mdb			

Size(um)	%Chan	% Pass	Size(um)	%Chan	% Pass
2000	0,00	100,00	5,50	0,64	21,58
1674	0,00	100,00	4,62	2,27	20,94
1408	0,00	100,00	3,89	4,67	18,67
1184	0,00	100,00	3,27	4,75	14,00
995,5	0,00	100,00	2,750	3,07	9,25
837,1	0,00	100,00	2,312	2,04	6,18
703,9	0,00	100,00	1,944	1,56	4,14
591,9	0,00	100,00	1,635	1,15	2,58
497,8	0,00	100,00	1,375	0,73	1,43
418,6	0,00	100,00	1,156	0,43	0,70
352,0	0,00	100,00	0,972	0,14	0,27
296,0	0,00	100,00	0,817	0,13	0,13
248,9	0,10	100,00	0,687	0,00	0,00
209,3	0,43	99,90	0,578	0,00	0,00
176,0	0,58	99,47	0,486	0,00	0,00
148,0	0,64	98,89	0,409	0,00	0,00
124,4	0,65	98,25	0,344	0,00	0,00
104,6	0,75	97,60	0,2890	0,00	0,00
87,99	1,13	96,85	0,2430	0,00	0,00
73,99	1,87	95,72	0,2040	0,00	0,00
62,22	2,48	93,85	0,1720	0,00	0,00
52,32	2,25	91,37	0,1450	0,00	0,00
44,00	1,55	89,12	0,1220	0,00	0,00
37,00	0,95	87,57	0,1020	0,00	0,00
31,11	0,50	86,62	0,0860	0,00	0,00
26,16	0,00	86,12	0,0720	0,00	0,00
22,00	0,00	86,12	0,0610	0,00	0,00
18,50	0,22	86,12	0,0510	0,00	0,00
15,55	2,23	85,90	0,0430	0,00	0,00
13,08	15,69	83,67	0,0360	0,00	0,00
11,00	32,42	67,98	0,0300	0,00	0,00
9,25	11,82	35,56	0,02550	0,00	0,00
7,78	1,68	23,74	0,02150	0,00	0,00
6,54	0,48	22,06	0,01810	0,00	0,00

V8_c_todos 30h

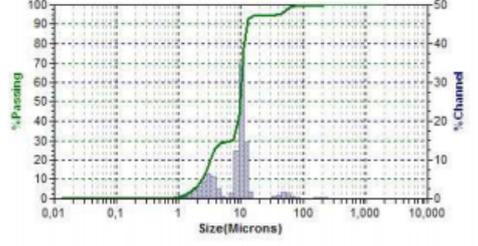


10.6.2

09/02/2020 15:44
DB Rec: 3956

Bluewave
S5822

Summary		Size %		%Tile		Peak Summary		
Data	Value	Size(um)	%Tile	%Tile	Size(um)	Dia(um)	Vol%	Width
MV(um)	11,48			10,00	2,371	51,76	5,9	28,35
MN(um)	1,768			20,00	3,26	10,13	65,8	2,99
MA(um)	5,32			30,00	7,46			
CS	1,128			40,00	9,01			
SD	4,32			50,00	9,61			
				60,00	10,08			
Mz	8,03			70,00	10,55			
wt	8,02			80,00	11,19			
Sk1	0,02294			90,00	12,44			
Kg	2,247			95,00	40,47			



Warnings: NONE

SOP Name: AÇO(*)

Distribution:	Volume	Run Time:	39 Sec	Fluid:	CURRENT CARRIER		
Progression:	Standard	Rate:	Avg of 3	Fluid Ref Index:	1,333	Loading Factor:	0,0705
Up Edge(um):	2000	Particle:	CURRENT PARTICLE	Above Residual:	0	Trans. L1-L2:	0,968-0,989
Low Edge(um):	0,0107	Transparency:	Reflecting	Below Residual:	0	RMS Residual:	1,089%
Residuals:	Enabled	Part. Ref Index:	NA	Flow:	65 %		
#Channels:	79	Particle Shape:	Irregular	Cell ID:	0204	Usonic Power:	NA
Analyse Mode:	BLUEWAVE	Multi Run Delay:	0 Min.	Usonic Time:	NA		
Filter:	Enabled	DB Record:	3956	Recalc Status:	Original	Serial Number:	S5822
Analyse Gain:	Default(2)	Database:	C:\Program Files (x86)\Microtrac\FLEX 10.6.2\Databases\WT Database.mdb				

Size(um)	%Chan	% Pass	Size(um)	%Chan	% Pass
2000	0,00	100,00	5,50	0,65	28,87
1674	0,00	100,00	4,62	2,52	28,32
1408	0,00	100,00	3,89	5,64	25,80
1184	0,00	100,00	3,27	6,28	20,16
995,5	0,00	100,00	2,750	4,42	13,88
837,1	0,00	100,00	2,312	3,05	9,46
703,9	0,00	100,00	1,944	2,27	6,41
591,9	0,00	100,00	1,635	1,69	4,14
497,8	0,00	100,00	1,375	1,19	2,46
418,6	0,00	100,00	1,156	0,78	1,26
352,0	0,00	100,00	0,972	0,48	0,48
296,0	0,11	100,00	0,817	0,00	0,00
248,9	0,17	99,89	0,687	0,00	0,00
209,3	0,21	99,72	0,578	0,00	0,00
176,0	0,18	99,51	0,486	0,00	0,00
148,0	0,00	99,33	0,409	0,00	0,00
124,4	0,00	99,33	0,344	0,00	0,00
104,6	0,00	99,33	0,2890	0,00	0,00
87,99	0,15	99,33	0,2430	0,00	0,00
73,99	0,50	99,18	0,2040	0,00	0,00
62,22	1,51	98,68	0,1720	0,00	0,00
52,32	1,63	97,17	0,1450	0,00	0,00
44,00	0,56	95,54	0,1220	0,00	0,00
37,00	0,46	94,58	0,1020	0,00	0,00
31,11	0,00	94,12	0,0860	0,00	0,00
26,16	0,00	94,12	0,0720	0,00	0,00
22,00	0,00	94,12	0,0610	0,00	0,00
18,50	0,00	94,12	0,0510	0,00	0,00
15,55	1,62	94,12	0,0430	0,00	0,00
13,08	14,65	92,50	0,0360	0,00	0,00
11,00	34,74	77,85	0,0300	0,00	0,00
9,25	12,32	43,11	0,02550	0,00	0,00
7,78	1,52	30,79	0,02150	0,00	0,00
6,54	0,40	29,27	0,01810	0,00	0,00