

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**ESTUDO DO REAPROVEITAMENTO DO AÇO
X22CrMoV12-1 PROCESSADO VIA METALURGIA DO PÓ
UTILIZANDO MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

JONAS MENDES

Itajubá, Setembro de 2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

JONAS MENDES

**ESTUDO DO REAPROVEITAMENTO DO AÇO
X22CrMoV12-1 PROCESSADO VIA METALURGIA DO PÓ
UTILIZANDO MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

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

Área de Concentração: Metais.

Orientador: Prof. Dr. Gilbert Silva

Itajubá, Setembro de 2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

JONAS MENDES

**ESTUDO DO REAPROVEITAMENTO DO AÇO
X22CrMoV12-1 PROCESSADO VIA METALURGIA DO PÓ
UTILIZANDO MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

Dissertação aprovada por banca examinadora em
21 de Setembro de 2016, conferindo ao autor o título de
Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Gilbert Silva (Orientador)

Prof. Dr. Katia Regina Cardoso

Prof. Dr. Glauco José Rodrigues de Azevedo

Itajubá, Setembro de 2016

DEDICATÓRIA

Dedico esta grande conquista à minha Doce Mãe, minha grande inspiração, ao meu Pai, meu exemplo de vida, à minha esposa, meu grande alicerce, aos meus familiares e amigos que com muito carinho e paciência me incentivaram para que eu alcançasse mais este objetivo em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela força e perseverança;

À minha família, pelo grande apoio;

À minha querida esposa Ericka pela grande paciência e incentivo;

Aos meus amigos da pós-graduação, em especial a doutoranda Roberta A. G. Matos pela grande ajuda e conhecimento compartilhado;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gilbert Silva pela competência, dedicação, paciência e amizade;

Aos funcionários da oficina mecânica e do laboratório de materiais da Unifei, em especial o Sr. Antonio Benedito da Silva e o Sr. Marcos Cirilo dos Santos pelo grande apoio no desenvolvimento deste trabalho;

À empresa Imbel pela disponibilização de equipamento para análise de espectroscopia.

*“Que os vossos esforços desafiem
as impossibilidades, lembrai-vos de que
as grandes coisas do homem foram
conquistadas do que parecia impossível.”*

(Charles Chaplin)

RESUMO

O presente trabalho contribuiu com o estudo do reaproveitamento de um aço utilizado para a produção de palhetas de turbina de geradores de energia, tendo em vista o objetivo de avaliar a viabilidade de reutilização do aço X22CrMoV12-1 e melhorar suas propriedades mecânicas via metalurgia do pó usando moagem de alta energia. Os materiais precursores utilizados neste experimento foram cavacos do aço X22CrMoV12-1, os quais foram moídos nas condições pura e com adição de 3% NbC em peso e tamanho médio de 1 μ m. Com a finalidade de se obter um material com características semelhantes ou superiores ao aço precursor. O material na condição pura e na condição com adição de NbC foi moído em moinho planetário com tempo total de 60 horas, sendo retiradas amostras para análise nos tempos de 10, 30 e 60 horas de moagem. As amostras decorrentes do processo de moagem foram compactadas uniaxialmente a frio, com carga de 2 toneladas-força e com adição de estearato de zinco. Os corpos de prova resultantes foram sinterizados em sistema a vácuo, a temperatura de 1200 °C por 2 horas, sendo resfriados dentro do forno, em seguida foram temperados e revenidos de acordo com a norma (DIN 10269, 2014). As amostras da condição pura apresentaram retração volumétrica média de 31,79% e dureza aparente média de 102,6 HRF após sinterização, já as amostras com adição de 3% NbC apresentaram retração volumétrica média de 8,88% e dureza aparente média de 54,7 HRF. As análises de microscopia ótica, de varredura e difração de raios-X mostram que o NbC, sob estas condições, prejudicou a densificação e consequentemente as propriedades mecânicas do material de partida.

Palavras-chave: reaproveitamento, palhetas de turbina, metalurgia do pó, aço X22CrMoV12-1, moagem de alta energia.

ABSTRACT

The present work contributed to the study of the reclamation of steel used for the production of power generating turbine blades, since to evaluate the steel reuse and feasibility X22CrMoV12-1 and improve its mechanical properties by powder metallurgy using mechanical alloying. The precursor materials were used in this experiment steel chips X22CrMoV12-1, milled under pure conditions and with addition of 3% NbC at weight, 1 μ m average size, in aim to obtain a material with similar characteristics or higher than the precursor steel. The material in pure condition and in the condition with addition of NbC was milled in a planetary mill by a total time of 60 hours, samples being withdrawn for analysis at the times of 10, 30 and 60 hours of milling. The samples resulting from the milling process were uniaxially cold, with 2 tons-force load with addition of zinc stearate. The resulting samples were sintered in a vacuum system, under temperature 1200 °C for 2 hours, cooled within the furnace, and then were quenched and tempered in accordance with the standard (DIN 10269, 2014). Samples of pure condition showed volumetric retraction average of 31,79% and apparent hardness of 102,6 HRF, since the samples with addition of 3% NbC had mean volumetric retraction of 8,88% and apparent hardness average of 54,7 HRF. Analyses of optical microscopy, scanning and the X-ray diffraction shown that the NbC, under these conditions, injured the densification and consequently the mechanical properties of the starting material.

KeyWords: reclamation, turbine blades, powder metallurgy, steel X22CrMoV12-1, mechanical alloying.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 3.1 – Classificação das superligas.....	27
Figura 3.2 – Evolução da morfologia da fase γ durante o envelhecimento (abaixo, projeção ao longo do plano [111] e acima projeção ao longo do plano [001].....	28
Figura 3.3 – Representação das fases γ' encontradas após tratamento térmico.....	29
Figura 3.4 – Microestrutura de uma superliga à base de níquel.....	30
Figura 3.5 – Imagem de MET, em campo escuro, exibindo a precipitação da fase γ' com geometria semelhante a discos alongados e o seu respectivo padrão de difração, obtido no plano [100] da matriz.....	30
Figura 3.6 – Microestrutura presente na liga Inconel 718 após exposição à 680 °C por tempo de duração de 1000h.....	31
Figura 3.7 – Microestrutura da fase δ presente na liga Inconel 718, obtida por meio de TEM, a amostra foi mantida por 1 segundo à 1000 °C e depois resfriada a uma taxa de 10 °C/min.....	32
Figura 3.8 – Principais características de uma turbina à gás.....	35
Figura 3.9 – Microestrutura do aço X20CrMoV12-1, em ampliação de 500X.....	38
Figura 3.10 – Ilustração da martensita revenida, onde CR e CG são contorno de ripa e de grão respectivamente.....	38
Figura 3.11 – Proporção de ancoragem das discordâncias feitas por precipitado do tipo MX.....	39
Figura 3.12 – Representação da evolução microestrutural da martensita em subgrãos.....	40
Figura 3.13 – Roteiro de tempo e temperatura aplicado no ensaio.....	41
Figura 3.14 – Mudança de massa medida a cada 24 horas sob a temperatura de 800 °C.....	42
Figura 3.15 – Mudança de massa medida a cada 0,5 horas sob a temperatura de 800 °C.....	43
Figura 3.16 – Mudança de massa em função do número de ciclos.....	44
Figura 3.17 – Etapas do método convencional de compressão e sinterização.....	47
Figura 3.18 – Etapas das transformações do processo de moagem de misturas de pós dúcteis.....	48
Figura 3.19 – Etapas das transformações ocorridas no sistema dúctil-frágil.....	50
Figura 3.20 – Esquema do método de moagem convencional.....	51
Figura 3.21 – (a) Moinho <i>attritor</i> , modelo 1-S.....	52
Figura 3.22 – (a) Moinho vibratório marca SPEX, modelo 8000D (b) Ilustração da trajetória das esferas dentro do jarro.....	53
Figura 3.23 – (a) Moinho planetário de alta energia, sendo: (b) Esquema do movimento dos agentes moedores.....	54
Figura 3.24 – Etapas do ciclo de prensagem.....	58
Figura 3.25 – Etapas do ciclo de prensagem.....	58
Figura 3.26 – Princípio de funcionamento da prensagem uniaxial de simples ação.....	59
Figura 3.27 – Princípio de funcionamento da prensagem uniaxial simples por meio de várias punções.....	60
Figura 3.28 – Esquema da representação da força da ejeção da punção inferior.....	61
Figura 3.29 – Linhas de densidade aparente constante de simples ação (kg/m^3). 10^3	61
Figura 3.30 – Princípio de funcionamento da prensagem uniaxial de dupla ação.....	62
Figura 3.31 – Linhas de densidade aparente constante de dupla ação (kg/m^3). 10^3	63
Figura 3.32 – Princípio de funcionamento da prensagem isostática.....	64
Figura 3.33 – Princípio de funcionamento da prensagem isostática a quente.....	65
Figura 3.34 – Esquema dos vários tipos de sinterização.....	67
Figura 3.35 – Ilustração do molhamento entre um líquido e um sólido.....	68
Figura 3.36 – Ilustração do modelo teórico dos estágios da sinterização em fase líquida.....	68
Figura 3.37 – Ilustração dos mecanismos de acomodação e crescimento de pescoço.....	69
Figura 3.38 – Modelo de transporte de matéria durante a sinterização.....	71

Figura 3.39 – Ilustração do modelo teórico dos estágios da sinterização por fase sólida	71
Figura 3.40 – Representação do transporte de átomos longo do contorno dos grãos e no contorno de grão	72
Figura 3.41 – Representação dos mecanismos de difusão em um metal.....	73
Figura 3.42 – Representação do mecanismo de difusão por lacunas	74
Figura 3.43 – Representação do mecanismo de difusão intersticial.....	74
Figura 4.1 – Cavaco do aço X22CrMoV12-1, ampliação 10x	78
Figura 4.2 – Fluxograma do experimento	79
Figura 4.3 – Gráfico das rampas de aquecimento utilizadas durante a sinterização	82
Figura 4.4 – Gráfico dos parâmetros de aquecimento utilizada durante a têmpera.....	83
Figura 4.5 – Gráfico dos parâmetros de aquecimento utilizada durante o revenimento	83
Figura 4.6 – Analisador de tamanho de partículas	84
Figura 4.7 – Imagem do MEV	85
Figura 4.8 – Imagem do equipamento de difração de raios-X	86
Figura 5.1 – Resultados da análise granulométrica durante o processamento de moagem.....	91
Figura 5.2 – Morfologia das partículas após moagem de 10 horas, sendo: (a) condição pura e (b) condição com adição de 3% NbC	93
Figura 5.3 – Morfologia das partículas após tempo de moagem de 30 horas, sendo: (a) condição pura e (b) condição com adição de 3% NbC.....	94
Figura 5.4 –Morfologia das partículas após moagem de 60 horas, sendo: (a) condição pura e (b) condição com adição de 3% NbC	96
Figura 5.5 – Avaliação da composição química por meio de EDS da amostra com adição de 3% NbC após tempo de moagem de 30 horas (Ponto 1).....	97
Figura 5.6 – Espectro da composição química da região aleatória na condição com adição de 3% NbC após tempo de moagem de 30 horas	98
Figura 5.7 – Composição química típica do aço X22CrMoV12-1 com adição de 3% NbC....	99
Figura 5.8 – EDS realizado por análise pontual em uma partícula de NbC	100
Figura 5.9 – Espectro Composição química da partícula de NbC.....	100
Figura 5.10 – Resultados físicos e dimensionais obtidas após a sinterização	101
Figura 5.11 – Densidades obtidas à verde e após tratamento térmico.....	102
Figura 5.12 – Retração do diâmetro obtido após sinterização, sendo: (a) na condição pura e (b) com 3% NbC , ampliação de 0,8x	104
Figura 5.13 – Espectros de DRX da evolução do processamento na condição pura.....	105
Figura 5.14 – Deslocamento do parâmetro de rede na condição pura após o processamento	106
Figura 5.15 – Espectros de DRX da evolução do processamento na condição com adição de 3% NbC	107
Figura 5.16 – Deslocamento do parâmetro de rede na condição com adição de 3% NbC após o processamento	108
Figura 5.17 – Máxima largura à meia altura dos espectros de DRX.....	109
Figura 5.18 – Comparação da microdureza média das amostras após tratamento térmico....	110
Figura 5.19 – Regiões das endentações de microdureza após tratamento térmico, ampliação 500x	110
Figura 5.20 – Comparação da dureza média das amostras após tratamento térmico	111
Figura 5.21 – Regiões das endentações de dureza após tratamento térmico, ampliação 50x	112
Figura 5.22 – Regiões de menor e maior intensidade de porosidades encontrada no aço na condição pura após tratamento térmico	113
Figura 5.23 – Região com exemplo das grandes porosidades existentes em pontos isolados após tratamento térmico.....	113
Figura 5.24 – Gráfico da superfície da amostra após tratamento térmico	114

Figura 5.25 – Microestrutura do material como recebido obtida por meio de MO, ampliação 1000x	115
Figura 5.26 – Microestrutura do material na condição pura, obtida por meio de MO, sendo: (a) após a sinterização e (b) após tratamentos térmicos, ampliação 1000x	116
Figura 5.27 – Microestrutura do material na condição com adição de 3% NbC, obtida por meio de MO, sendo: (a) após a sinterização e (b) após tratamentos térmicos, ampliação 1000x	117
Figura 5.28 – Microestrutura do material "como recebido"	118
Figura 5.29 – Microestrutura do material na condição pura, após a sinterização	119
Figura 5.30 – Microestrutura da material após sinterização e tratamentos térmicos na condição pura	120
Figura 5.31 – Microestrutura do material na condição com adição de 3% NbC, após a sinterização	121
Figura 5.32 – Microestrutura após sinterização e tratamentos térmicos na condição com adição 3% NbC	122
Figura 5.33 – Regiões de análise de EDS na condição pura	122
Figura 5.34 – Espectro da técnica de análise de <i>line scan</i> obtido por meio do EDS realizado na condição pura	123
Figura 5.35 – Espectro da técnica de análise pontual obtido por meio do EDS realizado na amostra na condição pura (Ponto 0)	123
Figura 5.36 – Imagem da técnica de análise de mapeamento obtida por meio do EDS realizado na condição pura	124
Figura 5.37 – Espectro da técnica de análise de mapeamento obtida por meio do EDS realizado na condição pura	125
Figura 5.38 – Regiões de análise de EDS na condição com adição de 3% NbC	125
Figura 5.39 – Espectro da técnica de análise pontual obtido por meio do EDS realizado na amostra na condição com adição de 3% NbC (Ponto 0)	126
Figura 5.40 – Espectro da técnica de análise pontual obtido por meio do EDS realizado na amostra na condição com adição de 3% NbC (Ponto 1)	127
Figura 5.41 – Mapeamento obtido por meio do EDS realizado na condição com adição de 3% NbC	128
Figura 5.42 – Mapeamento obtido por meio do EDS realizado na condição com adição de 3% NbC para confirmação da distribuição do Nb	128
Figura 5.43 – Ganho de massa por oxidação	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades mecânicas da liga X22CrMoV12-1	35
Tabela 3.2 – Composição química do aço X22CrMoV12-1 (% em massa).....	36
Tabela 3.3 – Composição química do aço X20CrMoV12-1 (% em massa).....	36
Tabela 3.4 – Parâmetro para tratamento térmico do aço X22CrMoV12-1	36
Tabela 3.5 – Propriedades físicas da liga X22CrMoV12-1	37
Tabela 3.6 – Comparação das propriedades das ligas X20CrMoV12-1 e X22CrMoV12-1	37
Tabela 3.7 – Mecanismos de transporte de matéria durante a sinterização.....	70
Tabela 4.1 – Massas usadas no processo de moagem de alta energia.....	80
Tabela 4.2 – Parâmetros usados na moagem do cavaco do aço X22CrMoV12-1	81
Tabela 5.1 – Composição química encontrada na liga recebida como X22CrMoV12-1 (% em peso)	90
Tabela 5.2 – Composição química da liga X22CrMoV12-1 (% em peso).....	90
Tabela 5.3 – Resultado do EDS de mapeamento localizado realizado na condição com adição de 3% NbC após tempo de moagem de 30 horas	98
Tabela 5.4 – Resultado do EDS de mapeamento realizado na provável partícula de NbC....	101
Tabela 5.5 – Densidades obtidas após prensagem (à verde)	103
Tabela 5.6 – Densidade aparente obtida após sinterização	103
Tabela 5.7 – Diferença percentual das densidades do experimento inicial e da réplica.....	103
Tabela 5.8 – Resultado espectro da técnica de análise pontual Ponto 0 na condição pura	124
Tabela 5.9 – Resultado espectro da técnica de análise pontual Ponto 0 na condição com adição de 3% NbC	126
Tabela 5.10 – Resultado espectro da técnica de análise pontual Ponto 1 na condição com adição de 3% NbC	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP's	Agentes controladores de processos
Atm	Atmosfera
BSE	<i>Back scattering electron</i> (Elétron retroespalhado)
CC	Corrente contínua
CFC	Cúbico de face centrada
CG	Contorno de grãos
cps	Contagem por segundo
CR	Contorno de ripas
DRX	Difração de difração raios-X
EDS	<i>Energy Dispersive x-ray Spectrometer</i> (Energia dispersiva de raios-X por espectroscopia)
ESR	<i>Electroslag remelting</i> (Eletro refusão)
FWHM	Full width at half maximum (Máxima largura à meia altura)
GJ	Giga Joule
HC	Hexagonal compacta
HRB	<i>Hardness Rockwell b</i> (Dureza Rockwell B)
HRC	<i>Hardness Rockwell c</i> (Dureza Rockwell C)
HV	<i>Hardness Vickers</i> (Dureza Vickers)
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i> (Banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas)
IMBEL	Indústria de Material Bélico do Brasil
MA	<i>Mechanical alloying</i> (Produção mecânica de ligas)
MAE	Moagem de alta energia
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MM	<i>Mechanical milling</i> (Moagem mecânica)
MO	Microscopia ótica
MP	Metalurgia do pó
QT	<i>Quenched and tempered</i> (Temperado e revenido)
RPM	Rotações por minuto
SE	<i>Secondary electron</i> (Elétron secundário)
SLS	<i>Selective laser sintering</i> (Sinterização seletiva a laser)
TCC	Tetragonal de corpo centrado
VAR	<i>Vacuum arc remelting</i> (Refusão a vácuo por arco)
VIM	<i>Vacuum induction melting</i> (Fusão a vácuo por indução)

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
AlN	Nitreto de alumínio
B	Boro
BaTiO ₃	Titanato de bário (III)
Bi ₂ O ₃	Óxido de bismuto (III)
C	Carbono
C ₃₆ H ₇₀ O ₄ Zn	Estearato de Zinco
CaO	Óxido de cálcio
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono
Cr	Cromo
Cr ₂ N	Nitreto de cromo
<i>E</i>	Módulo de Elasticidade (GPa)
Fe	Ferro
H ₂	Hidrogênio
Hf	Háfnio
Ir	Írídio
LiF	Fluoreto de lítio
M	Denominado pelos elementos metálicos (dos carbetos)
MgO	Óxido de magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
N ₂	Nitrogênio
Nb	Nióbio
NbC	Carbeto de nióbio
Ni	Níquel
Ni ₃ Al	Alumineto tri-níquel
Ni ₃ Nb	Niobeto tri-níquel
O ₂	Oxigênio
P	Fósforo
S	Enxofre
Si ₃ N ₄	Nitreto de silício
SiO ₂	Dióxido de silício
SnS ₂	Sulfeto de estanho
Ta	Tântalo
Ti	Titânio
W	Tungstênio
X	Denominado pelos elementos não metálicos (dos carbetos)
Y ₂ O ₃	Óxido de ítrio (III)
ZnO	Óxido de zinco
α	Fase Ferrita
γ	Fase Gama
γ''	Fase Gama duas linhas
γ'	Fase Gama linha
δ	Fase Delta
ε	Deformação (mm/mm)
θ	Ângulo de molhamento (°)
ρ	Densidade (g/cm ³)

σ	Tensão (MPa)
Ω	Velocidade angular do disco de suporte dos jarros (rad/s)
ω	Velocidade angular do jarro de moagem (rad/s)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	23
2.1	Objetivo Geral.....	23
2.2	Objetivos Específicos	23
2.3	Justificativas.....	23
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1	Classificação dos aços.....	24
3.1.1	Aços carbono	24
3.1.2	Aços ligados	25
3.2	Aços ligados para aplicação sob altas temperaturas	25
3.3	Superligas	25
3.3.1	Microestruturas das superligas	27
3.3.2	Fases presentes nas superligas	28
3.3.2.1	Fase gama (γ)	28
3.3.2.2	Fase gama (γ')	28
3.3.2.3	Fase gama duas linhas (γ'')	30
3.3.2.4	Fase delta (δ).....	31
3.3.2.5	Carbetos e boretos	32
3.3.3	Superligas a base de níquel.....	32
3.3.4	Superligas a base de cobalto	33
3.3.5	Superligas a base de ferro-níquel.....	33
3.3.5.1	Aço X22CrMoV12-1	34
3.3.6	Microestrutura	37
3.3.6.1	Efeito da temperatura nos aços da classe X20.....	40
3.3.7	Oxidação cíclica	41
3.3.8	Processo de fusão das superligas	44
3.3.8.1	Fusão por indução a vácuo (VIM).....	44
3.3.8.2	Refusão por eletroescória (ESR)	45
3.3.8.3	Refusão a vácuo por arco (VAR).....	45
3.4	Metalurgia do pó.....	45
3.4.1	Obtenção dos pós.....	48
3.4.2	Mecanismos de moagem	49
3.4.2.1	Sistema dúctil-dúctil	49
3.4.2.2	Sistema dúctil-frágil	49
3.4.2.3	Sistema frágil-frágil	50
3.4.3	Tipos de moinhos.....	51
3.4.3.1	Moinho convencional	51
3.4.3.2	Moinho "attritor".....	51
3.4.3.3	Moinho vibratório.....	52
3.4.3.4	Moinho planetário.....	53
3.4.4	Variáveis do processo	54
3.4.4.1	Tempo de moagem	54
3.4.4.2	Velocidade de moagem	54
3.4.4.3	Temperatura de moagem	55
3.4.4.4	Atmosfera de moagem.....	55
3.4.4.5	Relação massa/esfera	56
3.4.4.6	Agentes controladores de processo (ACP's).....	56
3.5	Prensagem	57

3.5.1	Prensagem uniaxial de simples ação	59
3.5.2	Prensagem uniaxial de dupla ação	62
3.5.3	Prensagem isostática a frio	63
3.5.4	Prensagem isostática a quente	64
3.6	Sinterização	65
3.6.1	Tipos de sinterização	66
3.6.1.1	Sinterização em fase líquida	67
3.6.1.1.1	Estágios da sinterização em fase líquida	68
3.6.1.2	Sinterização em estado sólido	70
3.6.1.2.1	Mecanismo de transporte de matéria no estado sólido	70
3.6.1.2.2	Estágios da sinterização em estado sólido	71
3.6.2	Difusão	72
3.6.2.1	Mecanismos da difusão	73
3.6.2.1.1	Difusão por lacuna	74
3.6.2.1.2	Difusão intersticial	74
3.6.3	Primeira lei de Fick	75
3.6.4	Segunda lei de Fick	75
3.6.5	Fatores que influenciam a difusão	76
3.6.5.1	Espécies difusoras	76
3.6.5.2	Temperatura	76
3.6.6	Atmosfera de sinterização	76
4	MATERIAIS E MÉTODOS	78
4.1	Materiais	78
4.2	Métodos	79
4.2.1	Limpeza dos cavacos	79
4.2.2	Determinação da massa do material	80
4.2.3	Composição química	80
4.2.4	Moagem de alta energia (MAE)	80
4.2.5	Compactação do pó do aço X22CrMoV12-1	81
4.2.6	Densidade à verde	81
4.2.7	Sinterização do pó compactado	82
4.2.8	Tratamento térmico	82
4.3	Preparação dos corpos de prova	83
4.4	Caracterização do pó obtido	84
4.4.1	Tamanho médio de partículas	84
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)	85
4.4.3	Difração de raios-X (DRX)	86
4.4.4	Microscopia ótica	87
4.4.5	Densidade das amostras sinterizadas	87
4.4.6	Dureza	88
4.4.7	Microdureza	88
4.4.8	Perda de massa por oxidação	88
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
5.1	Composição química do aço X22CrMoV12-1	90
5.2	Caracterização das partículas após a moagem	90
5.2.1	Granulometria	90
5.2.2	Morfologia das partículas	93
5.2.2.1	Características das partículas após 10 horas de moagem	93
5.2.2.2	Características das partículas após 30 horas de moagem	94
5.2.2.3	Características das partículas após 60 horas de moagem	95

5.3	Caracterização do aço X22CrMoV12-1 com adição de 3% NbC	97
5.4	Densidade	101
5.5	Difração de raios-X.....	104
5.5.1	Difração de raios-X do processamento na condição pura	104
5.5.2	Difração de raios-X do processamento na condição com adição de 3% NbC.....	106
5.5.3	Evolução da largura à meia altura (FWHM)	108
5.6	Microdureza	109
5.7	Dureza aparente.....	110
5.8	Porosidade	112
5.9	Microscopia ótica	115
5.10	Microscopia eletrônica de varredura.....	118
5.11	Energia dispersiva por espectroscopia	122
5.12	Perda de massa por oxidação	128
6	CONCLUSÃO.....	131
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	132
8	REFERÊNCIAS.....	133

1 INTRODUÇÃO

A seleção dos materiais mais adequados a um determinado processo se dá em função de diversos critérios que devem ser satisfeitos em concomitância. Torna-se necessário correlacionar tais preceitos, dentre eles destacam-se: resistência mecânica ao desgaste, facilidade de fabricação, viabilidade de reciclagem e custo (FERRANTE, 2013).

O aço é um dos materiais mais aplicados industrialmente, seu amplo emprego pode ser conferido à sua considerável gama de propriedades. Outros fatores muito importantes são: a abundância de matéria-prima, que é vital à sua produção, seu preço competitivo e o controle de processo, que pode atender a usos específicos (PANONI, 2002).

A produção de aço bruto alcançou no ano de 2013, grande capacidade produtiva. Sendo o primeiro lugar no ranking de produção mundial a China com 779 milhões de toneladas, em segundo o Japão com 111 milhões de toneladas e em nono lugar o Brasil com 34,2 milhões de toneladas (ANTONIOLI, 2014).

A procura, a fabricação e o custo da produção dos aços estão diretamente correlacionados com as despesas com a energia gasta, tal consumo pertence à ordem de 15 a 25% de toda eficiência energética primária utilizada na economia industrializada (PADILHA, 2000).

Esse custo pode chegar a até 15% para o chumbo e 45% para o níquel, até mesmo os materiais poliméricos necessitam de extensa quantidade de energia para sua produção (PADILHA, 2000).

A reutilização de resíduos industriais possui diversas vantagens ambientais, o grande aumento de sua aplicação é devido à diferença de consumo de energia, ou seja, o custo da produção de uma tonelada de aço por meio da rota de forno elétrico a arco fica entre 9 a 12,5 GJ se deve, já pela rota do forno básico de oxigênio fica entre 28 a 31 GJ/toneladas de aço bruto, portanto, uma notável redução de emissões de CO₂ (YELLISHETTY *et al.*, 2011).

Para se produzir metais a partir da reciclagem, é empregado apenas 15% da energia necessária para se obter a mesma quantidade por meio do processamento primário, além da economia de matérias primas e de consumo de energia, há elevada redução de efluentes produzidos durante o processamento dos minerais (PADILHA, 2000).

Neste trabalho será realizado um estudo do reaproveitamento do aço X22CrMoV12-1, por meio da metalurgia do pó (MP), uma das aplicações deste aço é a produção de palhetas de turbina de geradores de energia. A busca pelo aproveitamento desta matéria prima é bastante

grande, uma vez que o destino do resíduo deste material é a refusão, gerando custos bastante elevados.

A MP pode ser muito proveitosa, pois determinadas ligas e algumas composições químicas na forma de pó são mais favoráveis para a síntese dos materiais, desta forma há redução ou eliminação de operações secundárias como usinagem aumentando a utilização do material (SELCUK, 2013).

O processo de MP é empregado na produção de componentes com geometria complexa, pois diminui o custo de produção em relação a processos de forjamento em produção em larga escala. A MP pode ser utilizada para formar múltiplas composições por mistura de pós primários ou previamente ligadas (WONG-ÁNGEL *et al.*, 2014).

Dois termos são usados para mencionar o processamento de partículas de pó em moinhos de bolas de alta energia, ou seja, quando o processo envolve a mistura de pós de diferentes metais ou ligas são moídos simultaneamente, não ocorrendo transferência de material é então denominado como *Mechanical Alloying* (MA), no entanto, no momento em que os pós contêm composição regular como metais puros, intermetálicos, ou pós de ligas, onde a transferência de material não se faz necessária é titulado como *Mechanical Milling* (MM) (SURYANARAYANA, 2001).

O principal objetivo deste estudo é a avaliação da viabilidade de reutilização do aço X22CrMoV12-1, na condição pura e na condição com adição de carbeto de nióbio (NbC), produzido por meio da rota da metalurgia do pó, desenvolvendo a partir do aço precursor um aço reforçado com partículas dispersas do carbeto em questão, a fim de se obter um material com características semelhantes ou superiores às do aço precursor, que é produzido pela rota de fundição. O NbC foi adotado por conferir características de resistência ao desgaste e baixa reação com a matriz, devido ao seu alto ponto de fusão.

Foram realizadas análises e caracterizações em cada etapa de seu processamento, desde o recebimento do material até o último ensaio do material sinterizado, as técnicas utilizadas para análise foram microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia por dispersão de energia (MEV/EDS), análise de densidade a verde e após a sinterização, ensaio de dureza Rockwell e microdureza Vickers e perda de massa por oxidação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo o estudo do reaproveitamento de cavacos de usinagem do aço X22CrMoV12-1 processado via metalurgia do pó utilizando moagem de alta energia, no material na condição pura e na condição com adição de NbC, a fim de se obter um material com características superiores às do aço precursor.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho constituem os seguintes itens:

- ✓ Determinação da influência da adição de NbC no processo de moagem de alta energia e avaliação das propriedades metalográficas do aço X22CrMoV12-1 após o processamento via metalurgia do pó;
- ✓ Avaliação dos resultados do ensaio de perda de massa por oxidação do material puro e com a adição de NbC após o processamento via metalurgia do pó em comparação com o material no estado como recebido, uma vez que o material na condição original sofre vários ciclos térmicos.

2.3 Justificativas

Devido ao aumento da produção de aço nos últimos anos, os custos da fabricação dos materiais também se elevaram tornando necessário a busca contínua por meios de reutilização, principalmente daqueles que possuem aplicação mais nobre. O destino desses componentes após o fim de sua vida útil é a refusão ou o descarte em depósitos adequados, o que traz gastos e problemas ambientais respectivamente.

A reutilização de resíduos industriais possui diversas vantagens ambientais, tais como, a diminuição de consumo de energia e emissão de efluentes. Segundo Padilha (2000) para se produzir metais a partir da reciclagem, é utilizado apenas 15% da energia necessária para se obter a mesma quantidade por meio do processamento primário.

Nesta pesquisa são realizados estudos sobre o reaproveitamento de cavacos de usinagem do aço X22CrMoV12-1 processado via de metalurgia do pó empregando moagem de alta energia em moinho planetário, na condição pura e na condição com adição de 3% NbC, a fim de se obter um material com características superiores às do aço precursor.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Classificação dos aços

3.1.1 Aços carbono

Os aços são produzidos devido à dissolução do carbono no ferro. O ferro (Fe) funde a temperaturas próximas de 1540 °C, sob tal temperatura o carbono (C) é facilmente dissolvido no Fe que se encontra em estado líquido, formando assim uma solução líquida. Após a solidificação os átomos de C continuam dissolvidos no Fe, gerando uma solução sólida, no entanto, se esta estiver sob alta temperatura, sua estrutura cristalina resultante será a austenita (fase γ) e se estiver sob baixa temperatura será a ferrita (fase α). Se a concentração de C for abaixo de 2,1% em peso a liga resultante será a de um aço, mas se for acima será a de um ferro fundido (VERHOEVEN, 2007).

A definição dos aços possibilita a discriminação entre aço carbono e aço liga, uma vez que o aço carbono possui basicamente Fe e C, já a composição dos aços liga possui além do carbono, outros elementos químicos, que comumente são chamados de “elementos de liga”, estes lhe conferem características importantes tanto para o processamento quanto para propriedades finais do produto (ASKELAND; PHULE, 2008; PANONI, 2002).

Quando se trata de aço carbono, o mesmo contém manganês (Mn) e baixos níveis de enxofre (S) e fósforo (P) considerados como impurezas ou elementos de adição, sendo estes, inerentes ao processo de produção (VERHOEVEN, 2007).

Os aços carbono com concentração de C abaixo de 0,3% são dúcteis, de fácil trabalho mecânico e soldagem. Geralmente empregados na produção de chapas, cantoneiras, tubos para caldeiras entre outros produtos que exigem boa resistência à solicitação mecânica são produzidos com aços dessa classe (PANONI, 2002).

Já os que possuem concentração de C entre 0,4 a 0,7% são recomendados para fabricação de componentes onde são exigidas boa resistência e tenacidade após têmpera e revenimento, tais características podem ser encontradas em eixos, engrenagens, bielas, trilhos, entre outros (PANONI, 2002).

Aços com teor de C acima de 0,7% possuem elevada dureza, são empregados em ferramentas de corte, punções, matrizes, molas, ou seja, peças que precisam de resistência ao desgaste (PANONI, 2002).

3.1.2 Aços ligados

Estes aços são compostos de Fe e C e suas propriedades especiais são obtidas por meio da introdução de elementos de liga adicionais. Como exemplo tem os aços inoxidáveis, que possuem boa resistência à corrosão, pois contêm mais de 12% de cromo (Cr) em peso. O Cr forma uma camada de óxido passivada na superfície da liga, conferindo resistência à corrosão em ambientes químicos (MORALES, 2011).

Os aços liga contêm quantidades significativas de elementos de liga, a categoria compreende: os aços estruturais de baixa liga e alta resistência, aço ferramenta, aço inoxidável, aço resistente ao calor e aço magnético (ELSHENNAWY; WEHEBA, 2015).

Os aços ligados são normalmente divididos em duas classes: os aços de baixa liga que contêm menos de 8% de elementos de liga e os aços de alta liga que contêm mais de 8% de elementos de liga (BRAMFITT; BENSCOTER, 2001).

3.2 Aços ligados para aplicação sob altas temperaturas

Alguns materiais possuem a predisposição de manter suas propriedades durante aplicações sob altas temperaturas. A combinação de resistência mecânica e à corrosão são frequentemente solicitadas em componentes de turbinas a gás, trocadores de calor, indústrias de processamento químico, instalações de conversão de carvão, foguetes entre outros (ASM, 1990; REED, 2006).

No entanto certas características são restringidas quando exigido resistência à alta temperatura, uma vez que estes materiais são submetidos ao trabalho em sessões mais quentes, os materiais reservados para trabalhar sob estas condições são chamados de superliga (REED, 2006).

3.3 Superligas

A expressão “superliga” começou a ser empregada logo após a Segunda Guerra Mundial para descrever o grupo de ligas desenvolvidas para o uso em componentes de, turbo compressor e turbina de avião, que necessitava de alto desempenho sob elevadas temperaturas (BOWMAN, 2000).

As superligas constituem-se da ampla combinação de elementos como, Fe, níquel (Ni), cobalto (Co) e Cr, juntamente com pequenas porções de tungstênio (W), molibdênio (Mo), tântalo (Ta), nióbio (Nb), titânio (Ti), e alumínio (Al), sendo que as três principais classes de

superligas resistentes à alta temperatura são ligas à base de Ni, Ni-Fe e Co (ASM, 1990; BOWMAN, 2000).

As superligas foram elaboradas para aplicações sob elevadas temperaturas onde tensões mecânicas relativamente altas são geradas e a estabilidade da superfície é frequentemente solicitada. São utilizadas principalmente em turbinas a gás, instalações de conversão de carvão, em indústrias de processos químicos e equipamentos de controle de poluição (ASM, 1990; MEYERS; CHAWLA, 2008).

Em virtude dos avanços no desenvolvimento das superligas ao longo dos últimos 50 anos é que foi possível obter alto desempenho, como exemplo, os modernos motores de aeronaves. Uma das mais importantes superligas, é a liga à base de níquel, pois sua aplicação à temperatura superior a 80% da sua temperatura de fusão incipiente, um pouco mais elevado do que para qualquer outra classe de ligas de engenharia (ASM, 1990).

Embora as superligas tenham boa resistência quando submetidas a esforços sob elevadas temperaturas ficam susceptíveis à corrosão e oxidação, as mesmas não possuem simultaneamente alta resistência mecânica e resistência à corrosão em tais condições (ELIAZ; SHEMESH; LATANISION, 2002).

Portanto, é indispensável uma seleção apropriada da liga estrutural, bem como aplicação de cobertura, limpeza dos componentes aquecidos, filtros de ar, entre outros, sob estas circunstâncias, são utilizados revestimentos de superfícies para solucionar os problemas de corrosão, tal fato explica o crescente interesse para produção coberturas para laminas para motores de turbina a gás (MAHESH; JAYAGANTHAN; PRAKASH, 2008).

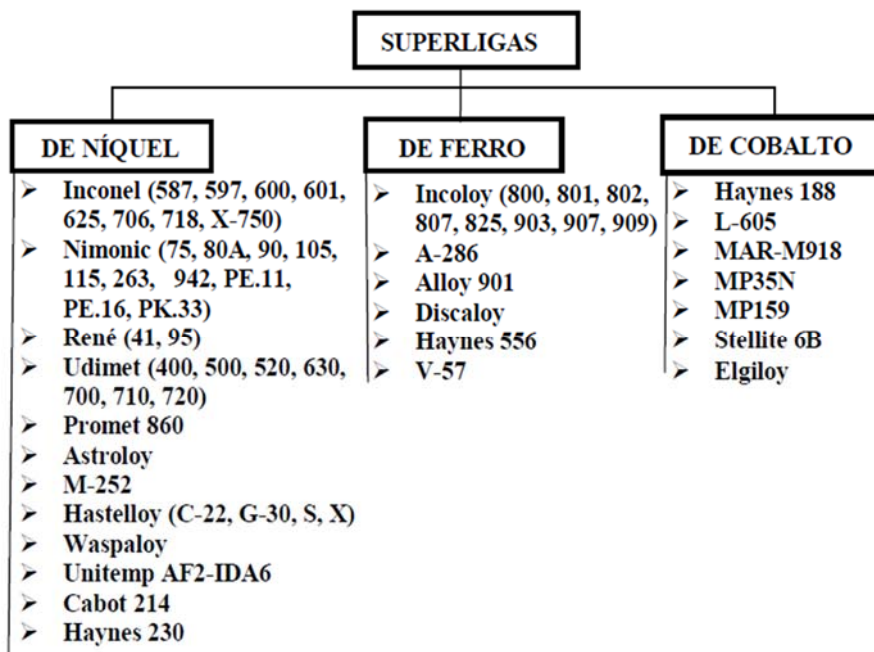
Em aplicações sob temperaturas acima de 600 °C, as superligas são divididas em três grupos de materiais: aços austeníticos para alta temperatura, endurecidas por solução sólida e endurecidas por precipitação. Para aplicações estruturais, as superligas resistem até aproximadamente 950 °C, para aplicações sem solicitações mecânicas, o limite é de até 1200 °C em aplicações específicas, para aplicações acima desses limites, outros materiais são frequentemente utilizados, sendo eles, compostos intermetálicos, as cerâmicas, e ligas refratárias (SILVA; MEI, 1988).

As superligas a base de níquel são as mais utilizadas devido à sua estabilidade microestrutural, pelo fato de que sua estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC), o que garante uma grande solubilidade de outros elementos em sua rede cristalina (DONACHIE; DONACHIE, 2002).

Outro fator importante é a presença da fase secundária γ' possui estrutura cristalina do tipo CFC ordenada do tipo A_3B normalmente $Ni_3(Al, Ta, Ti)$, estes são coerentes e

permanecem estáveis em temperaturas elevadas (GESSINGER, 1984; REED, 2006; SILVA; MEI, 1988). A Figura 3.1 exibe a classificação das superligas.

Figura 3.1 – Classificação das superligas



Fonte: Adaptado de (CHOUDHURY; EL-BARADIE, 1998)

3.3.1 Microestruturas das superligas

As superligas a base de Fe-Ni e Ni resistentes ao calor possuem microconstituintes muito semelhantes, com poucas exceções, no entanto as ligas a base de cobalto não são endurecidas por precipitados intermetálicos, mas contém aspectos muito comuns, contudo, todas as ligas têm sua matriz γ que é endurecida por solução sólida e por precipitação de carbeto (ASM, 2004).

Compostos intermetálicos possuem características como, elevação do ponto de fusão em relação a outros materiais metálicos, boa resistência mecânica e a corrosão em temperaturas elevadas (ASM, 1990). Tais características são possíveis devido à combinação da matriz γ endurecida por solução sólida em razão da elevada quantidade de precipitados coerentes formados por Ni(Ti, Nb e Ta) e Al com a fase γ' , (SUGAHARA *et al.*, 2009).

Uma das maneiras de se aumentar a resistência à tração e deformação de superligas a base de níquel é por meio da adição apropriada de carbono, este favorecerá a precipitação de carbeto que exercerão força de ancoragem nos contornos de grão, dificultando o deslizamento dos planos cristalográficos, retardando a recristalização (SANDIM *et al.*, 2006; TSAI *et al.*, 2014).

As superligas a base de níquel devem suas excepcionais propriedades de resistência à corrosão devido a uma fina camada dispersa de precipitados da fase ordenada γ' (Ni₃Al) inserido na matriz dúctil (ASM, 1990).

3.3.2 Fases presentes nas superligas

3.3.2.1 Fase gama (γ)

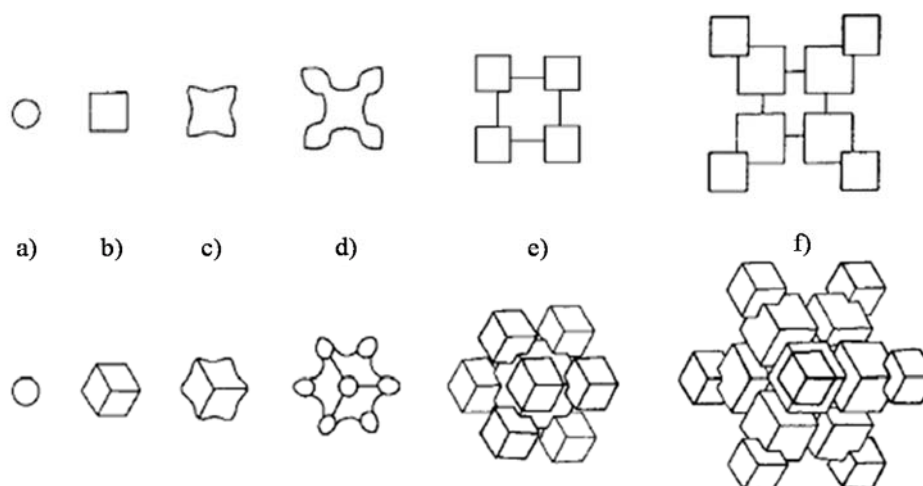
A fase γ , ou matriz austenítica possui como elemento base o níquel, com elevados teores de ferro e cromo, sua estrutura CFC permite vários planos de escorregamento, gerando boa ductilidade e conformabilidade, com o mínimo de textura. Permite adição de elementos de liga em solução sólida e endurecedores por precipitação (ASM, 1990).

3.3.2.2 Fase gama (γ')

Esta fase possui formulação geral Ni₃(Al, Ti), sua estrutura cristalina é CFC, as concentrações de Al, Ti e Nb são responsáveis pela estabilidade relativa, fração volumétrica e precipitação de fases encontradas na liga (NALAWADE *et al.*, 2010). A mesma forma como fase precipitada, que é normalmente coerente com a matriz γ , é rica em elementos como Al, Ti e Ta (REED, 2006).

A resistência mecânica esta diretamente relacionada com a porcentagem volumétrica desta fase, esta precipita inicialmente com morfologia esférica e com a ação de longos tempos de envelhecimento se converte em cúbica, conforme Figura 3.2 (ASM, 1990; DECKER, 2006).

Figura 3.2 – Evolução da morfologia da fase γ durante o envelhecimento (abaixo, projeção ao longo do plano [111] e acima projeção ao longo do plano [001])

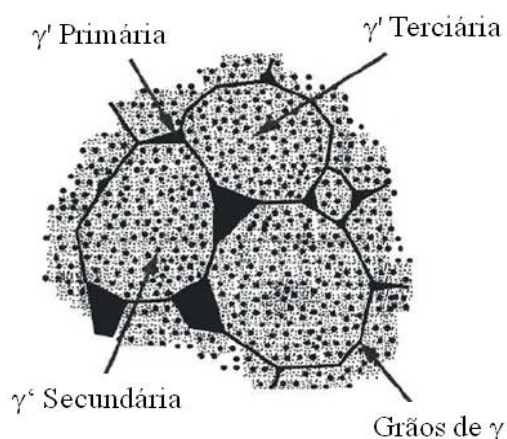


Fonte: Adaptado de (REED, 2006)

A causa desse endurecimento é devido à rápida precipitação por nucleação homogênea de precipitados (em escala nanométrica de 12 a 300 nm) na matriz γ do níquel, agindo no contorno das fases impedindo a movimentação de discordâncias (DECKER, 2006).

Conforme representado na Figura 3.3, esta fase pode existir como grãos discretos (com tamanhos de 1 a 2 μm) presentes nos contornos de grão e ocasionalmente dentro dos grãos, como fase γ' secundária (com tamanhos de 100 a 500 nm) ou fase γ' terciária (com tamanhos menores do que < 50 nm), ambos presentes no interior dos grãos. O tamanho de partícula secundária varia inversamente com a velocidade de arrefecimento global (MITCHELL *et al.*, 2004).

Figura 3.3 – Representação das fases γ' encontradas após tratamento térmico

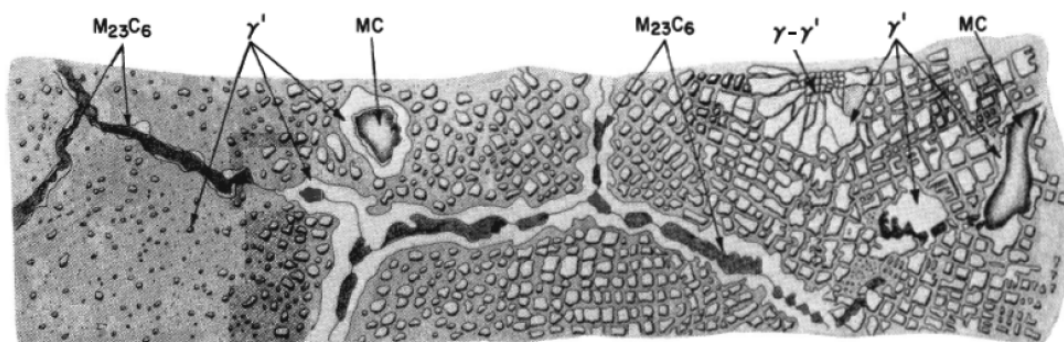


Fonte: Adaptado de (REED, 2006)

Portanto para taxas de resfriamento maior do que cerca de $1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ($60\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) somente um tamanho da fase γ' é formado, já em taxas mais lentas o resultado é uma distribuição bimodal dessa fase. Precipitados maiores são formados estritamente no resfriamento e são denominados γ' secundário, já a fase γ'' terciária é mais fina e é formada durante a última etapa do processo de resfriamento (MITCHELL *et al.*, 2004).

Segundo Belan (2009) precipitados da fase γ' maiores do que $0,8\text{ }\mu\text{m}$ diminuem significativamente a vida útil à fluência de superligas e não é desejável carbeto com tamanho maior do que $5\text{ }\mu\text{m}$ devido a iniciação de trincas de fadiga. O tamanho e o formato dos componentes da microestrutura têm importante influência nas propriedades mecânicas da superliga. A Figura 3.4 mostra as principais fases da microestrutura de uma superliga à base de níquel.

Figura 3.4 – Microestrutura de uma superliga à base de níquel

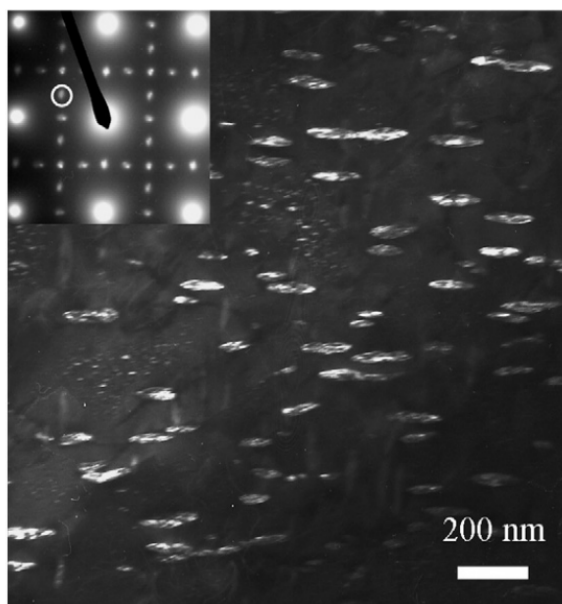


Fonte: Adaptado de (SIMS; STOLOFF; HAGEL, 1987)

3.3.2.3 Fase gama duas linhas (γ'')

Fase metaestável com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC) possui como composição básica o intermetálico Ni_3Nb , precipita-se a um ritmo mais lento, possibilitando boa conformação e soldabilidade. Possui partículas menores distribuídas uniformemente em forma de disco com um diâmetro de aproximadamente de 60 nm e espessura de 5 à 9 nm, conforme mostra a Figura 3.5, proporcionando maior resistência do que fase γ' na mesma porcentagem em volume, porém possui instabilidade em temperaturas acima de 650 °C (ASM, 1990; DECKER, 2006; SLAMA; ABDELLAOUI, 2000).

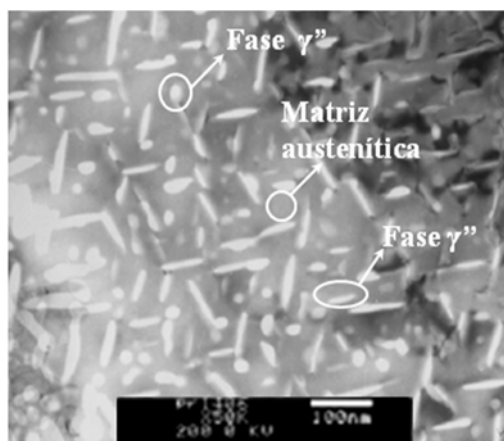
Figura 3.5 – Imagem de MET, em campo escuro, exibindo a precipitação da fase γ'' com geometria semelhante a discos alongados e o seu respectivo padrão de difração, obtido no plano [100] da matriz



Fonte: Adaptado de (NIANG; VIGUIER; LACAZE, 2010)

Já a Figura 3.6 apresenta as fases γ' e γ'' precipitados na matriz austenítica.

Figura 3.6 – Microestrutura presente na liga Inconel 718 após exposição à 680 °C por tempo de duração de 1000h



Fonte: Adaptado de (DU *et al.*, 2007)

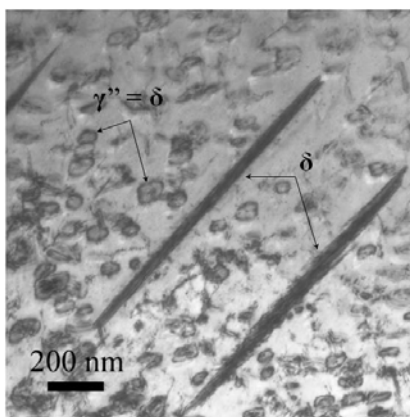
3.3.2.4 Fase delta (δ)

A fase δ possui composição Ni_3Nb , sua forma termodinamicamente estável é a fase γ'' , que se forma aproximadamente entre 650 e 980 °C (KUO *et al.*, 2009). Possui estrutura cristalina ortorrômbica, observado na superliga Inconel 718, possui formato acicular entre temperaturas de 815 e 980 °C, em baixas temperaturas forma-se por reação celular já sob altas temperaturas forma-se por precipitação intergranular em altas temperaturas de envelhecimento (ASM, 2004).

A formação da fase δ é por volta de 900 °C, e é sempre precedida pela fase γ'' , apesar de ser termodinamicamente mais estável do que a fase γ'' , portanto a formação da fase δ resulta na dissolução correspondente da fase γ'' , a presença da fase δ não contribui consideravelmente para o endurecimento da liga, mas sim para a perda da capacidade de endurecimento, devido a diminuição da fase γ'' (AZADIAN; WEI; WARREN, 2004).

Na Figura 3.7 a pequena porção da fase γ'' parece estar associada com precipitados globulares da fase δ , enquanto os precipitados maiores coexistem como precipitados aciculares intragranulares da fase δ . Esta observação indica que a fase γ'' não se dissolve no mesmo modo em diferentes locais da amostra. Normalmente a fase δ apresenta morfologia semelhante a plaquetas, surgindo também com formato globular, distribuídos ao longo dos grãos (NIANG; VIGUIER; LACAZE, 2010).

Figura 3.7 – Microestrutura da fase δ presente na liga Inconel 718, obtida por meio de TEM, a amostra foi mantida por 1 segundo à 1000 °C e depois resfriada a uma taxa de 10 °C/min



Fonte: Adaptado de (NIANG; VIGUIER; LACAZE, 2010)

3.3.2.5 Carbetos e boretos

Carbetos e boretos compõem as superligas, porém são derivados da composição química, do processamento e condições de trabalho, no qual M é o átomo metálico que pode ser Cr, Mo, Ti, Ta ou Háfio (Hf) (REED, 2006).

Em geral, são muito úteis em ajudar no refinamento estrutural durante a produção e tratamento térmico, contribuindo com o controle do tamanho de grão. Podem reforçar a matriz quando presente intragranularmente e ajudar a resistência sob alta temperatura inibindo o deslizamento nos contornos de grão, entretanto, podem ser uma fonte de discordâncias em que são gerados e trincas por fadiga (SMITH; PATEL, 2005).

O carbeto do tipo MC é muito rico em Ti, Ta e/ou Hf, estes são fortes formadores de carbetos que precipitam em altas temperaturas, portanto são encontrados nas regiões interdendríticas sem qualquer relação de orientação com a matriz (REED, 2006).

3.3.3 Superligas a base de níquel

Esta liga também possui Cr em sua composição, devido à capacidade de promover resistência à oxidação e corrosão por meio da formação da fina camada de óxido de cromo (CrO). Esta camada se degrada em temperaturas acima de 1000 °C ocorrendo a volatilização do CrO sendo necessário a adição de Al para utilização em elevadas temperaturas (SILVA; MEI, 1988).

Com a adição de Al haverá formação de óxido de alumínio (Al₂O₃). As regiões ricas em Al₂O₃ têm a capacidade de melhorar a resistência à oxidação consideravelmente (KLEIN

et al., 2011). A formação da camada de Al_2O_3 é melhor nas regiões interdendríticas, e a região dendrítica é mais susceptível a oxidação interna (SATO; CHIU; REED, 2011).

A adição de W, Ta, Ti e irídio (Ir) aumenta o ponto de fusão (aumento da temperatura *solvus* γ') da superliga por meio do fortalecimento da solução sólida (TSAI *et al.*, 2013; YAN *et al.*, 2014). Já a adição de boro (B) tem um efeito notável, fornecendo reforço ao contorno do grão (YAN *et al.*, 2014).

3.3.4 Superligas a base de cobalto

As ligas a base de Co não são endurecidas por precipitação coerente, ordenada. Estas superligas são caracterizadas por uma solução sólida austenítica. Onde se encontra uma pequena quantidade de carbeto distribuída (nas ligas de Co fundidas, esta quantidade de carbeto é bem maior). O Co possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) em temperaturas abaixo de 417 °C, acima desta transforma-se em CFC. Esta transformação é evitada adicionando-se Ni para estabilizar a estrutura cúbica entre a temperatura ambiente e o ponto de fusão (ASM, 1990).

Grande parte da resistência das superligas a base de Co é devida à precipitação de fases carbeto, diminuindo o deslizamento nos contornos de grão. Entretanto, grandes blocos de carbeto oxidados tendem a concentrar tensões e propiciam trincas por fadiga, afetando as propriedades mecânicas a uma temperatura elevada (YAN *et al.*, 2014).

A produção de discos de turbina pela rota de MP possui como vantagem o aumento da propriedade de uniformidade em consequência da redução de macrossegregação e refinamento de grão, em contrapartida o custo se eleva com a produção do pó, que é compensado pela redução de operações durante o processamento. (REED, 2006).

3.3.5 Superligas a base de ferro-níquel

Foi desenvolvida uma classe dessas ligas a partir dos aços inoxidáveis austeníticos, podendo ser manufaturados mecanicamente. Possui concentração de Cr equilibrado para se obter resistência à oxidação e corrosão, e o teor de Ni deve ser satisfatório para garantir a estabilidade da austenita sob elevadas temperaturas. O uso do Nb e Ti inibe a formação de carbeto de Cr nos contornos de grão.

Embora o endurecimento por precipitação de carbeto possa ser utilizado, como o caso de alguns aços inoxidáveis, elementos como Mo e W podem ser empregados para produzir endurecimento por solução sólida. A classe mais importante dessas superligas é a de ligas endurecidas por precipitação de compostos intermetálicos (ASM, 1990; SILVA; MEI, 1988).

A grande maioria das superligas de níquel possui densidade entre 7,79 e 9,32 g/cm³ e condutividade térmica relativamente baixa (aproximadamente 10% em relação ao níquel puro), em razão dos altos teores de elementos de liga adicionados.

Desta forma, aumenta as chances de ocorrer falha por fadiga térmica. Em contrapartida o coeficiente de expansão térmica destas superligas é baixo, reduzindo as tensões térmicas e a possibilidade de alguma ocorrência de fadiga térmica (MADELEINE, 1997). O aço estudado neste trabalho foi o X22CrMoV12-1.

3.3.5.1 Aço X22CrMoV12-1

A nomenclatura deste material é dada de acordo com a norma DIN 10027-1 (2005), no qual a letra X indica que o teor médio de pelo menos um dos elementos de liga seja $\geq 5\%$ em massa, o número sucedido pela letra X representa a porcentagem em massa de C, este número deve ser dividido por 100, neste caso o C deve possuir 0,22% em massa, os números decrescentes ao final da sigla representam a porcentagem de elementos de liga na ordem subsequente, ou seja, a liga deve possuir teor médio de 12% de Cr e 1% de Mo, já o V é considerado que possui teor abaixo de 1% em massa.

Os aços martensíticos que possuem Cr entre 9 - 12% em peso em sua composição foram muito empregados em tubulações de indústrias de geração de energia nas décadas passadas (ZHENG-FEI; ZHEN-GUO, 2003).

Devido à carência de referências bibliográficas atualizadas dos aços da série X22 serão apresentadas paralelamente algumas citações de aços da série X20, para que seja possível obter o embasamento necessário para estudos sobre o aço (X22CrMoV12-1) em questão.

Os aços da classe X20 foram empregados inicialmente na década de 60 em tubulações e dutos de usinas térmicas, devido a sua elevada resistência à fadiga térmica, este favorece boas propriedades nas operações cíclicas e confiabilidade para trabalhos sob elevadas temperaturas, resistindo muito bem às atividades de longos períodos, mesmo sob a temperatura de 565 °C (BAKIC *et al.*, 2014; GANDY, 2006).

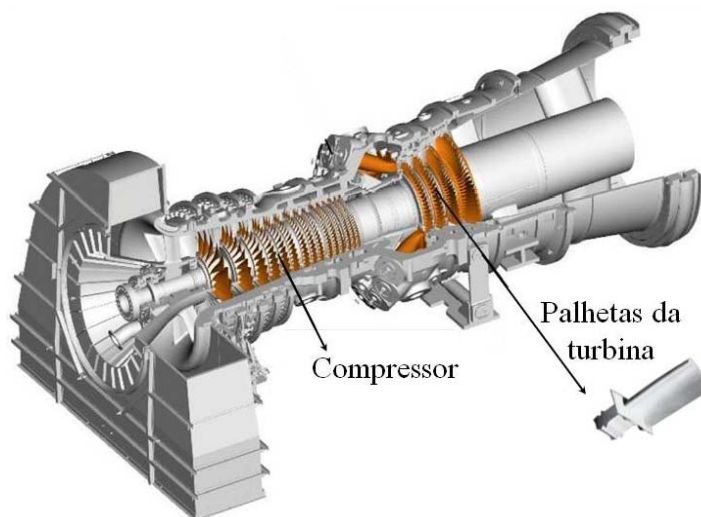
Algumas tubulações a vapor estiveram sob trabalho por mais de 20 anos, e sua microestrutura e propriedade mecânica se degradou ao longo deste período, porém, estudos sobre o aço X20CrMoV12-1 apontam que não houve aumento relevante de fluência mesmo após o longo período exposto a elevadas temperaturas e que sua distribuição de carbeto torna sua microestrutura importante (ZHENG-FEI; ZHEN-GUO, 2003).

Os aços cromo (9 à 12% Cr em peso) são tratados para se obter microestrutura martensítica, e posteriormente são revenidos para que seja melhorada sua ductilidade e

resistência ao impacto em baixas temperaturas. Seu tratamento térmico resume-se à austenitização, e revenimento em temperaturas próximas a 1100 e 750 °C respectivamente (ENNIS; CZYRSKA-FILEMONOWICZ, 2003).

De acordo com a norma DIN 10269 (2014) o aço das séries X20 e X22 são frequentemente utilizados em ambientes com alta temperatura devido à sua resistência à fluência, à corrosão e por sua ductilidade. Estas características permitem que a liga trabalhe sob temperaturas próximas de 600 °C sem perder suas propriedades o que favorece a sua utilização em palhetas de turbina de geradores a gás. A Figura 3.8 ilustra o local das palhetas de uma turbina a gás.

Figura 3.8 – Principais características de uma turbina à gás



Fonte: Adaptado de (OGUMA *et al.*, 2015)

Conforme Tabela 3.1 o aço X22CrMoV12-1 possui as seguintes propriedades mecânicas, (DIN 10269, 2014).

Tabela 3.1 – Propriedades mecânicas da liga X22CrMoV12-1

Condição	Para diâmetros (mm)	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%)	Redução em área (%)
Recozido	≤ 250	600	800 - 950	14	27
Temperado		700	900 - 1050	11	20
Microdureza Vickers HV					
Recozido	≤ 318				
QT1	256 – 303				
QT2	287 – 367				

Fonte: Adaptado de (DIN 10269, 2014)

Sua microestrutura é em razão da sua composição química dada pela Tabela 3.2 (DIN 10269, 2014).

Tabela 3.2 – Composição química do aço X22CrMoV12-1 (% em massa)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V
Mín.	0,18	-	0,40	-	-	11,00	0,80	0,30	0,25
Máx.	0,24	0,50	0,90	0,025	0,015	12,50	1,20	0,80	0,35

Fonte: Adaptado de (DIN 10269, 2014)

A Tabela 3.3 apresenta composição química da liga X20CrMoV12-1, para efeito de comparação.

Tabela 3.3 – Composição química do aço X20CrMoV12-1 (% em massa)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V
Mín.	0,17	-	-	-	-	10,00	0,80	0,30	0,25
Máx.	0,23	0,50	1,00	0,030	0,030	12,50	1,20	0,80	0,35

Fonte: Adaptado de (DIN 17175, 1979)

Essas propriedades mecânicas são influenciadas pelo tratamento térmico na qual a peça foi submetida, conforme Tabela 3.4 (GANDY, 2006).

Conforme Tabela 3.4 seu recozimento inicia-se por volta de 1020 °C, obtendo microestrutura totalmente austenítica, seu resfriamento pode ser realizado em água, óleo ou ar, seguido de revenimento, que pode ser realizado de 2 formas, *Quenched and tempered*¹ (Temperado e revenido) (QT1 ou QT2, em consequência sua microestrutura resultante é martensita revenida (DIN 10269, 2014).

Tabela 3.4 – Parâmetro para tratamento térmico do aço X22CrMoV12-1

Tratamento térmico	Normalização, têmpera ou recozimento (°C)	Tipo de resfriamento	Revenimento / precipitação (°C)
QT1	1020 - 1070	Água, óleo ou ar	680 - 740 ²
QT2	1020 - 1070	Água, óleo ou ar	660 – 720 ²

Fonte: Adaptado de (DIN 10269, 2014)

Tabela 3.5 apresenta a variação das propriedades físicas mais importantes da liga X22CrMoV12-1 em função da temperatura (DIN 17240, 1976).

¹ *Quenched and tempered* = Temperado e revenido² Tempo de permanência na temperatura ≥ 2 horas para diâmetros < 160 mm

Tabela 3.5 – Propriedades físicas da liga X22CrMoV12-1

Coeficiente de expansão térmica (10 ⁻⁶ K ⁻¹)								
100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C			
10,5	11,0	11,5	12,0	12,3	12,5			
Limite de escoamento em função da temperatura (MPa)								
Condição	20 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C		
Recozido	600	530	480	432	344	206		
Temperado	700	603	550	485	392	250		
Módulo de Young em temperaturas variadas (GPa)								
20 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
216	209	200	190	179	175	167	157	127

Fonte: Adaptado de (DIN 10269, 2014)

A Tabela 3.6 apresenta as principais propriedades mecânicas das ligas X20CrMoV12-1 e X22CrMoV12-1.

Tabela 3.6 – Comparação das propriedades das ligas X20CrMoV12-1 e X22CrMoV12-1

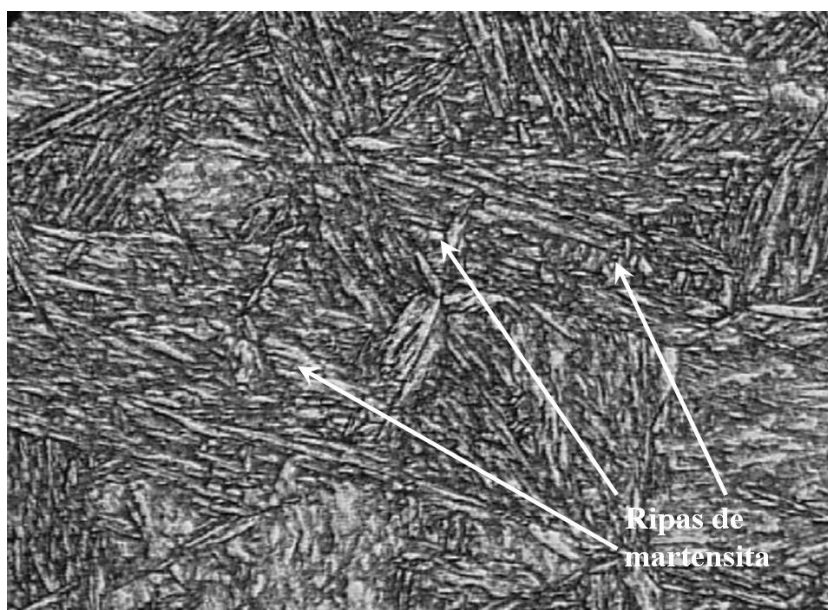
	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%)
X20CrMoV12-1	490	690-840	17
X22CrMoV12-1	600	800-950	14

Fonte: Adaptado de (DIN 17175, 1979)

3.3.6 Microestrutura

A microestrutura é definida pela taxa de resfriamento no tratamento térmico, o tempo de permanência e temperatura irá influenciar o tamanho do grão da austenita inicial. A microestrutura dos aços da série X20 é martensita revenida que é formada após a normalização e posterior tratamento de revenimento conforme Figura 3.9 (GANDY, 2006).

Figura 3.9 – Microestrutura do aço X20CrMoV12-1, em ampliação de 500X

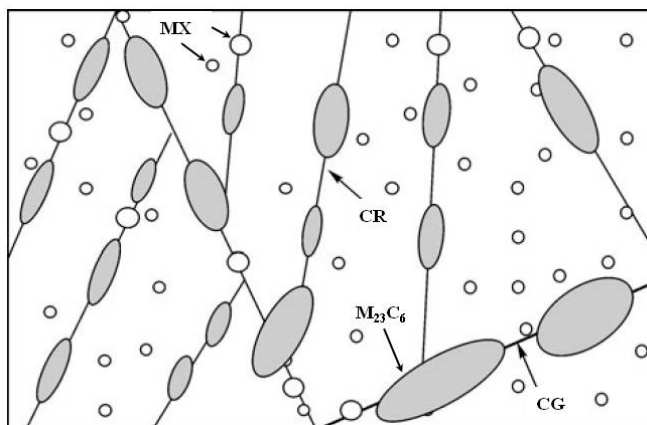


Fonte: Adaptado de (GANDY, 2006)

As microestruturas características dos aços resistentes ao calor após o revenimento são de ripas de martensita revenida com alta densidade de discordâncias e precipitados distribuídos ao longo dos contornos dos grãos, estes precipitados podem impedir a movimentação das discordâncias e diminuindo a migração dos contornos das ripas e dos contornos dos grãos proporcionando resistência à fluência por precipitação conforme ilustra a Figura 3.10 (EGGELER, 1989; YAN *et al.*, 2013).

Estudos sobre a liga X20CrMoV12-1 evidenciaram a presença de carbeto do tipo $M_{23}C_6$, M_7C_3 , M_2X , e MX , onde M é denominado pelos elementos metálicos e X pelos não metálicos, podendo ser C ou N, estes são responsáveis pelo endurecimento por precipitação e resistência à fluência (BAKIC *et al.*, 2014; ZHENG-FEI; ZHEN-GUO, 2003).

Figura 3.10 – Ilustração da martensita revenida, onde CR e CG são contorno de ripa e de grão respectivamente



Fonte: Adaptado de (YAN *et al.*, 2013)

Uma particularidade peculiar dos aços da classe X20 é a de endurecimento ao ar, tornando a microestrutura totalmente martensítica em secções de aproximadamente 100mm de espessura, tal característica é em função do nível de Cr da liga, este retarda a difusão do carbono na austenita (GANDY, 2006).

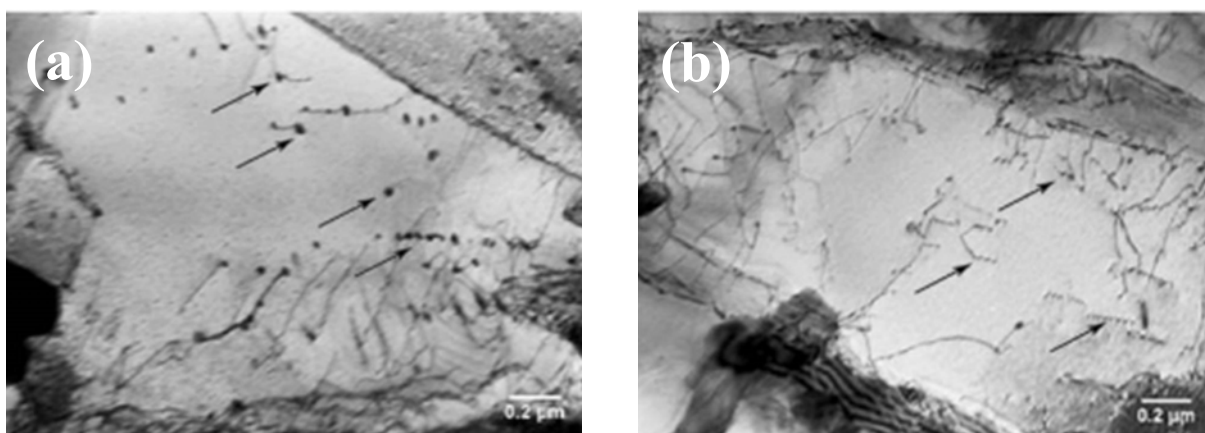
A série X20 é endurecida principalmente por solução sólida (devido ao alto teor de Cr e Mo), pelo refinamento dos grãos (que é em função da estrutura das ripas de martensita com grande densidade de discordância) e também pela precipitação uniforme do carbeto de $M_{23}C_6$, ricos em Cr, Mo e carbeto do tipo MX contendo principalmente partículas de V (BAKIC *et al.*, 2014). Este carbeto é resultante da decomposição do carbeto M_7C_3 , possui boa estabilidade térmica e sua concentração de C é menor quando comparada ao M_7C_3 . Nos aços da série X20 e ASTM P91 exibe característica física semelhante a bastonetes ou blocos (SHRESTHA *et al.*, 2013).

Geralmente são encontrados nos contornos de grão, ripas e subgrãos. No entanto, quando empregado sob alta temperatura (500 a 600 °C) há transformações na microestrutura, tais como: precipitação de fases, crescimento de precipitados e recuperação microestrutural, esta exposição à alta temperatura por longos períodos pode afetar as propriedades mecânicas.

Algumas amostras do aço ASTM P91 foram deformadas por fluência e outras sofreram exposição térmica, o resultado foi que em ambos os ensaios as amostras apresentaram densidade de discordâncias aproximadamente iguais, ou seja, os efeitos da deformação por fluência e da exposição térmica são muito semelhantes (PANAIT *et al.*, 2010).

A Figura 3.11 (a) apresenta uma proporção de ancoragem das discordâncias (indicado pelas setas) feitas por precipitado do tipo MX após ensaio de fluência e a Figura 3.11 (b) apresenta o resultado após exposição térmica no aço ASTM P91.

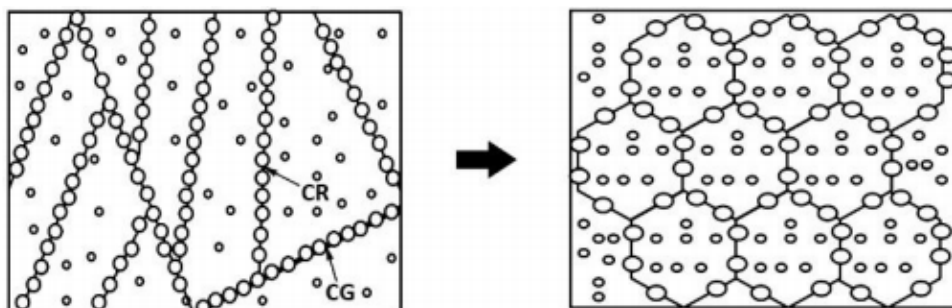
Figura 3.11 – Proporção de ancoragem das discordâncias feitas por precipitado do tipo MX



Fonte: Adaptado de (PANAIT *et al.*, 2010)

A Figura 3.12 apresenta a evolução microestrutural da martensita em subgrãos durante a exposição prolongada a altas temperaturas, onde a sigla CR representa contorno da ripa e CG representa contorno de grão.

Figura 3.12 – Representação da evolução microestrutural da martensita em subgrãos



Fonte: Adaptado de (YAN *et al.*, 2013)

3.3.6.1 Efeito da temperatura nos aços da classe X20

Uma tubulação a vapor de uma usina em Xangai, trabalhou por volta de 165.000 horas sob pressão e temperatura constante (13,73 MPa e 550 °C respectivamente) e após a análise do material foi constatado que houve grande aumento na fragilidade, aumento da quantidade carbeto no contorno dos grãos. A vida útil dos tubos produzidos a partir do aço X20CrMoV12-1 é de aproximadamente 44.000 horas, contanto que o mesmo não possua deformações superficiais como trincas ou cavitações (HU *et al.*, 2008).

Bakic *et al.*(2014), afirma que para tubos a vapor com paredes grossas do aço X20 CrMoV12-1 em trabalho por até 200.000 horas sob aproximadamente 550 °C não apresentou diminuição significativa da resistência mecânica, somente moderados efeitos na microestrutura devido ao trabalho sob exposição à temperatura relativamente baixa.

Algumas características da dependência da temperatura no comportamento da deformação cíclica do aço X22CrMoV12-1 foram avaliadas em testes de deformação cíclica, foi observado o comportamento da microestrutura devido a diferentes condições de carga (PETERSMEIER *et al.*, 1998).

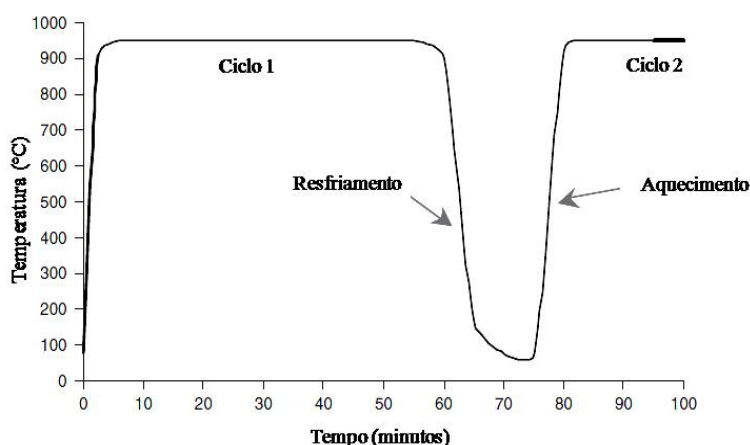
O aço mencionado acima foi tratado a 1030 °C, resfriado em óleo e posteriormente revenido a 710 °C por 2 horas e resfriado ao ar e finalmente sofreu alívio de tensão por 1 hora. A microestrutura resultante é de uma estrutura de células ou subgrãos que se compõe de redes de discordâncias alongadas dentro dos grãos da austenita primária, os contornos dos subgrãos são ricos em carbeto do tipo $M_{23}C_6$ estabilizados basicamente pelo Cr (PETERSMEIER *et al.*, 1998).

O teste foi realizado sob tensões constantes de 440, 475, 550 e 600 N/mm² em uma faixa de temperatura de 20 a 600 °C. Foi constatado que durante o aumento na temperatura as mudanças microestruturais causadas, tanto por cargas cíclicas, como pelo aumento da temperatura ocorrem principalmente no interior dos subgrãos, promovem a eliminação das discordâncias livres dentro dos subgrãos e acúmulo das mesmas nos contornos dos subgrãos, ou seja, a densidade de discordâncias diminui com o aumento da temperatura, conseqüentemente o caminho para movimentação das discordâncias aumenta, favorecendo o acréscimo da amplitude de deformação plástica, já à temperatura ambiente não há alterações significativas (PETERSMEIER *et al.*, 1998).

3.3.7 Oxidação cíclica

Os ciclos de trabalho nos quais as ligas utilizadas em alta temperatura estão sujeitos a alterações com frequência. Estes ciclos podem ser de curtos ou longos períodos, como é o caso de motores de propulsão ou usinas geradoras de energia respectivamente, portanto, ligar e desligar o equipamento provoca mudanças bruscas de temperatura, nas quais induzem tensões nas camadas de óxido que protegem as ligas. O ensaio de oxidação cíclica é feito por meio da inserção das amostras em um forno em uma temperatura definida, retirando-se as mesmas para pesagem em intervalos pré-determinados, conforme Figura 3.13, fazendo uso de um equipamento com dispositivos de sincronismo automático. Aquecimentos e resfriamentos são rápidos e ciclos curtos podem ser usados (YOUNG, 2008).

Figura 3.13 – Roteiro de tempo e temperatura aplicado no ensaio



Fonte: Adaptado de (YOUNG, 2008)

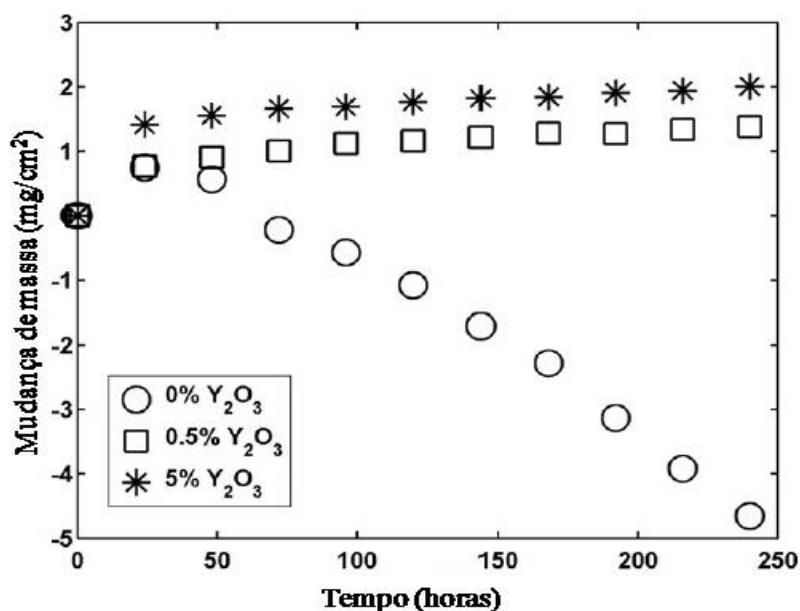
Embora as variações de massa medidas sejam o resultado da captação de oxigênio devido à oxidação superficial somada a qualquer oxidação interna, e as perdas de peso são devido à fragmentação do óxido formado, os resultados não são de fácil compreensão, no

entanto, a técnica ainda é econômica e de simulação das condições reais para obtenção de dados comparativos. Uma maneira de superar os problemas de compreensão dos resultados é a obtenção do todo óxido fragmentado e pesá-lo juntamente com a amostra (YOUNG, 2008).

O tempo ou o número de ciclos até a perda de massa são parâmetros úteis para a estimativa do desempenho da oxidação cíclica, outro fator importante é a determinação do tempo de vida útil de um material, ou o ganho máximo de massa. Portanto, quanto maior for o ganho de massa, maior será a espessura da camada de óxido formada, logo, menor será a resistência a oxidação (SAFIKHANI *et al.*, 2016).

A liga (Fe-20Ni-14Cr-2,5Mn-2Mo-2,5Al% em massa) foi preparada via MP e misturada com 0, 0.5 e 5% em massa de Y_2O_3 . A oxidação cíclica foi realizada em forno convencional sob a temperatura de 800 °C mantendo por 24 horas e em seguida retirando a amostra para medição da massa, formando-se assim um ciclo. A cada ciclo a peça é retirada, esfriada ao ar e pesada, este processo consome aproximadamente uma 1 hora. Conforme Figura 3.14, um dos resultados obtidos foi que a camada de óxido formada no aço austenítico durante a oxidação cíclica em 800 °C, quando exposta ao ar desfragmenta severamente. A adição de 0,5 e 5% em massa de Y_2O_3 na liga melhora a resistência à fragmentação da camada de óxido (PHANIRAJ *et al.*, 2010).

Figura 3.14 – Mudança de massa medida a cada 24 horas sob a temperatura de 800 °C



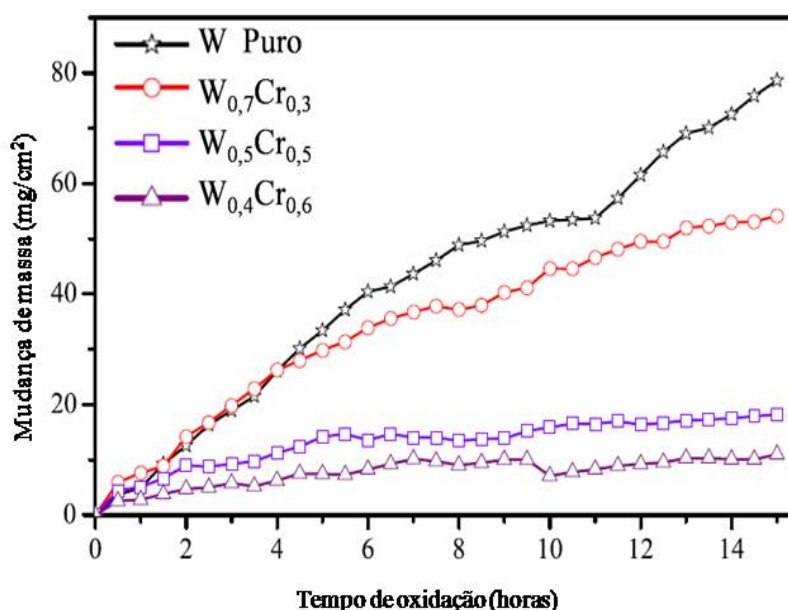
Fonte: Adaptado de (PHANIRAJ *et al.*, 2010)

Testes de oxidação cíclica foram realizados em uma liga de Cr-W com variações de porcentagem em massa de ambos os elementos, preparada por sinterização de pós nanocristalinos. Um dos resultados mostrou que a variação com a menor porcentagem de W e a maior de Cr possui a melhor resistência a oxidação cíclica, conforme Figura 3.15. Os

parâmetros utilizados foram de 800 °C de temperatura, permanecendo por 0,5 horas dentro do forno e 0,5 horas permanecendo ao ar livre para resfriamento e medição das massas, com um tempo acumulado de exposição à temperatura de 15 h e total de 30 ciclos (TELU *et al.*, 2013).

Os testes de oxidação cíclica fornecem informações sobre a vida útil da liga. A definição do tempo de vida é dada em função de sua aplicação, pode ser definido também como o tempo para atingir uma determinada fração de área de superfície atingida, ou como o tempo em que a liga perde a capacidade de "reestruturar " por meio da formação de uma camada de óxido (YOUNG, 2008).

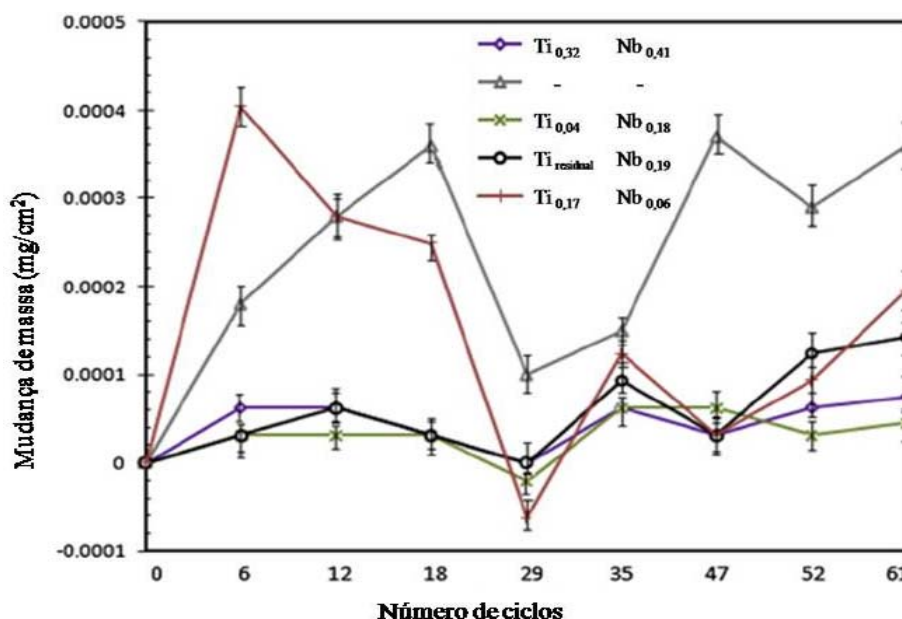
Figura 3.15 – Mudança de massa medida a cada 0,5 horas sob a temperatura de 800 °C



Fonte: Adaptado de (TELU *et al.*, 2013)

Outro exemplo é de um aço inox ferrítico com variações de Ti e Nb, este foi submetido a uma ciclagem térmica sob a temperatura de 800 °C por 70 ciclos, cada ciclo era composto de 1 hora ao forno sob a temperatura citada acima e 15 minutos de resfriamento ao ar livre, após cada ciclo as amostras eram pesadas, a mudança de massa está descrita na Figura 3.16. O resultado foi que, as menores adições de elementos de liga, especialmente Nb, favoreceram a formação de fases de Laves de interface de óxido/metal e impediu a difusão de cátions para a camada de óxido (SAFIKHANI *et al.*, 2016).

Figura 3.16 – Mudança de massa em função do número de ciclos



Fonte: Adaptado de (SAFIKHANI *et al.*, 2016)

3.3.8 Processo de fusão das superligas

Um dos meios mais utilizados para produção de componentes de turbinas a gás tem sido o processo de tripla fusão, constituído por fusão por indução a vácuo (VIM - *vacuum induction melting*), refusão por eletroescória (ESR - *electroslag remelt*) e refusão à vácuo por arco (VAR - *Vacuum arc remelting*), este possibilita que a liga obtenha qualidades microestruturais e composição química adequados (KENNEDY *et al.*, 1996; REED, 2015; SMITH; PATEL, 2005).

O processo mencionado acima é bastante comum para a liga 718 e é utilizado desde 1983 (KENNEDY *et al.*, 1996).

O processo de tripla fusão inicia-se pelo forno VIM, este contribui com a redução da formação de inclusões de óxidos não metálicos, na sequência o método ESR (opcional) que visa extração de impurezas e o controle da solidificação e por último, a etapa VAR, importante para a eliminação de gases e favorecendo a homogeneização da composição química (REED, 2006; SMITH; PATEL, 2005).

3.3.8.1 Fusão por indução a vácuo (VIM)

A fusão a vácuo reduz a reação do oxigênio (O₂) e do nitrogênio (N₂) com elementos como Al, Ti e Cr (REED, 2006; SMITH; PATEL, 2005). O processo é feito dentro de uma câmara sob vácuo de aproximadamente 10⁻⁴ atm, dentro da mesma encontra-se o cadinho

refratário revestido com bobinas de indução resfriadas a água, encontra-se também o molde no qual será vertido o metal líquido (REED, 2006).

Possui como vantagem o controle de composição química devido à agitação magnética, proporciona a degaseificação e é de fácil manuseio, já suas desvantagens é a contaminação do metal fundido com o carbono que é proveniente do cadinho e do molde de grafite (OTUBO *et al.*, 2006).

3.3.8.2 Refusão por eletroescória (ESR)

Basicamente o processo resume-se na refusão de um eletrodo sólido por meio do aquecimento de uma escória eletrocondutora por meio da passagem de corrente elétrica, essa escória favorece a refusão do material, a remoção de inclusões e a dessulfuração (MITCHELL, 2005; WANG; LI, 2015).

Além do controle de solidificação, o forno propicia baixo nível de segregação e boa microestrutura bruta de fusão, essas características são devido ao rápido resfriamento do metal promovido pela lingoteira de cobre que por sua vez é refrigerada a água (MITCHELL, 2005; REED, 2006).

3.3.8.3 Refusão a vácuo por arco (VAR)

Este processo é principalmente uma refusão contínua a vácuo, pois possui um arco elétrico entre o eletrodo consumível (cátodo) e o topo do lingote (ânodo), o lingote quando entra em contato com as paredes do molde se solidifica formando então uma região pastosa composta por parte líquida misturada a parte sólida, ao topo do lingote se encontra uma região líquida mantida pelas gotas de metal líquido produzidas na ponta do eletrodo e depositados no lingote por gravidade. O arco trabalho em corrente contínua (CC), com corrente entre 5 e 40 kA, de acordo com o material a ser fundido e o tamanho do eletrodo usado, a tensão aplicada é baixa (na ordem de poucas dezenas). Este processo é utilizado para produção de várias toneladas (MIR *et al.*, 2010).

3.4 Metalurgia do pó

O processo de metalurgia do pó (MP) é empregado na produção de componentes com geometria complexa, pois o custo de processamento é menor em relação a processos de forjamento em produção em larga escala, a MP pode ser utilizada para formar múltiplas

composições pela mistura dos pós primários ou previamente ligadas (WONG-ÁNGEL *et al.*, 2014).

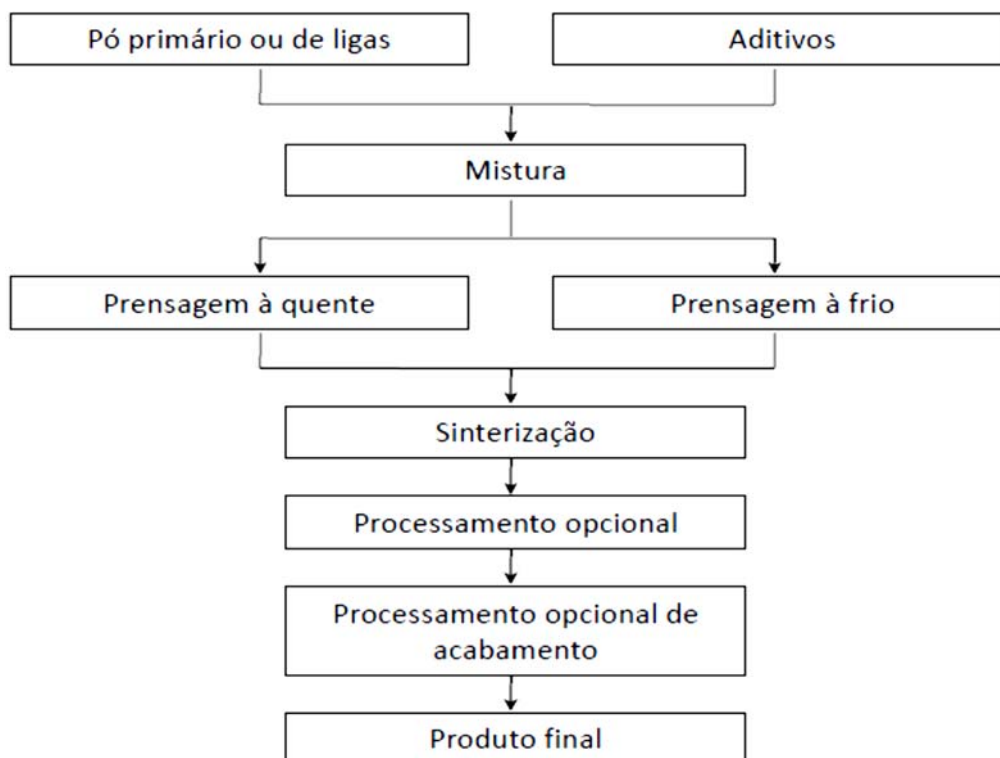
Há duas formas de se mencionar o processamento de partículas em pó em moinhos de alta energia. *Mechanical alloying* (MA) é o processo em que a mistura de pós (de diferentes metais ou ligas/compostos) são moídos juntos, neste caso é necessário que haja transferência de material para que uma liga homogênea seja obtida. No entanto, *Mechanical Milling* (MM) é denominado para o processo onde há somente a moagem regular de pós metálicos (normalmente em proporções balanceadas) como metais puros, intermetálicos ou pós pré-ligados, para se alcançar a devida homogeneização (SURYANARAYANA, 2001).

A tecnologia consiste na combinação da compactação do pó com o desenvolvimento de propriedades físicas e mecânicas após a consolidação ou densificação (sinterização), o resultado será um produto com características próximas às do produto final (ASM, 1998).

A metodologia de MP constitui-se na prensagem dos pós obtidos por meio da moagem de materiais na forma de cavaco ou pó (partículas maiores que o pó resultante), prensagem em moldes metálicos e sinterização, ao final do processo o produto possuirá forma pré-definida, bom acabamento superficial, composição química e propriedades mecânicas controladas. É aplicado como recurso alternativo a outros métodos que consomem muita energia, pelo fato de que alguns materiais têm alto ponto de fusão e estes são necessários a aplicações específicas (BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007).

A técnica de MP é dividida em duas principais classes: os métodos convencionais de compressão e sinterização e os processos de completa densidade. No emprego dos métodos convencionais de compressão e sinterização os ingredientes que já estão em pó são separados de forma a satisfazer às restrições exigidas e também corresponder as limitações do produto final. As etapas do método convencional de compressão e sinterização são exibidas na Figura 3.17.

Figura 3.17 – Etapas do método convencional de compressão e sinterização



Fonte: Adaptado de (ASM, 1998)

Já para o processo de moagem para produção de pós metálicos com microestruturas controlados é a repetida soldagem, fratura e resoldagem da mistura das partículas, com esferas com alta carga energética, ocorrendo sob condições em que a taxa de soldagem e fratura estão balanceadas e a média de tamanho de partículas resultantes é relativamente grosseira (GILMAN; BENJAMIN, 1983).

Durante a moagem mecânica, gera-se grande tensão interna nas partículas do pó precursor, em consequência tem-se o alargamento dos picos, visualizado nos difratogramas resultantes de ensaios de raios-X das amostras moídas, esse efeito também é devido a fatores físicos, incluindo uma diminuição no tamanho de cristal e aumento de micro tensão estrutural (SLAMA; ABDELLAOUI, 2016).

No entanto a MP é a técnica mais barata em relação aos métodos comuns para a produção de materiais com elementos com alto ponto de fusão, é também considerado um processo importante para síntese de materiais com carbetos nanocristalinos à temperatura ambiente (SLAMA; ABDELLAOUI, 2016).

O resultado é uma mistura homogênea com elevado grau de dispersão e defeitos cristalinos, este procedimento foi desenvolvido por Benjamin em 1966, com o intuito inicial de se produzir dispersão de óxidos na liga para aplicação estrutural sob altas temperaturas (KOCH, 1998).

3.4.1 Obtenção dos pós

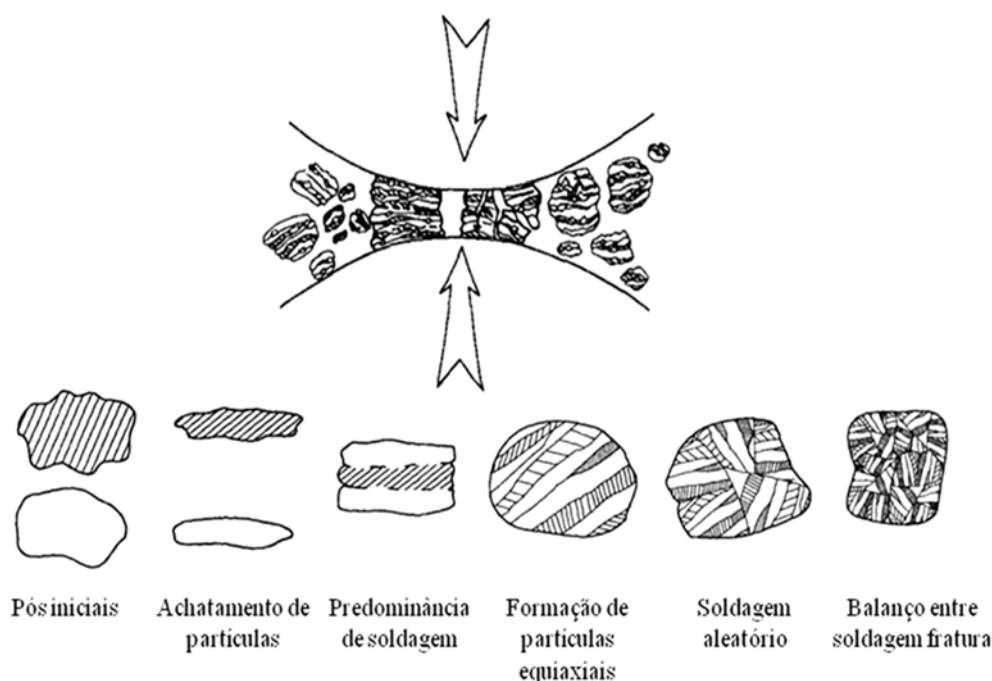
Muitas características importantes são levadas em consideração quando se trata de moagem para obtenção de pós metálicos, o processamento necessita de controle preciso de composição química e física e também atender a requisitos inerentes a aplicação e custo, são geralmente produzidos por meio de métodos químicos e mecânicos.

Comumente estas técnicas incluem: Processos mecânicos (redução em estado sólido), processos físicos (atomização a água ou a gás), processos químicos (redução de óxidos) e cominuição mecânica, ainda que esta seja limitada para a produção de pós metálicos em função da ductilidade da maioria dos metais (ASM, 1998).

No decorrer da moagem, as partículas sofrem redução de tamanho devido ao impacto entre os componentes de moagem, sendo estes, os agentes moedores (esferas), o recipiente de moagem (jarro) e entre si mesmas (CALKA; RADLINSKI, 1991).

As partículas sofrem várias transformações neste processo: Deformação plástica (esmagamento da partícula), soldagem a frio das partículas (formação de partículas compostas), soldagem a frio dos agregados (homogeneização) e refinamento da microestrutura dos agregados, ilustrado na Figura 3.18, (GILMAN; BENJAMIN, 1983).

Figura 3.18 – Etapas das transformações do processo de moagem de misturas de pós dúcteis



Fonte: Adaptado de (GILMAN; BENJAMIN, 1983)

Composições frágeis têm pouca predisposição para deformação plástica, causando então a fratura das partículas, elevando a área superficial (STEINIKE; TKÁČOVÁ, 2000).

3.4.2 Mecanismos de moagem

A facilidade ou dificuldade de se realizar moagem pode ser atribuída aos mecanismos de moagem, estes se diferenciam por: Sistema dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil, os mesmos possibilitam a observação do resultado do impacto entre os corpos moedores sob as partículas (MINATTI; FURLAN; RODRIGUES, 2012).

3.4.2.1 Sistema dúctil-dúctil

Esse sistema é geralmente composto por mais de dois diferentes pós percussores, no entanto é necessário ao menos 15% de material dúctil para alcançar a liga desejada (SURYANARAYANA, 2001).

A ocorrência de repetidas soldagens e fraturas das partículas de ambos os metais, geram várias transformações, como: Deformação plástica (encruamento), soldagem a frio das partículas, soldagem a frio dos agregados e refinamento da microestrutura dos agregados (GILMAN; BENJAMIN, 1983). Este fenômeno ocorre devido ao impacto entre os componentes de moagem (esferas), o recipiente de moagem (jarro) e entre si mesmas (CALKA; RADLINSKI, 1991).

Este encruamento ocorre devido ao aumento do número de discordância na sua microestrutura, este acúmulo dificulta a deformação plástica, consequentemente tornando o material cada vez mais frágil até atingir seu limite de ruptura levando suas partículas a fratura das partículas (GILMAN; BENJAMIN, 1983).

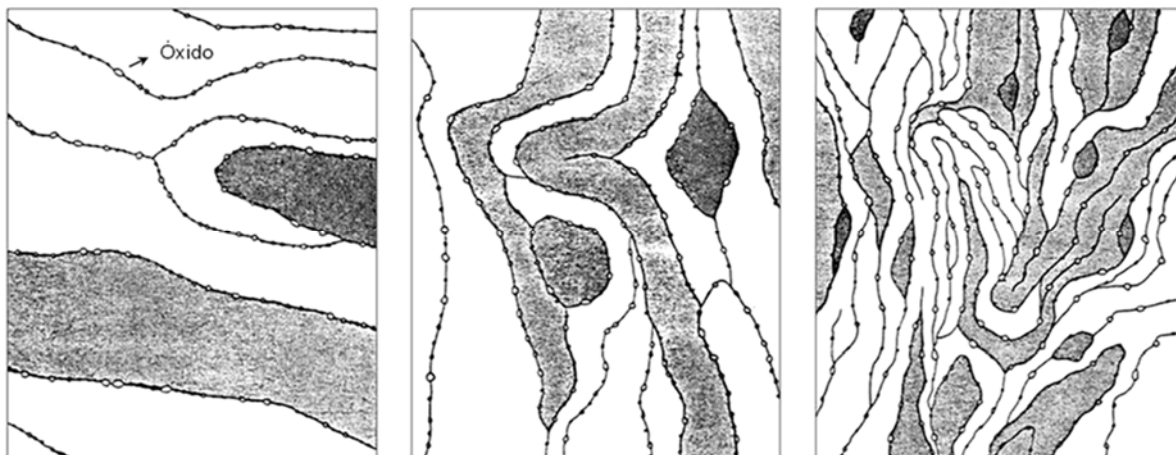
3.4.2.2 Sistema dúctil-frágil

É composto por materiais frágeis (óxidos) dispersos em uma matriz de partículas dúcteis durante o processo de moagem. Inicialmente as partículas dúcteis achatam-se, sofrendo encruamento, já as partículas frágeis sofrem fragmentação e dispersão sobre as partículas dúcteis encruadas devido à colisão ocorrida entre as mesmas e os corpos moedores (SURYANARAYANA, 2001).

Em seguida as partículas lamelares sofrem soldagem e fraturas constantes, formando novos constituintes, sendo submetida novamente à resoldagem e sucessivas rupturas geradas pela ação dos corpos moedores.

A próxima etapa é a obtenção da estabilidade entre a deformação, soldagem e fratura, que obtém boa homogeneização e finalizando o processo de ligação mecânica, conforme representado na Figura 3.19 (THÜMLER; OBERACKER, 1993)

Figura 3.19 – Etapas das transformações ocorridas no sistema dúctil-frágil



Fonte: Adaptado de (SURYANARAYANA, 2001)

3.4.2.3 Sistema frágil-frágil

No sistema do tipo frágil-frágil o processamento de moagem é feito por meio de choque mecânico entre as partículas cerâmicas e os corpos moedores. Durante a moagem de componentes frágeis, aqueles que são mais frágeis tem tendência de fragmentar-se e ficar incorporado na superfície do material que é menos frágil, este evento é análogo ao do sistema de partículas dúcteis (SURYANARAYANA, 2001).

A moagem ocorre até que as partículas obtenham dimensões tão pequenas que, a partir deste ponto, comportam-se como partículas dúcteis. Esta etapa é denominada de como limite de cominuição, e os componentes frágeis não sofrem mais reduções dimensionais alcançados neste patamar (SURYANARAYANA, 2001).

O ambiente em que a moagem é realizada influi nos resultados do processamento, este pode ser úmido ou seco. O emprego do meio úmido tem como consequência, o desgaste do conjunto de moagem (corpos moedores) e consequentemente a contaminação em função da degradação resultante, porém se a condição de moagem for autógena (quando os corpos moedores são partículas maiores do próprio material a ser moído), menor será o grau de impurezas na composição, entretanto, estes elementos a serem moídos oferecem maior facilidade na homogeneização, e também são geradas partículas com grande área superficial em menor tempo de moagem (MIO *et al.*, 2002).

Os aglomerados gerados no processo de moagem são separados facilmente devido à ação das forças cisalhantes aplicadas no meio úmido (TAVARES, 2005).

Já na moagem a seco, o efeito de contaminação é menor, pois o desgaste dos corpos moedores é inferior nesse caso, no entanto a presença de re-aglomerações é alta, em função da

frequência das fortes cargas elétricas presentes na superfície das partículas (GUO; YANG, 2004).

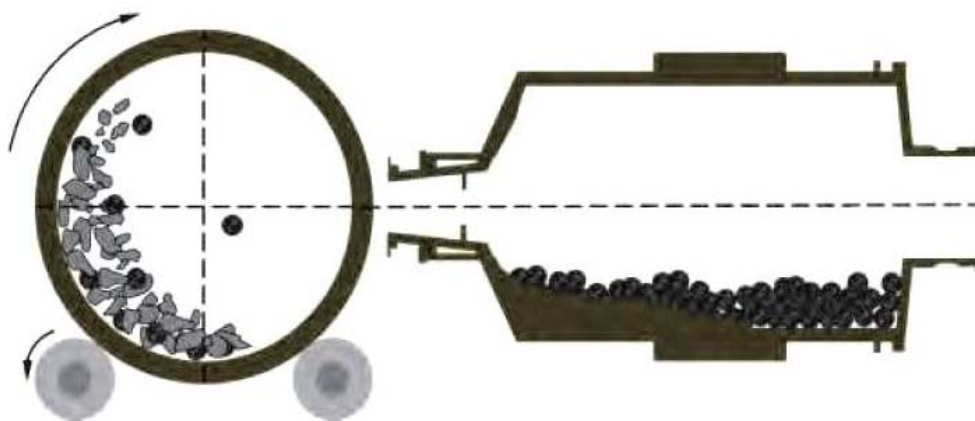
Existem vários tipos de equipamentos que são empregados para realizar moagem de alta energia, variando apenas a capacidade volumétrica do jarro, energia de impacto entre os corpos moedores, sistemas de resfriamento, controle de atmosfera, tais itens irão definir a eficiência de moagem do equipamento (SURYANARAYANA, 2001).

3.4.3 Tipos de moinhos

3.4.3.1 Moinho convencional

É composto por um peculiar moinho de jarro posicionado horizontalmente contendo em seu interior as esferas e o material a ser moído. Devido ao giro no seu eixo de revolução (posicionado no eixo horizontal) as esferas colidem com o material, devido à queda livre proporcionada pela ação da gravidade. A redução do tamanho das partículas é em função do impacto entre as esferas, o material a ser moído e a parede interna do jarro. A centrifugação das esferas juntamente com o material a ser reduzido a pó é evitada pelo controle da velocidade de rotação conforme ilustrado na Figura 3.20 (CALKA; RADLINSKI, 1991; SANG-HA HWANG, YOUNG-BIN PARK, 2011).

Figura 3.20 – Esquema do método de moagem convencional



Fonte: Adaptado de (SANG-HA HWANG, YOUNG-BIN PARK, 2011)

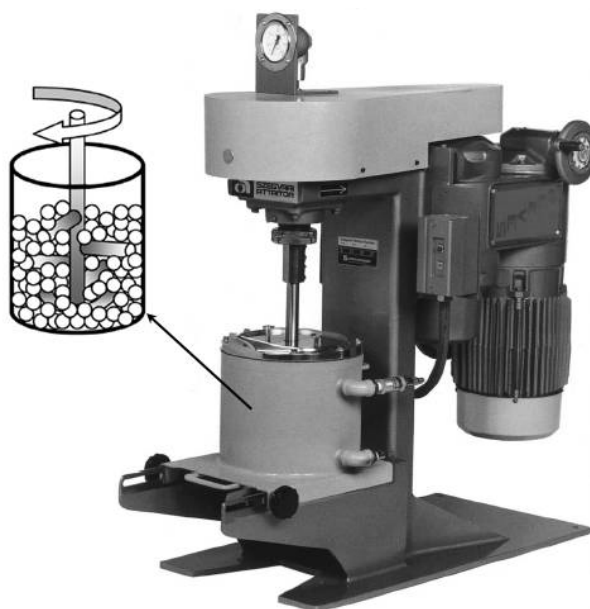
3.4.3.2 Moinho "attritor"

O moinho de atrito, normalmente chamado de "attritor" (também pode ser chamado de moinho agitador de esferas), este equipamento é um dos mais eficientes na redução de tamanho de partículas, pois é capaz de gerar impactos com grande energia (BECKER, 1987).

O conjunto é formado por um jarro, que possui em seu interior um eixo (posicionado no sentido longitudinal ao do jarro), este eixo possui várias hastes fixadas transversalmente ao longo de seu comprimento, conforme ilustrado na Figura 3.21. Possui a capacidade de carga que varia de 0,5 à 40 kg, a velocidade pode atingir até 250 rpm, ou seja, com capacidade de carga superior quando relacionado ao moinho convencional (BECKER, 1987; SURYANARAYANA, 2001).

O giro do eixo em seu interior faz com que as esferas colidam com o material a ser moído juntamente com a parede interna do jarro, fazendo com que a redução do tamanho de partículas seja efetiva (BECKER, 1987).

Figura 3.21 – (a) Moinho *attritor*, modelo 1-S



Fonte: Adaptado de (GORRASI; SORRENTINO, 2015; SURYANARAYANA, 2001)

3.4.3.3 Moinho vibratório

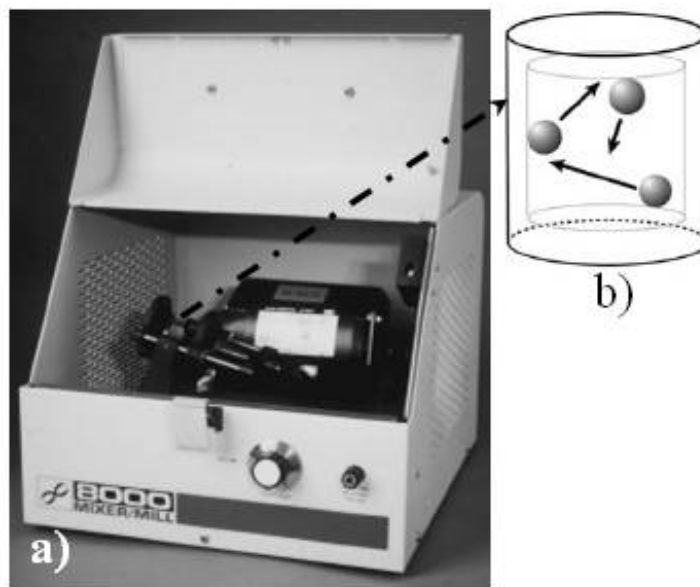
Os moinhos vibratórios são frequentemente conhecidos como “spex” devido à fabricante SPEX CertPrep, são muito utilizados em laboratórios de pesquisa.

Seu alto desempenho é devido à sua movimentação para frente e para trás várias milhares de vezes por minuto somado com movimentos laterais das extremidades do tubo (movimento que se assemelha ao número oito) com amplitude aproximada de 5 cm e velocidade de 1200 rpm, conferindo às esferas de moagem uma velocidade de aproximadamente 5 m/s, conforme ilustrado na Figura 3.22.

Tais configurações conferem ao conjunto alta energia de impacto, o que pode ser considerado como moagem de alta energia, embora seu uso seja limitado à sua capacidade de

volume de massa interna, que é de ordem de 10 a 20 g de material, (ASM, 1998; SURYANARAYANA, 2001).

Figura 3.22 – (a) Moinho vibratório marca SPEX, modelo 8000D (b) Ilustração da trajetória das esferas dentro do jarro



Fonte: Adaptado de (BLAIR *et al.*, 2014; SURYANARAYANA, 2001)

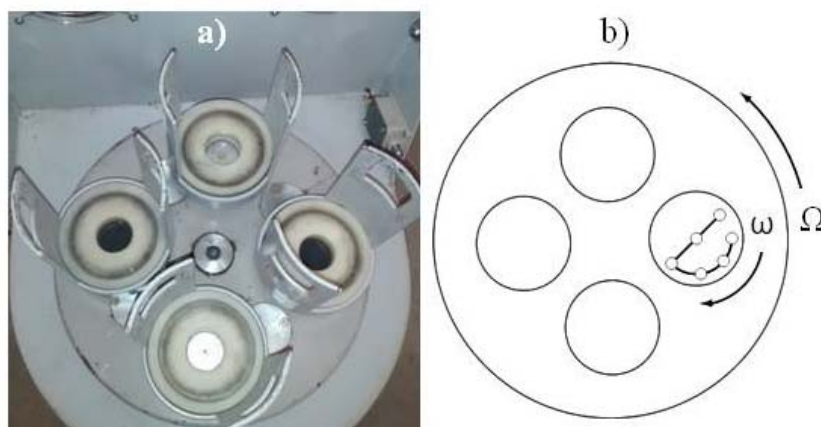
3.4.3.4 Moinho planetário

Meio de moagem muito propagado em experimentos laboratoriais, este possui capacidade de carga maior (centenas de gramas de uma só vez) em comparação ao moinho vibratório. Possui um conjunto de jarros fixados sob um disco. O acionamento do equipamento faz com que o disco gire em seu próprio eixo e fazendo com que o sistema de jarros movimente no sentido de rotação e translação, semelhante ao de um sistema planetário o que garante sua nomenclatura (ASM, 1998; TAVARES, 2005).

A força centrífuga gerada no movimento provoca grande choque alternado entre as esferas, o material a ser moído e a parede interna do jarro, tal efeito provoca todo impacto que ocorre dentro dos recipientes moedores conforme é representado na Figura 3.23. Possui maior movimento linear do que o moinho vibratório, porém a sua frequência de impacto ainda é menor, apesar de ser um sistema de moagem de alta energia, ele ainda possui menor energia de moagem do que o moinho vibratório (ASM, 1998; SURYANARAYANA, 2001).

Detém propriedades importantes, tais como, como a operação a seco ou a molhado, fácil manuseio e custos moderados. São bastante adequados ao desenvolvimento de processos em diversas indústrias, incluindo produtos farmacêuticos e de desenvolvimento de novos materiais (ROSENKRANZ; BREITUNG-FAES; KWADÉ, 2011).

Figura 3.23 – (a) Moinho planetário de alta energia, sendo: (b) Esquema do movimento dos agentes moedores



Fonte: (a) Própria autoria , (b) Adaptado de (ASM, 1998)

3.4.4 Variáveis do processo

O processo envolve o aprimoramento e entendimento de vários parâmetros para que se possam obter as fases e/ou propriedades que se desejam, pois se espera com o resultado a maior redução possível no tempo do processo. Tais variáveis como, tempo de moagem, velocidade de moagem, temperatura de moagem, atmosfera de moagem, relação massa/esfera e agentes de controle de processo são fundamentais para o processamento ideal do produto final (SURYANARAYANA, 2001).

3.4.4.1 Tempo de moagem

Geralmente é definido de forma a se obter o equilíbrio entre a fratura e a soldagem a frio das partículas, favorecendo mudanças na microestrutura do material. Desta forma é possível definir o tempo adequado para se obter reduções nanométricas. Tal variável é definida em função do tipo de material, do tipo de moinho, da velocidade de moagem, da razão massa/esfera e da temperatura. O tempo excessivo de moagem resultará em contaminação devido ao desgaste dos corpos moedores e formação de fases indesejáveis (SURYANARAYANA, 2001; TORRES; SCHAEFFER, 2009).

3.4.4.2 Velocidade de moagem

A velocidade de moagem é um parâmetro importante no que se refere à eficiência da moagem, ou seja, a frequência e a energia cinética dos choques gerados durante a moagem estão diretamente ligadas ao tempo de moagem, uma vez que a velocidade de choque das esferas de moagem depende do tipo de moinho utilizado (SURYANARAYANA, 2001).

Um exemplo claro é o emprego do moinho convencional, pois este quando acionado em alta velocidade mantém os corpos de moagem aderidos em sua parede interna do jarro devido à força centrífuga, sendo assim também não haverá impacto contra o material ser moído, portanto torna-se necessário ajustar a velocidade (velocidade crítica) de forma que as esferas alcancem a maior altura possível e em seguida caiam sobre o pó em razão da gravidade (SURYANARAYANA, 2001).

O aumento da velocidade do conjunto tem como resultado um aumento significativo da temperatura do mesmo, esta ocorrência é favorável em ocasiões onde a homogeneização e a formação da liga em questão é desejada, mas ao contrário, acelera processo de transformação podendo resultar em soluções sólidas supersaturadas (YANG *et al.*, 2001). Essas alterações de temperatura durante o período de moagem também podem propiciar a formação de outras fases metaestáveis (MOUMENI *et al.*, 2013).

3.4.4.3 Temperatura de moagem

A temperatura de moagem é uma característica significativa no processamento de partículas de ligas metálicas nanoestruturadas obtidas pela rota da metalurgia do pó, visto que regimes de difusão são inerentes à formação de fases amorfas, cristalinas, intermetálicas e redução de tamanho de cristalitos (HEWITT; LAOUI; KIBBLE, 2009; LU; LAI; ZHANG, 1997).

A moagem por longos períodos gera o aquecimento dos corpos de moagem, esse aumento de temperatura é em razão do tipo de moinho de bolas utilizado e as propriedades das partículas de pó, no entanto essa temperatura pode ser relativamente baixa, podendo ser mais alta apenas nas regiões de constante impacto (HEWITT; LAOUI; KIBBLE, 2009). Muitos defeitos cristalinos são gerados durante a moagem de alta energia, tais como discordâncias, vazios, falha de empilhamento e aumento de contornos de grão, todos devido à alta deformação induzida nas partículas. (TORRES; SHAEFFER, 2010).

Apenas para trabalhos onde a determinação de ocorrência ou não da formação de fases devido à variação de temperatura durante a moagem é empregado aquecimento ou resfriamento premeditado do conjunto de moagem (HONG; BANSAL; FULTZ, 1994).

3.4.4.4 Atmosfera de moagem

O contato com a atmosfera presente no interior do jarro provoca alterações na geometria e na composição do pó resultante. Quando a presença de O₂ é predominante ocorre incorporação do mesmo formando uma camada de óxido que varia em função do nível de

contaminação (MADAVALI *et al.*, 2014). O processo de sinterização é altamente prejudicado pela oxidação, pois sua reação é altamente exotérmica, e libera grande parte da energia essencial para que a difusão atômica seja realizada (FORSMO *et al.*, 2008).

O controle da atmosfera do jarro durante a moagem é feito de várias formas, sendo as mais eficazes são: a boa vedação para que não ocorra a contaminação com o meio externo, a retirada total do O₂ de dentro do jarro (produção de vácuo) e a inserção de gases inertes (com o devido cuidado na escolha do gás, pois dependendo da liga podem ocorrer reações indesejadas), o uso de argônio de alta pureza tem sido bastante viável nos casos de controle de contaminação, visto que o emprego de N₂ e hidrogênio (H₂) pode formar nitretos e hidretos respectivamente (ASM, 1998; SURYANARAYANA, 2001).

3.4.4.5 Relação massa/esfera

O uso de diferentes tamanhos de esferas em moinhos planetários pode aumentar o número de choque, promovendo melhorias na energia específica de impacto (SALILI *et al.*, 2011).

Na produção da liga Al₅₀Ta₅₀ a variação da formação da fase amorfa e a taxa de contaminação são também em função da relação massa/esfera, ou seja, a alta amorfização é devido ao aumento da energia cinética das esferas (EL-ESKANDARANY *et al.*, 1991).

A relação massa/esfera varia de 1:1 até 220:1, sendo 1 grama de material para 10 gramas de esferas, embora a taxa usual para jarros com baixa capacidade é de 10:1, e para jarros com maior capacidade a taxa normalmente empregada varia de 50:1 até 100:1. O tempo de moagem é inversamente proporcional à proporção à quantidade e tamanho das esferas dentro do moinho, pois quanto maior a proporção, maior será o número de colisões por unidade sob as partículas do material a ser moído entre as esferas, portanto maior será a energia de impacto. É interessante que o jarro tenha aproximadamente um terço de seu espaço interno livre, para que ocorra de fato as colisões com maior energia (SURYANARAYANA, 2001).

3.4.4.6 Agentes controladores de processo (ACP's)

Durante o processo de moagem as partículas de pó sofrem em repetidas vezes soldagens a frio entre si em função das altas deformações plásticas provocadas pelos corpos moedores, esta reação ocorre com mais frequência nos materiais dúcteis (SURYANARAYANA, 2001).

Para controlar este evento são empregados agentes controladores de processos (ACP's), estes são aditivos de superfície que tem como função controlar/equilibrar ou até mesmo reduzir o evento de soldagem e fratura ocorrido durante o processo (HOSSEINI-GOURAJOUBI *et al.*, 2015; SURYANARAYANA, 2001).

A função específica dos ACP's durante a moagem é a alteração das características físicas superficiais (adsorção) das partículas deformadas, esta impede a conexão perfeita entre os fragmentos, evitando ou reduzindo a soldagem a frio (HOSSEINI-GOURAJOUBI *et al.*, 2015). Sendo que a energia exigida para o processo de redução de tamanho das partículas é dado pela Equação (3.1):

$$E = \gamma * \Delta S \quad (3.1)$$

Onde, E é a energia requerida (J), γ é a energia superficial específica (J/m²) e ΔS (m²) é a variação da área superficial, a diminuição da energia superficial resulta em menores tempos de moagem e/ou produção de menores tamanhos de partículas (SURYANARAYANA, 2001).

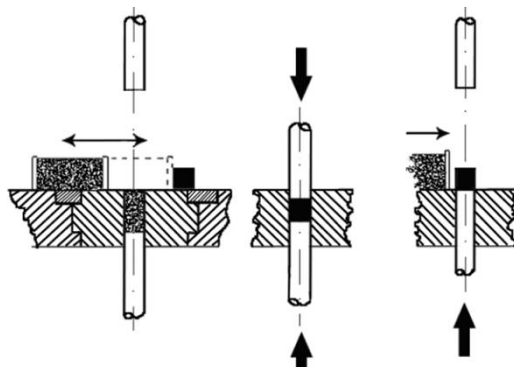
Uma grande variedade de ACP's são empregados, variando de 1 à 5 % do total da carga de pó (CANAKCI; VAROL; OZSAHIN, 2013). Porém os mais utilizados são, hexano, ácido esteárico, metanol, acetato etílico e polietileno glicol, embora estudos de processamento de SnS₂ via MP têm mostrado que o emprego de agentes inorgânicos como cloreto de amônia, têm sido mais eficazes do que agentes orgânicos utilizados por vários investigadores (HOSSEINI-GOURAJOUBI *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2014).

3.5 Prensagem

Esta é uma operação de conformação que consiste na compactação de um pó confinado no interior de uma matriz rígida (composta por uma matriz e duas punções, a inferior e a superior) ou de molde flexível por meio da aplicação de pressão isostática, até atingir densidade e resistência mecânica suficiente para a extração do molde, manuseio e em seguida a sinterização (ALBARO, 2000; TORIKAI *et al.*, 2011).

A prensagem pode ser dividida em ciclos como: Preenchimento da matriz, aplicação de pressão sobre a punção para se obter a densidade exigida e a retirada da punção/peça do interior da matriz, conforme ilustra a Figura 3.24 respectivamente, porém cada etapa possui certas restrições que pode ocorrer problemas (HÖGANÄS, 2013).

Figura 3.24 – Etapas do ciclo de prensagem



Fonte: Adaptado de (HÖGANÄS, 2013)

Esta resistência é em função da ancoragem mecânica entre as partículas, promovendo então, redução do tamanho das partículas, da área superficial, da oxidação, da contaminação do pó e das adições de lubrificantes (LENEL, 1980).

No processo de prensagem ocorre a diminuição do tamanho e do volume dos poros por meio de três mecanismos (ALBARO, 2000b; ARYANPOUR; FARZANEH, 2015):

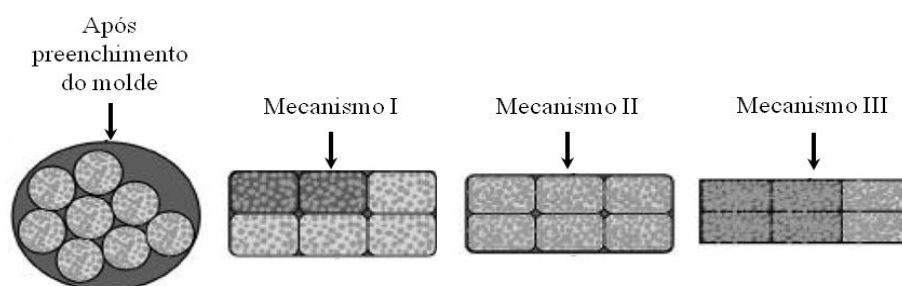
Mecanismo I: Reordenação e deslocamento das partículas, resultando na redução dos poros e do volume ocupado por eles;

Mecanismo II: Redução do volume total da peça e do tamanho dos espaços intergranulares devido à deformação plástica;

Mecanismo III: Diminuição do volume e reorganização das partículas visando obter o máximo empacotamento possível.

Para melhor compreensão a Figura 3.25 ilustra os mecanismos citados acima.

Figura 3.25 – Etapas do ciclo de prensagem



Fonte: Adaptado de (ALBARO, 2000(b))

As fases iniciais da ejeção da peça compactada são vitais para a sua qualidade, pois é nesta fase que são gerados defeitos como densificação não homogênea, tensão residual ou trincas (gradientes de tensão). Estes últimos (tensão residual e trincas) podem surgir após a liberação da carga aplicada em consequência da deformação não uniforme ocorrida durante a compactação e atrito com a parede interna da matriz, causando trincas de laminação, tais

defeitos influenciam também nos processos posteriores, gerando distorções dimensionais e alterações nas propriedades mecânicas (ZHOU *et al.*, 2013).

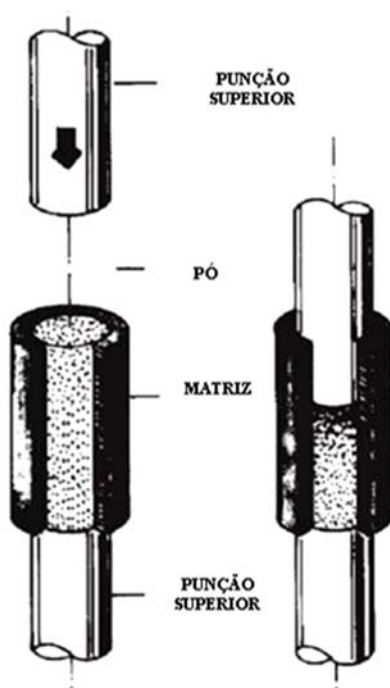
O entendimento da correlação entre a pressão de compactação e a massa específica a verde é muito importante, pois a carga aplicada sob o pó confinado na matriz influencia na característica das porosidades e na resistência mecânica do compactado à verde, ou seja, a compreensão deste aspecto leva controle das propriedades dos compactados, produzindo peças com mais qualidades (FREIRE *et al.*, 2004).

Dentre as várias técnicas de prensagem as mais comuns são, a prensagem uniaxial simples e de dupla ação, a prensagem isostática a frio e à quente. Predominando industrialmente a compactação uniaxial e suas variações (LENEL, 1980). A escolha do método mais adequado é em função da aplicação, da escala de produção e do custo da operação (ANGELO; SUBRAMANIAM, 2008).

3.5.1 Prensagem uniaxial de simples ação

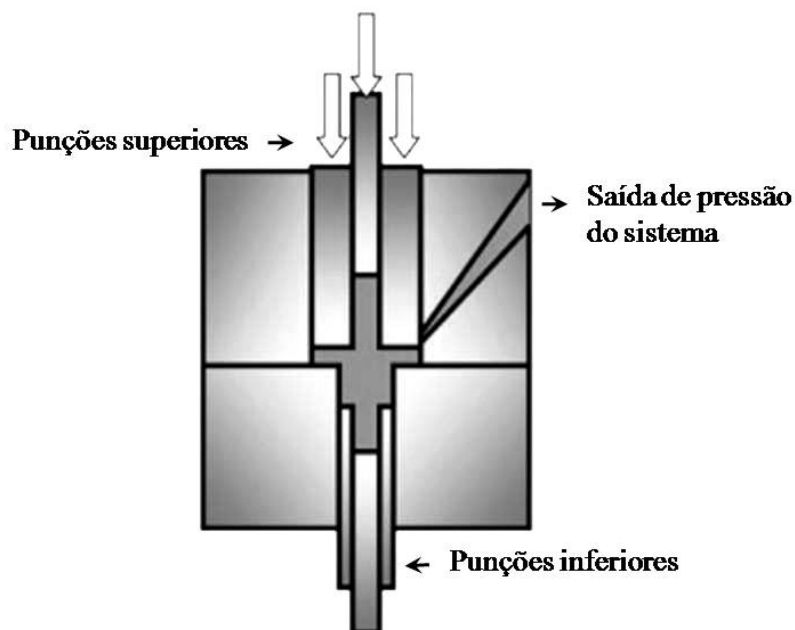
Na operação de prensagem uniaxial de simples ação o pó é compactado por meio da aplicação de pressão na direção uniaxial por meio de uma ou várias punções conforme Figura 3.26 e Figura 3.27 respectivamente (BRISTOT; BRISTOT; GRUBER, 2014; UPADHYAYA, 1997).

Figura 3.26 – Princípio de funcionamento da prensagem uniaxial de simples ação



Fonte: Adaptado de (UPADHYAYA, 1997)

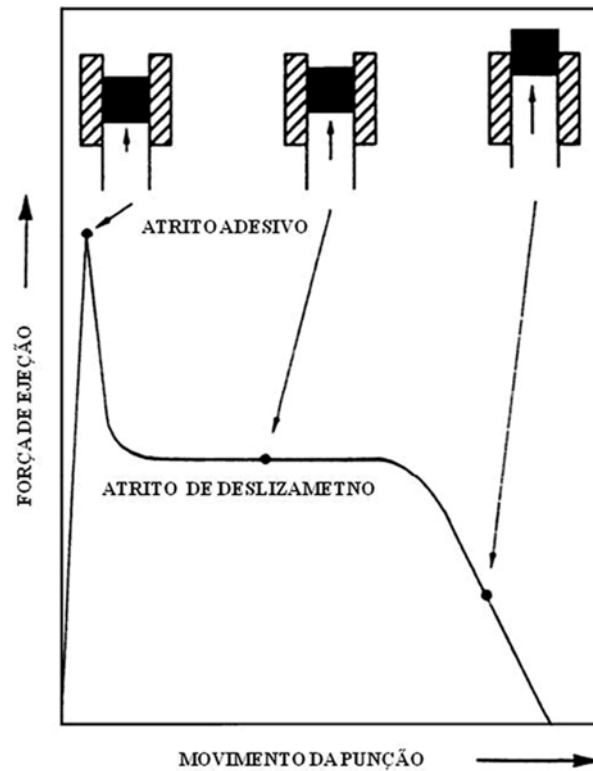
Figura 3.27 – Princípio de funcionamento da prensagem uniaxial simples por meio de várias punções



Fonte: Adaptado de (TSUTSUI, 2012)

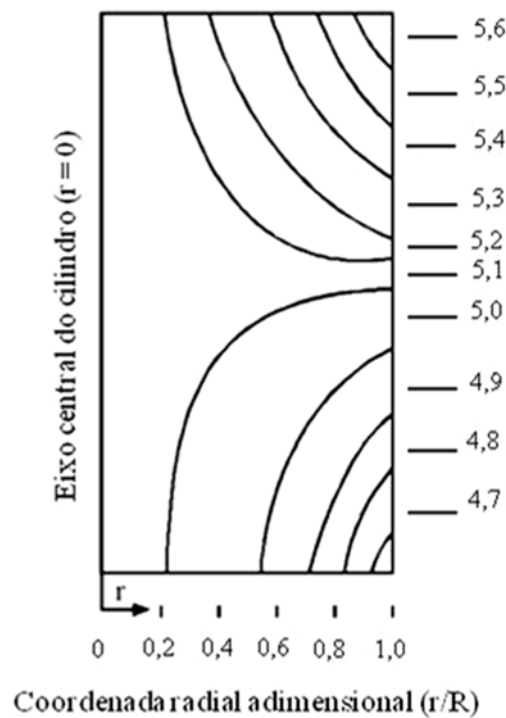
Após a compactação, a punção superior é removida e a punção inferior é elevada, facilitando assim a retirada da peça já prensada do interior da matriz, porém o atrito gerado pelos componentes (peça, punção inferior e paredes internas da matriz) durante esta ação propicia o aparecimento de trincas devido à gradientes de tensão e variação de densidade, conforme demonstra a Figura 3.28, já a Figura 3.29 apresenta (neste caso) a heterogeneidade de densidade causada pelo atrito com a parede interna da matriz (BRISTOT; BRISTOT; GRUBER, 2014; UPADHYAYA, 1997; ZHOU *et al.*, 2013).

Figura 3.28 – Esquema da representação da força da ejeção da punção inferior



Fonte: Adaptado de (HÖGANÄS, 2013)

Figura 3.29 – Linhas de densidade aparente constante de simples ação (kg/m^3). 10^3



Fonte: Adaptado de (ALBARO, 2001)

Embora a pressão aplicada seja em função do material que está sendo compactado, há limites parciais que definem a densidade que pode ser obtida, tais como geometria das peças que possuem paredes de seção fina ou punções com saliências na face, situações deste tipo

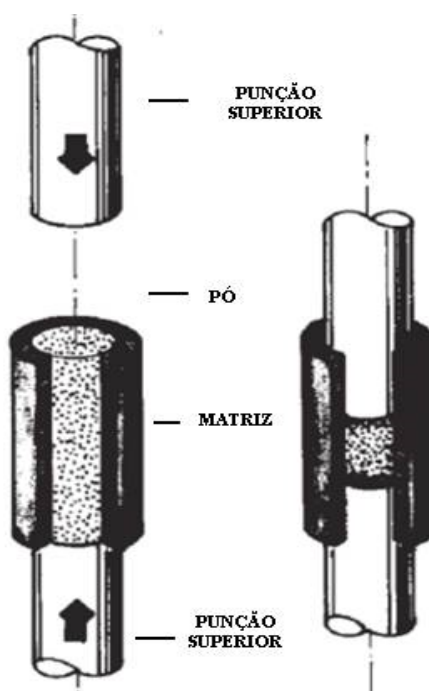
são concentradoras de tensão. Sendo assim, cargas de aproximadamente 35 t/pol² são recomendadas para que não haja o risco de ruptura (UPADHYAYA, 1997).

No entanto, devido à fricção gerada entre o pó e as paredes da matriz durante o momento em que o pó é prensado, são geradas tensões axiais muito maior na extremidade superior e inferior do compactado do que em qualquer outra região do mesmo, propiciando então uma zona de menor densidade entre as faces extremas, esta região é referida como zona neutra, sendo assim compactados com finas seções e de longa direção de compactação são muito frágeis antes de serem sinterizados (HÖGANÄS, 2013).

3.5.2 Prensagem uniaxial de dupla ação

Esta técnica é geralmente empregada quando a peça possui espessura mais elevada (em relação à prensagem uniaxial de simples ação), neste caso há a aplicação de carga simultânea das punções, ou seja, tanto a punção superior quanto a inferior se movimentam durante a aplicação de pressão, a extração da peça é feita por meio de outro movimento (elevação) da punção inferior, conforme ilustrado na Figura 3.30 (ALBARO, 2001).

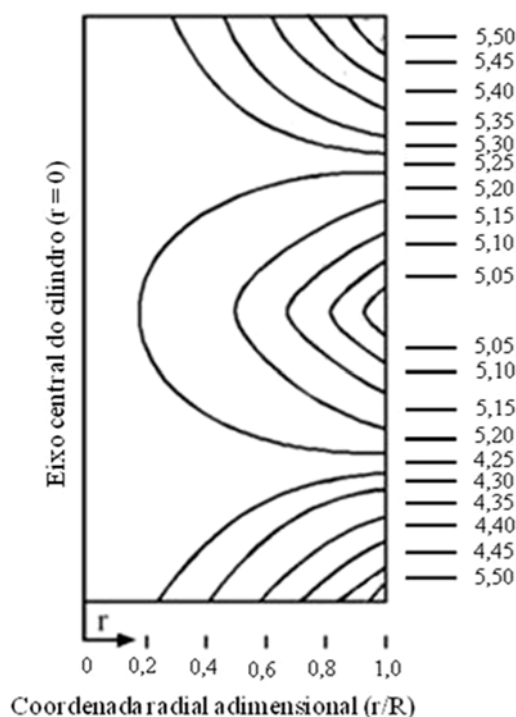
Figura 3.30 – Princípio de funcionamento da prensagem uniaxial de dupla ação



Fonte: Adaptado de (UPADHYAYA, 1997)

Já neste caso a heterogeneidade da densidade representada pelas linhas de densidade aparente surge na face superior e inferior da peça, de acordo com a Figura 3.31 (ALBARO, 2001).

Figura 3.31 – Linhas de densidade aparente constante de dupla ação (kg/m^3). 10^3



Fonte: Adaptado de (ALBARO, 2001)

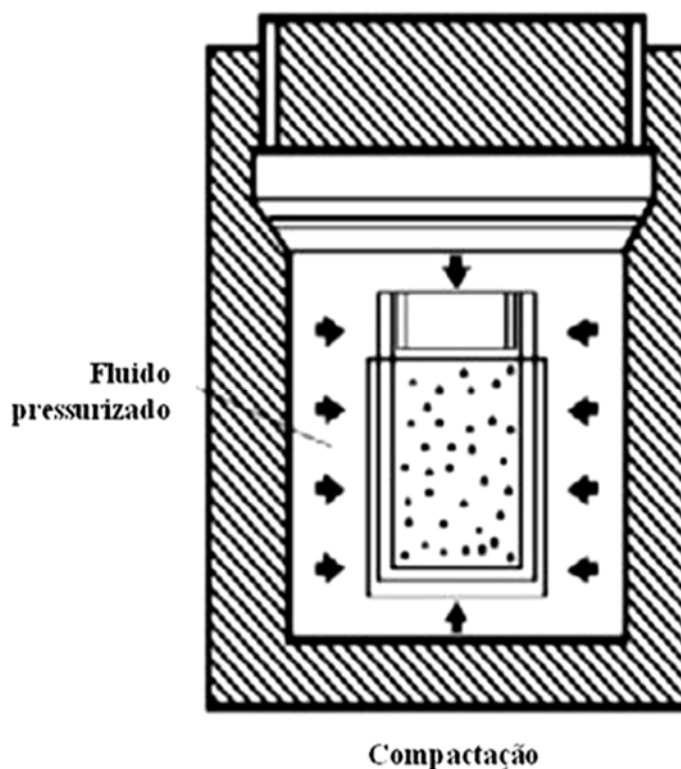
3.5.3 Prensagem isostática a frio

A técnica é caracterizada pela capacidade de se obter grande uniformidade de compactação, pois a carga é aplicada em todos os sentidos da peça independente de sua geometria de acordo com a Figura 3.32. Possui como vantagem a homogeneidade de compactação, flexibilidade geométrica e baixo custo de processamento, já as desvantagens são, elevado tempo de duração (na ordem de dezenas de minutos) do processamento e onerosa de mão de obra (ALBARO, 2001; BRISTOT; BRISTOT; GRUBER, 2014).

O pó é introduzido no interior do molde flexível (elastômero) e impermeável ao fluido pressurizado, em seguida é hermeticamente fechado, depois é inserido no líquido (normalmente água ou óleo) contido no interior da câmara de pressão. Durante a compactação o líquido é pressurizado, deformando o molde flexível e distribuindo a pressão homogeneamente (ALBARO, 2001; HENDERSON *et al.*, 2000).

Em uma tentativa de otimização de processo a prensagem isostática foi combinada como o processo de sinterização seletiva a laser (SLS) na tentativa de solucionar o problema de baixa densidade e porosidade das peças (cerâmicas), ambos inerentes ao processo SLS. A combinação resultou na obtenção de até 94,5% de densidade por meio da otimização do processamento (HE *et al.*, 2013).

Figura 3.32 – Princípio de funcionamento da prensagem isostática



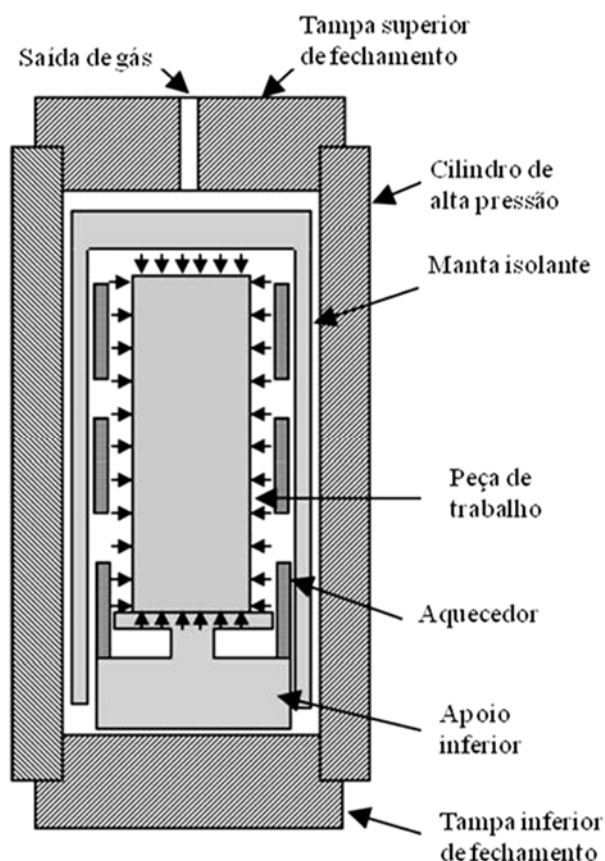
Fonte: Adaptado de (ALBARO, 2001)

3.5.4 Prensagem isostática a quente

Este método consiste na compactação simultânea do pó sob alta pressão e alta temperatura, resultando em peças com alta qualidade e desempenho, e consequentemente rentáveis. É mais satisfatório do que o processo de fundição convencional, pois os resultados são estruturas com grãos finos sem retração, inclusão, segregação e redução de tensões residuais. No entanto, a produção de peças com geometrias complexas têm enfrentado certa dificuldade em se obter controle dimensional adequado (ASM, 1998).

O forno é constituído por um aquecedor que produz a alta temperatura, uma manta que age como isolante térmico que mantém o interior do forno a uma temperatura elevada e protege o cilindro de pressão de alta temperatura interna, e um sistema de monitoramento temperatura, conforme mostra a Figura 3.33, o forno produz energia para aquecer todo o volume de trabalho com a temperatura, taxa precisão necessária. Todas as prensagens isostáticas a quente combinam três tipos de transferência de calor: condução, convecção e radiação (BOCANEGRA-BERNAL, 2004).

Figura 3.33 – Princípio de funcionamento da prensagem isostática a quente



Fonte: Adaptado de (BOCANEGRA-BERNAL, 2004)

Superligas como a K403 a base de níquel tem demonstrado concentrações de tensão em torno de defeitos como microporosidades, propiciando o surgimento de trincas e consequentemente a falha do produto (LI; PING, 2015). O processo prensagem isostática a quente foi realizado neste tipo de material após ser submetido a um teste de fadiga onde a temperatura de trabalho chegou a 750 °C, o resultado foi a redução significativa de microporos localizados na fase eutética devido à solidificação, e que como o aumento da pressão pode se favorecer a difusão atômica e desfazer cavidades de fluência (ZHANG *et al.*, 2016).

3.6 Sinterização

Sinterização é um processamento posterior à prensagem, é utilizado para se obter densidade controlada dos materiais e componentes metálicos ou cerâmicos, por meio da aplicação de energia térmica, ou seja, é um processo termodinâmico de não equilíbrio em que o pó compactado, adquire estrutura sólida por meio da redução da área superficial específica (BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007; SUK-JOONG L.KANG, 2005).

Desta forma a peça adquire resistência mecânica devido à difusão atômica ocorrida entre as partículas em contato, este processamento pode ser realizada em atmosfera ambiente

ou controlada (gás inerte ou a vácuo). A redução volumétrica é em função da eliminação dos vazios encontrados entre as partículas. Os parâmetros de temperatura, tempo e atmosfera do forno utilizados neste processo são empregados de acordo com as condições específicas de cada material (BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007).

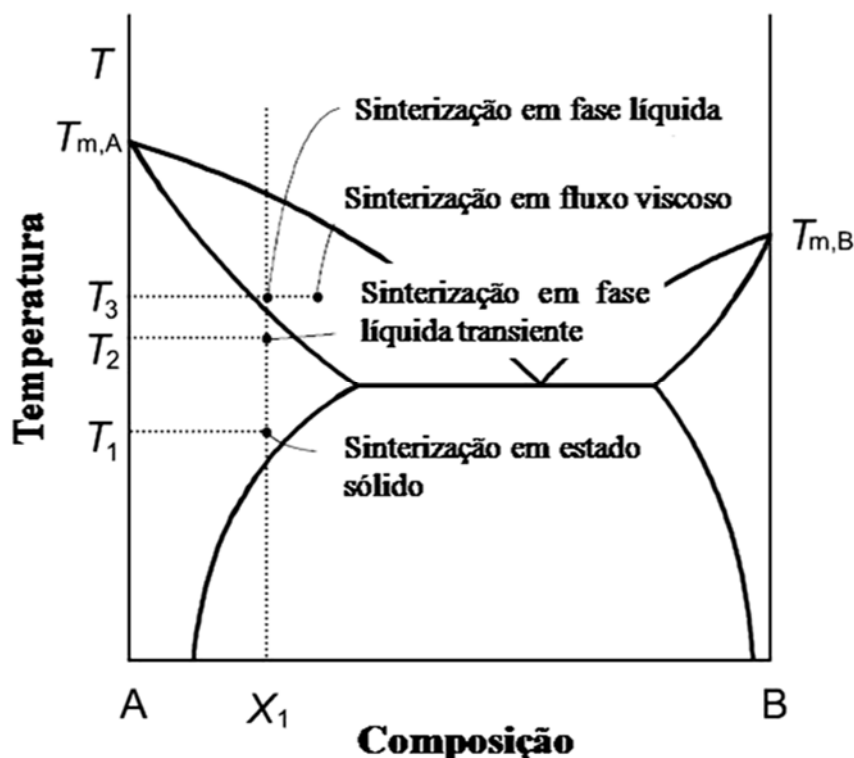
A sinterização tem como premissa a produção de corpos com densidade próxima a de materiais fundidos. Controlando tamanho de grão, de poros, distribuição e homogeneização das fases presentes, obtendo peças sinterizadas com reprodutibilidade, por meio do controle da microestrutura, ou seja, controlando tamanho de grão, densidade após sinterização, tamanho e distribuição das outras fases, incluindo poros, tendo como premissa a produção de um corpo totalmente denso, com uma estrutura de grãos refinados (SUK-JOONG L.KANG, 2005).

Para se alcançar melhores desempenhos em aços inoxidáveis, estes devem ser sinterizados em atmosfera inerte e sob altas temperaturas (ABENOJAR *et al.*, 2003; KURGAN, 2013).

3.6.1 Tipos de sinterização

O processo pode ser dividido em duas classes: a sinterização em fase líquida e a sinterização em estado sólido. A sinterização em fase líquida ocorre quando há a presença de fase líquida no compactado, ou seja, quando esta atinge sua temperatura de fusão que é inferior à do pó compactado. Já a sinterização em estado sólido se dá quando o pó compactado adquire total densificação na temperatura de sinterização, ou seja, quando todos os elementos do sistema estão em estado sólido, conforme é ilustrado na Figura 3.34 (SUK-JOONG L.KANG, 2005).

Figura 3.34 – Esquema dos vários tipos de sinterização



Fonte: Adaptado de (SUK-JOONG L.KANG, 2005)

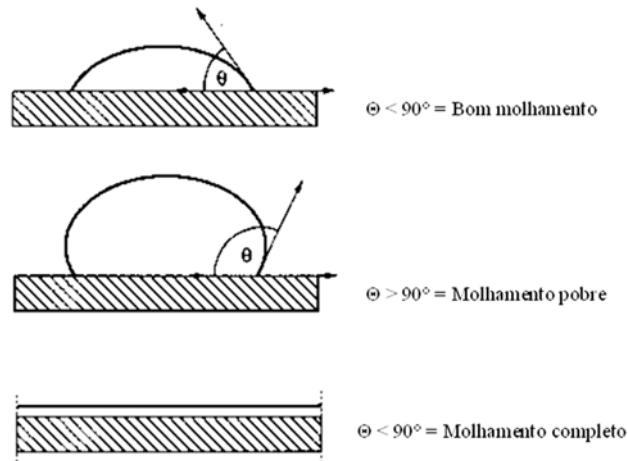
3.6.1.1 Sinterização em fase líquida

A sinterização em fase líquida ocorre devido à presença de líquido na estrutura, esta fase se forma em função da alta temperatura alcançada durante a sinterização (que é mais alta que o ponto de fusão de pelo menos um dos componentes do sistema), ou pela reação ocorrida por pelo menos dois componentes do sistema (BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007; SUK-JOONG L.KANG, 2005).

A mudança microestrutural durante a sinterização de fase líquida é mais rápida do que a de estado sólido porque o transporte de matéria é mais rápido através do líquido (SUK-JOONG L.KANG, 2005). Este método é bastante eficaz na densificação de materiais de difícil sinterização por estado sólido e também para produção de materiais compósitos (BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007).

O bom molhamento das partículas é imprescindível para a sinterização em fase líquida, para que ocorra tal efeito o líquido deve ter baixa tensão superficial, caso contrário não haverá contato satisfatório do líquido com a partícula. Em resumo, o ângulo formado entre uma gota do líquido e uma superfície plana da partícula deve ser menor do que 90° este fator é levado em consideração devido ao fato de que a boa aderência entre as partículas é em função do grau de molhamento de acordo com a Figura 3.35 (RAHAMAN, 2003).

Figura 3.35 – Ilustração do molhamento entre um líquido e um sólido

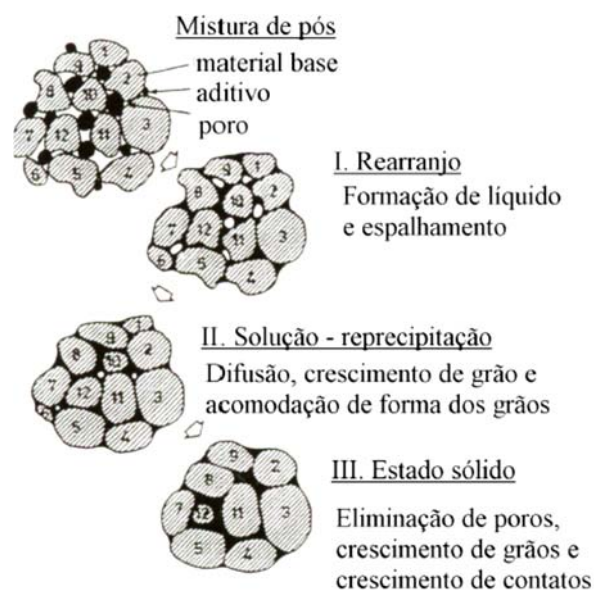


Fonte: Adaptado de (GOMES, 1993; RAHAMAN, 2003)

3.6.1.1.1 Estágios da sinterização em fase líquida

Em sistemas metálicos do tipo Fe (Cu) e W (Ni) a formação da fase líquida é mais comum por fusão do aditivo, já os sistemas cerâmicos do tipo MgO (CaO - SiO₂) e ZnO (Bi₂O₃) a formação mais comum é a de um líquido eutético (RAHAMAN, 2003). Reações químicas entre o particulado sólido e o líquido nestes sistemas são fracas, desta forma as energias interfaciais predominam sobre a taxa de sinterização, sendo assim o processo é dividido em três estágios predominantes: rearranjo, solução/reprecipitação e sinterização no estado sólido, conforme ilustrado na Figura 3.36 (RAHAMAN, 2003; SUK-JOONG L.KANG, 2005).

Figura 3.36 – Ilustração do modelo teórico dos estágios da sinterização em fase líquida

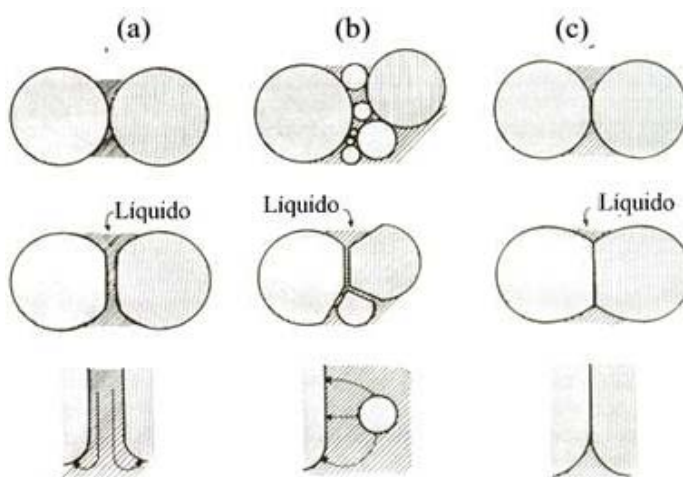


Fonte: Adaptado de (GERMAN, 1996)

Durante o estágio de rearranjo, as partículas sólidas são adsorvidas pelo líquido recém formado, favorecendo o rearranjo do particulado e densificação da estrutura, desta forma o líquido flui por capilares, em função da diferença de pressão entre os canais capilares entre as partículas, conforme ilustrado na Figura 3.36 (GERMAN, 1996; SUK-JOONG L.KANG, 2005).

O segundo estágio é o de solução/reprecipitação, nesta fase o rearranjo diminui consideravelmente e a solução de precipitação se torna o mecanismo dominante. A densificação e engrossamento ocorrem simultaneamente, e são seguidas da acomodação dos grãos que sucederá apenas com a solubilidade da fase sólida no líquido, também ilustrado na Figura 3.36 (GERMAN, 1996; RAHAMAN, 2003). Na sequência, parte das partículas da fase sólida é dissolvida e difundida no líquido formado, precipitando-se em regiões energeticamente favoráveis conforme mostra a Figura 3.37, onde (a) é o achatamento de contato, é a (b) dissolução de grãos finos e (c) difusão no estado sólido (GERMAN, 1996).

Figura 3.37 – Ilustração dos mecanismos de acomodação e crescimento de pescoço



Fonte: Adaptado de (GERMAN, 1996)

Enfim, o último estágio é o de sinterização em estado sólido, que ocorre quando a estrutura não está totalmente densificada, consistindo no engrossamento do pescoço entre as partículas em contato, no fechamento dos poros e na contração da estrutura. Durante a contração da estrutura ocorre o fechamento dos poros residuais e densificação final da estrutura de acordo com o modelo teórico da Figura 3.36 (GERMAN, 1996).

Durante este processo, o líquido formado pode ser transitório ou persistente, esta característica é em função da solubilidade entre o pó compactado, após o processo de sinterização a fase pode: entrar em solução sólida como o Si_3N_4 com Al_2O_3 ou AlN , cristalizar como o Si_3N_4 com Al_2O_3 ou Y_2O_3 ou evaporar como o BaTiO_3 com LiF (MOLISANI; YOSHIMURA; GOLDENSTEIN, 2006).

3.6.1.2 Sinterização em estado sólido

Durante a sinterização ocorre uma diminuição significativa da energia em excesso relacionada com a superfície do pó, esta redução pode ser devido à redução da área superficial em função do aumento no tamanho médio das partículas, outra maneira é a criação de contorno de grãos o que reduz o contato (sólido-vapor) entre as partículas favorecendo a densificação (BARSOUM; BARSOUM, 2002).

Há diversas formas de transporte de material, como por exemplo, por fluxo viscoso (materiais vítreos, amorfos e cristalinos), por difusão atômica ou por vapor, é muito importante salientar que outras formas são importantes porque resultam no deslizamento e rotação de partículas. A densificação é obtida por meio do aumento da área de contato entre as partículas e melhor empacotamento, porém não dependem do tipo de transporte de matéria (BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007).

3.6.1.2.1 Mecanismo de transporte de matéria no estado sólido

A redução da energia livre do sistema relacionada à superfície dos pós é em função da ocorrência do fluxo de matéria em resposta ao potencial termodinâmico de sinterização denominado como mecanismo de transporte de matéria no estado sólido. Em resumo este processo se desenvolve devido à ação simultânea de uma série de mecanismos, que tem como consequência uma condição mais estável e várias mudanças microestruturais (GERMAN, 1996). A Tabela 3.7 compreende os principais mecanismos de transporte de material. (SUK-JOONG L.KANG, 2005).

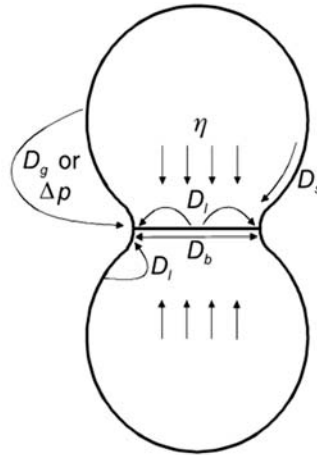
Tabela 3.7 – Mecanismos de transporte de matéria durante a sinterização

Mecanismos de transporte	Fonte	Dissipado	Parâmetro
1. Difusão pela rede	Contorno do grão	Pescoço	Parâmetro de difusividade, D_l
2. Difusão pelo contorno de grão	Contorno do grão	Pescoço	Difusividade do contorno de grão, D_b
3. Fluxo de viscosidade	Grão (inteiro)	Pescoço	Viscosidade, η
4. Difusão pela superfície	Superfície do grão	Pescoço	Difusividade da superfície, D_s
5. Difusão pela rede	Superfície do grão	Pescoço	Parâmetro de difusividade, D_l
6. Transporte de fase gasosa:			
6.1. Evaporação/condensação	Superfície do grão	Pescoço	Diferença de pressão do vapor, Δp
6.2. Difusão gasosa	Superfície do grão	Pescoço	Difusividade do gás, D_g

Fonte: Adaptado de (SUK-JOONG L.KANG, 2005)

Já a Figura 3.38 ilustra um modelo com duas partículas esféricas exemplificando este mecanismo (SUK-JOONG L.KANG, 2005)

Figura 3.38 – Modelo de transporte de matéria durante a sinterização

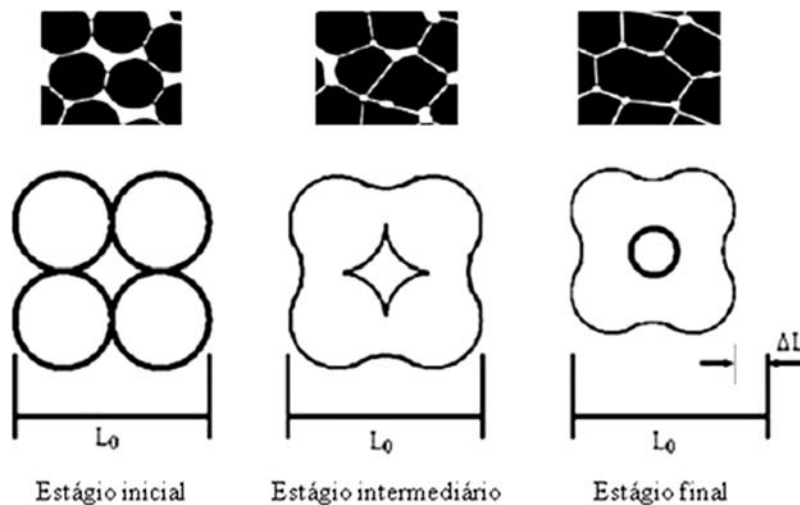


Fonte: Adaptado de (SUK-JOONG L.KANG, 2005)

3.6.1.2.2 Estágios da sinterização em estado sólido

Os modelos teóricos são divididos em três estágios, sendo eles: inicial, intermediário e final, conforme mostra a Figura 3.39. No estágio inicial há a formação de contato interpartículas seguido pela formação de pescoço até o momento onde estes se interferem. O estágio intermediário é definido pela grande densificação do compactado e pela diminuição do diâmetro dos poros (com formato cilíndrico) interligados. E por fim o estágio final onde ocorre o isolamento dos poros nos contornos do grão e eliminação gradual da porosidade. Na qual ΔL é a variação da contração linear do compactado durante o processo (GOMES, 1993).

Figura 3.39 – Ilustração do modelo teórico dos estágios da sinterização por fase sólida



Fonte: Adaptado de (GOMES, 1993)

3.6.2 Difusão

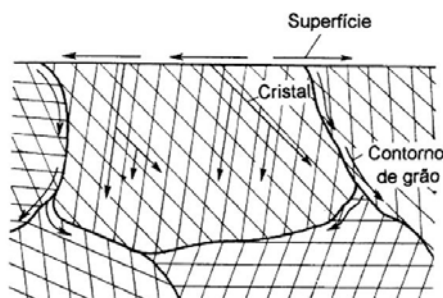
Difusão é o fluxo de matérias como: íons, átomos, elétrons, lacunas e moléculas. Tal fluxo depende do gradiente de concentração e da temperatura, podendo ocorrer no interior de um sólido a partir de um líquido, de um gás ou de outra fase sólida. O processo de difusão é indispensável em várias tecnologias, portanto, o sucesso desta prática depende da taxa de difusão, e esta depende do controle desses elementos (ASKELAND; PHULE, 2008).

Para gases e líquidos a velocidade de difusão é da ordem de milímetros e até mesmo centímetros por segundo, no entanto, para sólidos o transporte é muito mais lento. Em metais densos em temperatura próxima ao ponto de fusão a taxa de transporte é da ordem de um micrometro por segundo, já em metais em temperatura com cerca da metade da temperatura do ponto de fusão, a taxa vai para a ordem de um nanometro por segundo, mas em temperatura ambiente a velocidade de transporte torna-se quase nula, com exceção de eventos atípicos de impurezas intersticiais (BALOGH; SCHMITZ, 2014).

O processo de difusão altera a composição química dos materiais, tendo como resultado a movimentação dos átomos, ou difusão no estado sólido. Um exemplo clássico é a cementação, onde a superfície do material é enriquecida pela difusão de átomos de C devido ao ambiente ser rico em C. Quando o tempo de difusão é prolongado, a concentração química do material torna-se linear correspondendo à difusão de estado estacionário. É comum o transporte de átomos ocorrerem ao longo do contorno dos grãos comumente chamado de difusão por contorno de grão, ou ao longo da superfície do material denominado difusão superficial (SHACKELFORD, 2008).

Os átomos podem se difundir facilmente pelos contornos de grãos porque há falhas no empacotamento na região dos contornos tendo como resultado uma baixa energia de ativação, já a difusão superficial é devido à baixa restrição à movimentação atômica, já que um dos lados é uma superfície livre, conforme representado na Figura 3.40 (ASKELAND; PHULE, 2008).

Figura 3.40 – Representação do transporte de átomos longo do contorno dos grãos e no contorno de grão



Fonte: Adaptado de (PADILHA, 2000)

A taxa de movimentação dos átomos se relaciona com temperatura ou energia térmica segundo a Equação (3.2) de Arrhenius:

$$V = c \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (3.2)$$

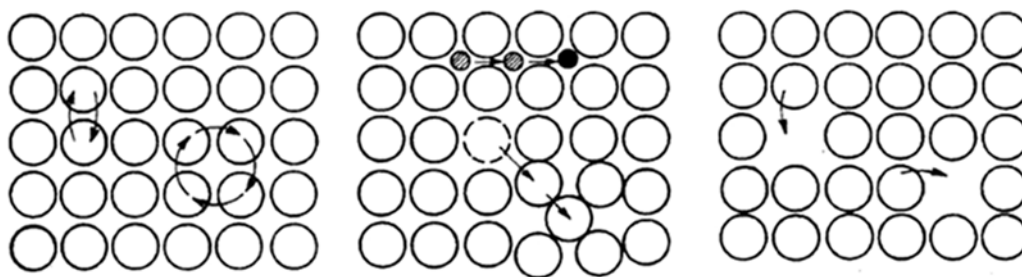
Onde V é a velocidade da reação ou transformação (m^2/s), c é uma constante (m^2/s), Q é a energia de ativação (J/mol ; cal/mol ou eV/átomo), R é a constante dos gases ($8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $1,987 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ ou $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/átomo}$) e por fim T é a temperatura absoluta (Kelvin) (PADILHA, 2000).

3.6.2.1 Mecanismos da difusão

Embora os corpos sólidos demonstrem estar rígidos e que têm ausência de movimentação das partículas de seu composto químico, seus átomos vibram no reticulado cristalino e trocam frequentemente de posição entre si, tal fenômeno é chamado de autodifusão. Os mecanismos em que os átomos podem se difundir são os de lacunas e intersticial (ASKELAND; PHULE, 2008).

A Figura 3.41 apresenta alguns prováveis mecanismos de autodifusão. O primeiro mecanismo um átomo troca de lugar com um átomo vizinho, o segundo é o mecanismo do anel. Estes são bastante difíceis de acontecer. O terceiro mecanismo seria o átomo da rede passar por entre os átomos da própria rede, da mesma forma como ocorre na difusão intersticial. O mecanismo de autodifusão com maior probabilidade de ocorrer seria o de troca de lugar com lacunas, este mecanismo é o mais aceitável para se explicar a movimentação atômica nas soluções sólidas por substituição (PADILHA, 2000).

Figura 3.41 – Representação dos mecanismos de difusão em um metal



Fonte: Adaptado de (PADILHA, 2000)

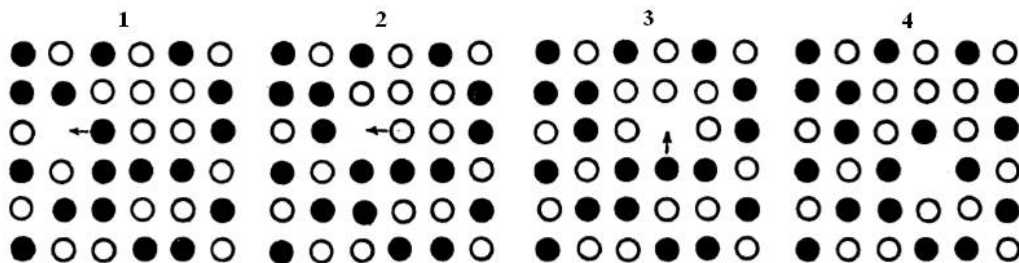
Para a difusão entre sólidos e líquidos, o fenômeno ocorre em camadas interfaciais via vazios, acomodando os desajustes e melhorando a densidade (GEYSERMANS; GORSE; PONTIKIS, 2000). A movimentação nas interfaces sólido/líquido em equilíbrio é um fator de

controle fundamental, este atua em vários ramos, bem como, auto-montagem, crescimento em monocamadas e nucleação (SUN *et al.*, 2015).

3.6.2.1.1 Difusão por lacuna

A difusão por lacuna ocorre quando um átomo movimenta-se em direção a uma lacuna adjacente, este deixa o seu ponto de rede inicial preenchendo a lacuna mais próxima formando assim, uma lacuna no ponto de rede inicial, conforme Figura 3.42. O número de lacunas aumenta de acordo com a elevação da temperatura. A taxa de autodifusão e de difusão de átomos substitucionais se eleva em função da quantidade de lacunas (ASKELAND; PHULE, 2008).

Figura 3.42 – Representação do mecanismo de difusão por lacunas

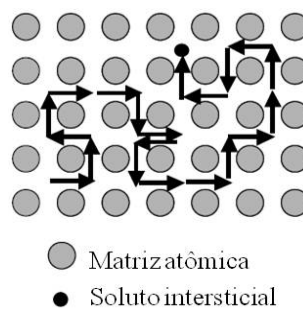


Fonte: Adaptado de (PADILHA, 2000)

3.6.2.1.2 Difusão intersticial

Neste caso a difusão dá por meio da movimentação dos átomos de pequeno raio atômico nos interstícios da estrutura cristalina, este tipo de difusão ocorre com maior facilidade, pois há mais espaços intersticiais do que lacunas aumentando assim a mobilidade destes pequenos átomos exigindo menos energia de difusão, formando uma solução intersticial, locais intersticiais são definidos pela geometria rede de destino, de acordo com a Figura 3.43 (MEHRER, 2007; PADILHA, 2000).

Figura 3.43 – Representação do mecanismo de difusão intersticial



Fonte: Adaptado de (MEHRER, 2007)

3.6.3 Primeira lei de Fick

A taxa com que os átomos se difundem é medida pelo seu fluxo J . A quantidade de átomos que difundem em um material por unidade de área e por unidade de tempo. A primeira lei de *Fick*, dada pela Equação (3.3) trata este fluxo como regime estacionário:

$$J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (3.3)$$

Onde J é o fluxo ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{átomos/m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), D é o coeficiente de difusão (m^2/s), dc é a concentração em termos de massa (kg/m^3 ou g/cm^3) e dx é a posição ou distância no interior do sólido (m), sendo dc/dx é o gradiente de concentração. Esta equação considera o fluxo sendo proporcional ao gradiente de concentração, ou seja, o fluxo varia em função da variação do gradiente de concentração (ASKELAND; PHULE, 2008).

3.6.4 Segunda lei de Fick

A segunda lei de *Fick* relata a difusão transitória de átomos dada pela Equação (3.4):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3.4)$$

Quando o coeficiente de difusão D não é uma função da posição x e da concentração c denota-se a Equação (3.5) de acordo com a segunda lei de *Fick*:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (3.5)$$

Como a Equação (3.6) depende das condições iniciais e condições de contorno em cada situação específica a solução é dada de acordo com a Equação (3.6):

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3.6)$$

Onde c_s é a concentração dos átomos na superfície do material, c_0 é a concentração uniforme inicial dos átomos em difusão no material e c_x é a concentração dos átomos no local x sob a superfície e após o tempo t . Os átomos em difusão movem-se apenas na direção x . Quando os parâmetros c_0 , c_s e D são conhecidos é possível determinar a relação existente entre concentração, posição e tempo sendo c_x uma função do parâmetro adimensional $x/2\sqrt{Dt}$, ou

seja, a concentração em um instante específico do tempo pode ser determinada por meio da Equação (3.6), este regime é denominado como difusão em estado não-estacionário (ASKELAND; PHULE, 2008; PADILHA, 2000).

3.6.5 Fatores que influenciam a difusão

3.6.5.1 Espécies difusoras

A intermistura de um sistema binário A-B pode ser descrito por uma dependência da concentração química ou coeficiente de interdifusão. Em uma liga binária existe um único coeficiente de interdifusão que caracteriza a interdifusão. Por outro lado, a interdifusão é devido ao movimento difusivo de átomos de A e de B, que em geral têm diferentes coeficientes de difusão intrínsecos. Assim, as espécies difusoras têm grande influência sobre difusividade do sistema (MEHRER, 2007).

3.6.5.2 Temperatura

A temperatura influi altamente sobre as taxas de difusão e coeficientes, pois quando se aumenta a temperatura, a energia necessária para movimentação difusiva aumenta, resultando em um coeficiente difusivo relativamente pequeno (ASKELAND; PHULE, 2008; PADILHA, 2000).

3.6.6 Atmosfera de sinterização

A manutenção do controle da atmosfera durante a sinterização é vital para a produção de peças com boa qualidade, portanto, a atmosfera adequada tem função de extrema importância no processo, tal como, lubrificação eficiente durante o pré-aquecimento, redução de óxido até a temperatura de sinterização, controle do teor de carbono e controle da taxa de resfriamento para melhorar a obtenção da microestrutura desejada (DIONNE *et al.*, 2015).

Para a transição de nitretos metálicos em cerâmicos, como exemplo o ZrN, a presença de vazios de nitrogênio em altas temperaturas na sinterização com atmosfera de nitrogênio favorece do transporte de massa e difusão e consequente melhora a densificação (KLEIN *et al.*, 2011).

Para o aço 316L o processo não deve ser realizado ao ar ou atmosfera rica em oxigênio, o controle da atmosfera de sinterização tem como objetivo proteger a peça dos efeitos do contacto com o ar. Parâmetros como, ponto de orvalho do gás, proporção da

mistura, vácuo e a pressão influenciam no processo de densificação do aço 316L (KURGAN, 2013).

Aços inoxidáveis sinterizados em atmosfera de nitrogênio promovem constituintes lamelares com grãos de Cr_2N na matriz ferrítica, já sinterização em argônio apresenta apenas estrutura bifásica (LOTHONGKUM *et al.*, 2006).

As propriedades finais dos produtos sinterizados dependem da atmosfera onde foram executados, os aços inoxidáveis austeníticos-ferríticos sinterizados em atmosfera de nitrogênio apresentam maior resistência do que aços sinterizados em outras atmosferas, pelo fato de que este elemento é diretamente introduzido no material por solução sólida, aprimorando as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (KURGAN, 2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados cavacos de aço X22CrMoV12-1 proveniente de usinagem, conforme Figura 4.1 e um tarugo do mesmo material produzido pelo método de fusão convencional com altura de 10,5 mm e diâmetro de 15 mm do aço X22CrMoV12-1 para efeito de comparação de microdureza e microestrutura.

O processamento foi feito por meio da MP, nos quais os particulados foram moídos sob duas condições, uma com o aço puro e a outra com a adição de NbC. Inicialmente os cavacos se encontravam nas formas de: hélice espiral, espiral e vírgula (MACHADO *et al.*, 2015).

O material reaproveitado é oriundo de processo de usinagem das palhetas de turbina a gás, utilizada para geração de energia.

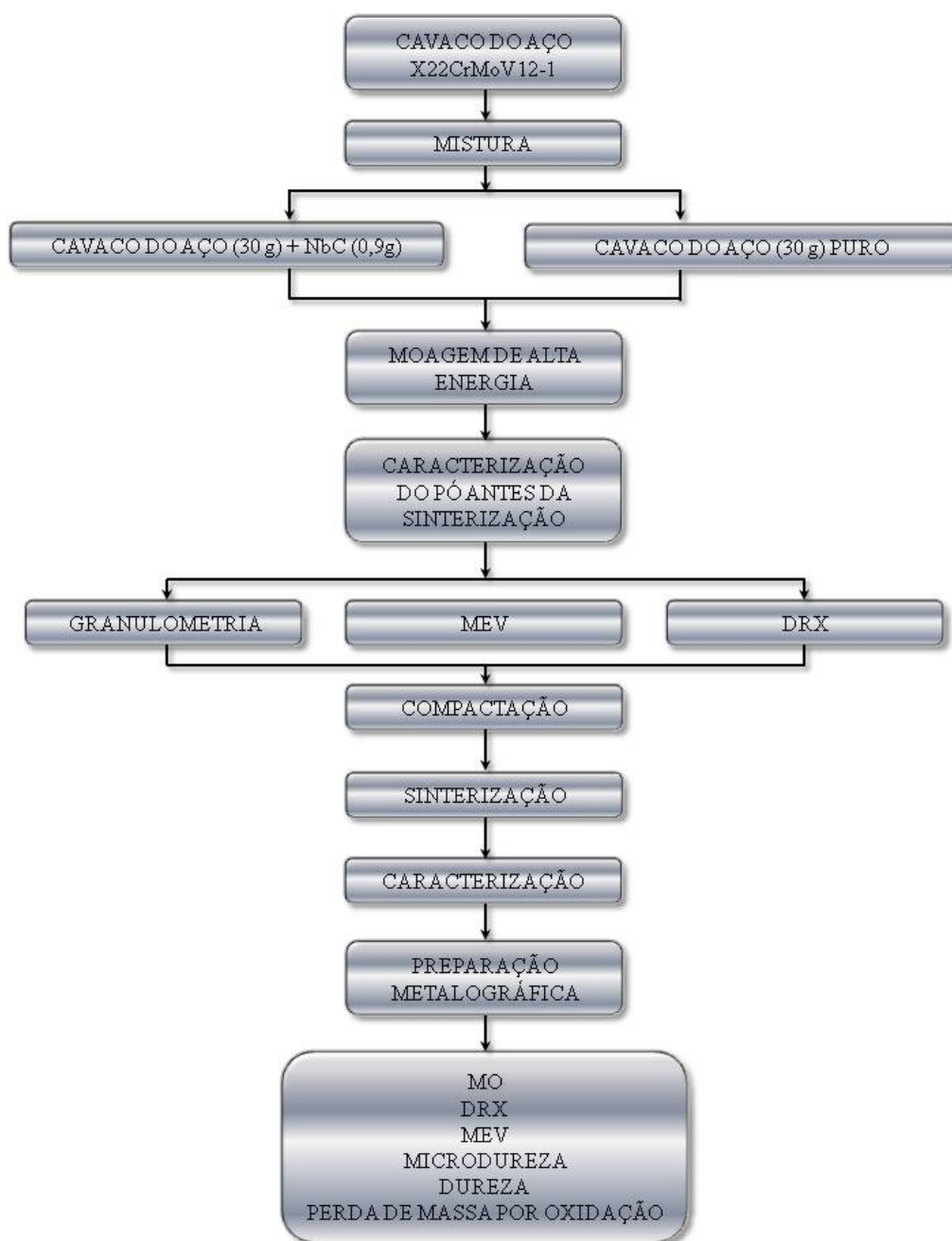
Figura 4.1 – Cavaco do aço X22CrMoV12-1, ampliação 10x



Fonte: Própria autoria

O carbeto utilizado foi o NbC, fornecido pela H. C. Starck, Berlin, Alemanha, este material é manufaturado industrialmente, possui tamanho médio de partículas de 1 μ m. Sua atribuição neste trabalho é promover a melhoria da resistência mecânica do material. A Figura 4.2 mostra de maneira simplificada o procedimento experimental utilizado neste trabalho.

Figura 4.2 – Fluxograma do experimento



Fonte: Própria autoria

4.2 Métodos

4.2.1 Limpeza dos cavacos

Os cavacos do aço X22CrMoV12-1 foram recebidos com resíduos de fluido refrigerante usado durante o processo de usinagem. Sua limpeza foi efetuada por meio de banho ultrassônico. O material foi colocado dentro de um béquer com acetona padrão, em

seguida o béquer foi inserido dentro da bacia do equipamento com água permanecendo por 30 minutos sob a temperatura de 30  C e frequência de 40 kHz.

A lavadora ultra-s nica realiza limpeza por meio de cavitação, gerando ondas de alta frequência no líquido contido em sua cuba, o que ajuda a quebrar as moléculas de sujeira. O procedimento foi realizado em uma lavadora ultra-s nica da marca Ecel, modelo Alpha 3L Plus.

4.2.2 Determinação da massa do material

Foram separadas aproximadamente 130 g de cavacos do aço X22CrMoV12-1, sua massa foi medida por meio de uma balança analítica da marca Shimadzu e modelo AUY220.

4.2.3 Composição química

Para a verificação da composição química do aço X22CrMoV12-1, foi realizado o ensaio de espectroscopia de emissão  tica por centelhamento. O equipamento utilizado foi um espectr metro da marca Spectro, modelo SpectroMaxx, o ensaio foi realizado na Indústria de Material Bélico do Brasil (IMBEL).

4.2.4 Moagem de alta energia (MAE)

O processo de moagem de alta energia dos cavacos do aço X22CrMoV12-1 foi realizado com o cavaco do material nas condições puro (conforme foi recebido) e com adição de 3% em massa de NbC e após a moagem foi adicionado e misturado 2% de estearato de zinco (0,08 g) ao p  (cada amostra com média de 4 g) antes da compactação, este foi utilizado como ACP para facilitar a prensagem. A Tabela 4.1 mostra as composições utilizadas.

Tabela 4.1 – Massas usadas no processo de moagem de alta energia

	Aço X22CrMoV12-1(g)	NbC (g)	Massa Total (g)
Puro	30	0	30
3% NbC	30	0,9	30,9

Fonte: Própria autoria

A moagem do cavaco do aço X22CrMoV12-1 foi executada em um moinho planetário de alta energia da marca Noah-Nuoya, modelo NQM 0,2 L.

As configurações utilizadas no processo de moagem de alta energia estão descritas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros usados na moagem do cavaco do aço X22CrMoV12-1

Parâmetros	Valores
Velocidade de moagem	350 rpm
Relação massa (cavaco/esfera)	1:10
Tempos de moagem	10, 30 e 60 horas
Tempo de parada	Paradas de 15 minutos/hora

Fonte: Própria autoria

A cada 10 horas de moagem foi retirada uma amostra do material para caracterização.

4.2.5 Compactação do pó do aço X22CrMoV12-1

As amostras resultantes do processo de compactação por prensagem uniaxial apresentaram forma cilíndrica com diâmetro médio de 12 mm, altura média de 5 mm e massa média de 5 g. Durante a execução do método de prensagem, foi aplicada uma fina camada de ácido esteárico no interior da matriz e nas faces das punções (faces de contato com pó da superliga) para lubrificá-los e evitar aderência durante a compactação. Foram prensadas 5 amostras do pó do aço puro e 5 amostras com 3% de NbC.

Durante a execução da técnica de compactação, foi aplicada uma carga de 2 tf, na qual foi mantida por 30 segundos e em seguida aliviada.

Este procedimento foi repetido por 3 vezes com o intuito de se obter uma compactação mais eficiente, por meio da redução da porosidade pela acomodação das partículas do material. Posteriormente, as amostras foram retiradas da matriz, e então medida a massa e suas respectivas dimensões.

Para a compactação uniaxial das amostras, fez-se uso de uma prensa hidráulica manual da marca Schulz com capacidade de 15 toneladas força de pressão.

4.2.6 Densidade à verde

A medição da densidade à verde é realizada no material logo após a compactação. A densidade à verde foi determinada levando em consideração a relação teórica entre a massa dos corpos de prova e o seu volume. Utilizando a Equação (4.1), temos:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (4.1)$$

Sendo m a massa da amostra (g), V o volume (cm^3), ρ a densidade teórica da amostra (g/cm^3). A massa da amostra compactada foi determinada com o auxílio de uma balança analítica da marca Shimadzu modelo AUY220 e as dimensões dos corpos de prova forma obtidas por meio de um paquímetro da marca Mitutoyo com resolução de 0,05 mm.

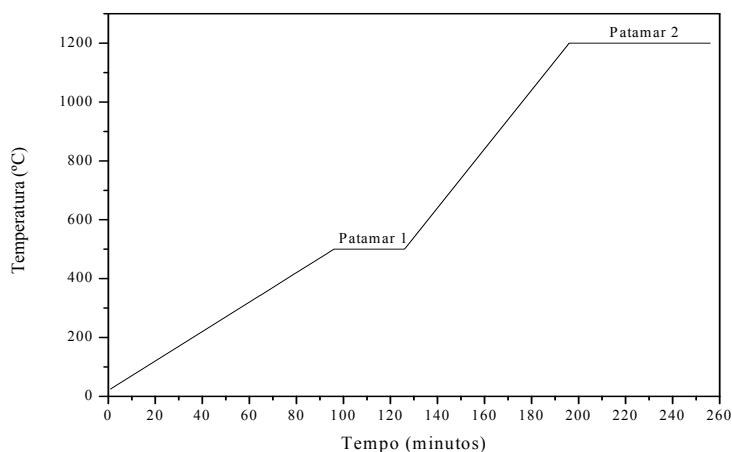
4.2.7 Sinterização do pó compactado

Para a fase de sinterização, as amostras foram encapsuladas em tubo de quartzo de 15 mm de diâmetro, sob vácuo, para que não ocorresse oxidação. Foram configurados dois patamares de aquecimento, no primeiro a taxa de aquecimento foi de 5 °C/min até que se atingisse 500 °C, mantendo este patamar por 30 minutos, com a finalidade de eliminar (queimar) todo possível material orgânico que houvesse nas amostras.

Ao término desta rampa, a taxa de aquecimento foi configurada para 10 °C/min até que alcançasse a temperatura de 1200 °C, onde permaneceu por 60 minutos, para promover a difusão entre as partículas em contato, conforme Figura 4.3.

Ao completar o processo de sinterização, o forno desliga-se automaticamente, conforme configuração prévia, as amostras permaneceram dentro do forno até que o conjunto esfriasse totalmente atingindo temperatura ambiente e em seguida foram retiradas para posteriores análises e ensaios. O forno utilizado neste procedimento foi um forno elétrico da marca EDG, modelo 3000 3P.

Figura 4.3 – Gráfico das rampas de aquecimento utilizadas durante a sinterização



Fonte: Própria autoria

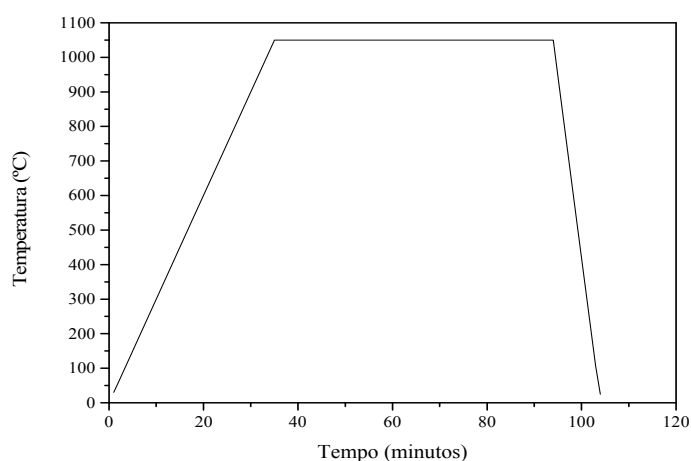
4.2.8 Tratamento térmico

Para a realização dos tratamentos térmicos, as amostras também foram encapsuladas em tubo de quartzo de 15 mm de diâmetro, sob vácuo, para que não ocorresse oxidação. Os

tratamentos térmicos aplicados foram tempera e revenimento, ambos conforme a norma DIN 10269 (2014), sendo adotado os parâmetros de QT 1.

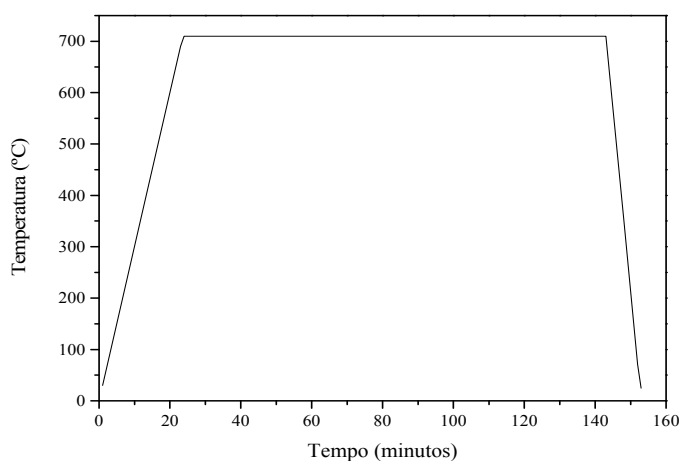
A temperatura de tempera foi de 1050 °C permanecendo sob esta temperatura por 60 minutos e seu resfriamento foi ao ar (temperatura ambiente), conforme mostra a Figura 4.4. O revenimento foi à temperatura de 710 °C permanecendo sob esta temperatura por 120 minutos e seu resfriamento também foi ao ar (temperatura ambiente), de acordo com a Figura 4.5. Ambos foram tratados em forno, a vácuo com taxa de aquecimento de 30 °C/min. Para a realização do tratamento térmico foi utilizado um forno elétrico da marca EDG, modelo 3000 3P.

Figura 4.4 – Gráfico dos parâmetros de aquecimento utilizada durante a têmpera



Fonte: Própria autoria

Figura 4.5 – Gráfico dos parâmetros de aquecimento utilizada durante o revenimento



Fonte: Própria autoria

4.3 Preparação dos corpos de prova

Para facilitar a avaliação microestrutural das amostras após os devidos tratamentos térmicos, foi preciso efetuar a preparação metalográfica das mesmas. As amostras foram

embutidas em resina termofixa utilizando a embutidora da marca Arotec, modelo PRE30, posteriormente lixados, com lixas nas granas 220, 320, 400, 600 e 1200 utilizando a máquina politriz da marca Arotec, modelo Aropol 2V.

O polimento foi realizado utilizando alumina com granulometria 0,05 μm e suspensão de diamante contendo monocristais de diamante e lubrificante da marca Struers, modelo DiaDuo-2, com granulometria 1 μm . Para o polimento final foi empregado o equipamento de polimento da marca Arotec, modelo Aropol 2V.

Para a revelação microestrutural foi utilizado o reagente químico Villela, por meio do método de imersão com tempo de 20 segundos.

4.4 Caracterização do pó obtido

4.4.1 Tamanho médio de partículas

As medições do tamanho das partículas foram realizadas inserindo-se as amostras no interior da câmara do analisador de tamanho de partículas, este compartimento contém água destilada, que se movimentam com um fluxo gerado pelo sistema, desta forma as partículas espalham-se melhor na água, permitindo uma avaliação satisfatória do tamanho médio das partículas. Para diminuir a aglomeração foi aplicado 1 gota de detergente líquido neutro como agente surfactante durante o ensaio.

A análise da distribuição granulométrica dos pós foi realizada por meio do equipamento de marca Microtrac, modelo S3500, conforme Figura 4.6.

Figura 4.6 – Analisador de tamanho de partículas



Fonte: Própria autoria

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

Para a avaliação da morfologia das partículas obtidas durante o processo de moagem, a distribuição dos carbeto inseridos e demais características possíveis de serem observadas após a sinterização, foi utilizado microscópio eletrônico de varredura utilizando detectores de elétrons secundários e retro espalhados, conforme Figura 4.7

Figura 4.7 – Imagem do MEV



Fonte: Própria autoria

Para a análise morfológica e tamanho médio das partículas dos pós obtidos em diferentes tempos de moagem do aço X22CrMoV12-1 no estado puro e com adição de NbC, foi utilizado detector de elétrons secundários (SE).

Ainda no modo SE, foi realizado análise da morfologia e difusão das partículas após a sinterização. Já com o detector de elétrons retro espalhados (BSE), foi possível diferenciar e visualizar a distribuição do carbeto por meio de seu peso atômico nas amostras retiradas durante no processo de moagem.

Com o detector de energia dispersiva de raios-X por espectroscopia (EDS), foi possível confirmar a presença e distribuição dos elementos químicos integrantes do aço X22CrMoV12-1.

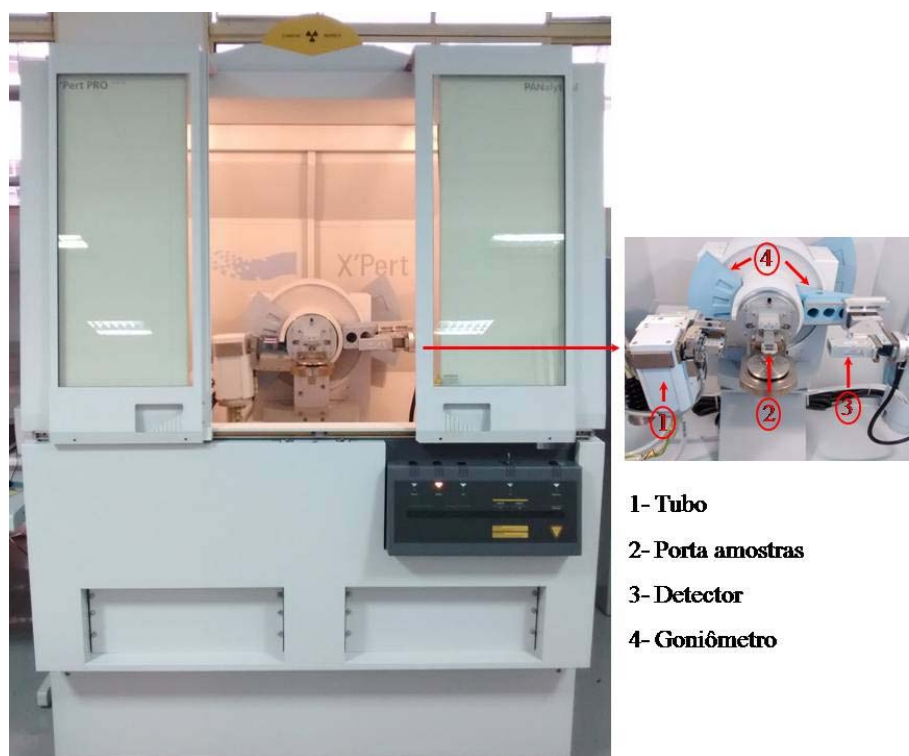
Pelo fato de que as amostras em questão possuem boa condutibilidade não foi necessário fazer recobrimento nas mesmas (esta é uma técnica de deposição de material com alta condutividade elétrica usada para recobrir a superfície da amostra), uma vez que este artifício é adotado quando a análise é feita em amostras com baixa condutividade elétrica, afim de evitar carregamento e se obter imagens com melhor qualidade.

Para tais análises foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo EVO MA15, com detector de espectroscopia por dispersão de energia da marca Bruker, modelo xFlash 6|10, conforme imagem da Figura 4.7.

4.4.3 Difração de raios-X (DRX)

Para a identificação de fases presentes na microestrutura das amostras do estado “como recebido”, nas amostras retiradas durante a moagem, nos corpos de prova após sinterização e nos corpos de prova após tratamentos térmicos foi utilizada difração de raios-X, os parâmetros utilizados foram: tensão 40 kV e corrente 40 mA, com range de varredura de 30 à 130°, com passo de 0.02°/segundo e radiação feita por meio de tubo de cobalto. O equipamento usado para a realização das análises foi o difratômetro da marca Panalytical, modelo X'Pert Pro, de acordo com a Figura 4.8

Figura 4.8 – Imagem do equipamento de difração de raios-X



Fonte: Própria autoria

4.4.4 Microscopia ótica

As microestruturas presentes no aço foram avaliadas no estado como recebido, sinterizadas e após tratamentos térmicos das condições pura e com adição de 3% NbC do pó compactado. Para a avaliação da porosidade nas amostras sinterizadas, foram realizadas análises em 10 campos aleatórios da amostra, utilizando o *software Stream Basics*.

Para a avaliação das características microestruturais presentes, foi realizado ataque químico com o reagente Villela com tempo de ataque de 20 segundos, e o equipamento utilizado foi o microscópio óptico da marca Olympus modelo BX41M.

4.4.5 Densidade das amostras sinterizadas

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi determinada pelo princípio de Arquimedes, conforme norma ASTM B962-15, 2015, é dado pela relação massa do sinterizado / volume do sinterizado de acordo com a Equação (4.2).

$$\rho = \frac{W_a}{W_a - W_l} \times \rho_l \quad (4.2)$$

Sendo ρ a densidade relativa da amostra (g/cm^3), ρ_l a densidade relativa do líquido (g/cm^3), W_a a massa da amostra medida ao ar (g) e W_l a massa da amostra medida na água (g).

Inicialmente a balança foi configurada de acordo com a temperatura da água destilada (24°C) no momento da realização do ensaio, a densidade da água nesta temperatura foi de $0,9973 \text{ g/cm}^3$. Após a imersão da amostra na água o resultado é exibido no *display* do aparelho. O ensaio foi feito utilizando uma balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUY220, este equipamento possui conjunto de acessórios para realização do ensaio. Já a densidade relativa das amostras foram medidas por meio da Equação (4.3).

$$D_R = \frac{D}{D_T} \times 100 \quad (4.3)$$

Sendo D a densidade calculada pelo método de Arquimedes (g/cm^3), D_T a densidade teórica do material (g/cm^3) e D_R a densidade relativa (%). O valor de densidade teórica utilizado neste trabalho para o cálculo de densidade relativa foi de $7,7 \text{ g/cm}^3$ especificado pela norma (DIN 10269, 2014).

4.4.6 Dureza

Para a realização do ensaio de dureza aparente nas amostras sinterizadas após o tratamento térmico foi utilizado a dureza Rockwell na escala “F”, conforme norma ISO 4498 (2005), já para a amostra do estado como recebido, foi utilizada a dureza Rockwell na escala “C”.

A escala Rockwell “F” consiste na aplicação de uma carga de 60 kgf, utilizando um penetrador com ponta esférica, com diâmetro de 1,588 mm (1/16" polegada). Já a escala “C”, constitui-se da aplicação de uma carga de 150 kgf utilizando um penetrador com ponta de diamante com formato cone esférico, com ângulo de 120°.

Foram efetuadas 5 medições em cada amostra, ou seja, 5 na amostra após tratamento térmico na condição pura, 5 na amostra após tratamento térmico na condição com adição de 3% NbC e 5 na amostra do estado como recebido. As medições de dureza foram realizadas utilizando um durômetro de marca *Ottowolpert-Werke*, modelo Testor.

4.4.7 Microdureza

O ensaio de microdureza foi realizado de acordo com a norma ASTM E92-16 (2016). Foi utilizado um penetrador com ponta de diamante com formato piramidal de base quadrada, com ângulos de faces de 136° e a escala aplicada foi HV 0,05 para o aço no estado como recebido e para o compactado após o tratamento térmico.

Foram efetuadas 10 medições em cada amostra, ou seja, 10 na amostra após tratamento térmico na condição pura, 10 na amostra após tratamento térmico na condição com adição de 3% NbC e 10 na amostra do estado como recebido.

As medições de microdureza foram realizadas utilizando um microdurômetro de marca Digimess, modelo *microhardness Tester* HV-1000.

4.4.8 Perda de massa por oxidação

O ensaio de perda de massa por oxidação consiste na inserção das amostras em um forno elétrico sob uma temperatura de 580 °C, retirando-se as mesmas para pesagem em intervalos pré-determinados de 10, 30, 60, 90 e 120 horas de aquecimento, em cada retirada as amostras permaneceram resfriando em temperatura ambiente e dentro do dessecador por 15 minutos antes de serem medidas as suas massas.

Foi utilizado um forno tipo mufla da marca JUNG, modelo LF0212, no qual as amostras foram inseridas e posicionadas no interior de sua câmara de aquecimento. A cada intervalo é registrado o ganho de massa das amostras submetidas aos ciclos térmicos.

Para a realização do ensaio foram utilizados três cadinhos de quartzo (antecipadamente identificados) produzidos especificamente para este fim, um cadinho com tampa de cerâmica da marca Chiarotti, modelo A53.

Previamente ao ensaio as amostras foram lixadas com lixas grana 800, para remoção total da oxidação remanescente das análises anteriores, em seguida foi efetuada uma limpeza por meio de banho ultrassônico com duração de 30 minutos sob a temperatura de 30 °C e frequência de 40kHz, exatamente como foi realizada a limpeza dos cavacos.

Após a limpeza, as amostras foram colocadas nos cadinhos de quartzo, depois posicionadas dentro do cadinho de cerâmica, em seguida o conjunto foi inserido em uma estufa da marca Quimis, modelo Q317M23 onde permaneceu a temperatura de 50 °C por 24 horas para secagem total das amostras e dos cadinhos utilizados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises obtidas após os processos de moagem, prensagem, sinterização, tratamentos térmicos e posteriores ensaios mecânicos nos quais os particulados foram submetidos são discutidos neste capítulo.

5.1 Composição química do aço X22CrMoV12-1

Os resultados apresentados pelo ensaio de espectroscopia de emissão ótica por centelhamento da liga recebida como X22CrMoV12-1, realizado na empresa IMBEL estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Composição química encontrada na liga recebida como X22CrMoV12-1 (% em peso)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V
Média	0,22	0,25	0,62	0,002	0,003	11,09	0,83	0,54	0,25

Fonte: Cortesia da empresa IMBEL

Foi comprovado que a composição química do aço em questão encontra-se dentro da faixa de trabalho especificada pela norma DIN 10269 (2014), conforme mostra a Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Composição química da liga X22CrMoV12-1 (% em peso)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V
Mín.	0,18		0,40	-	-	11,00	0,80	0,30	0,25
Máx.	0,24	0,50	0,90	0,025	0,015	12,50	1,20	0,80	0,35

Fonte: Adaptado de (DIN 10269, 2014)

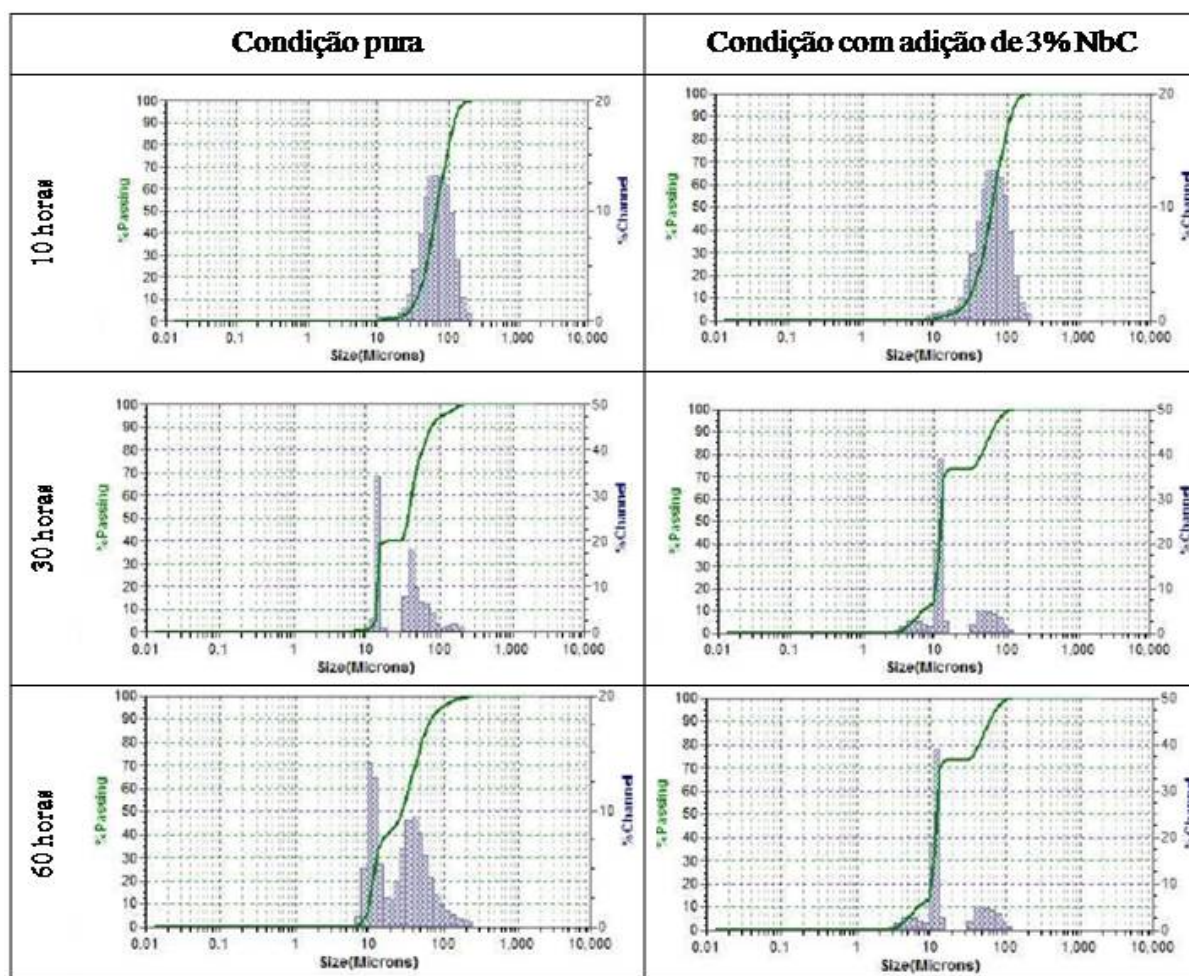
5.2 Caracterização das partículas após a moagem

Após a MAE o material obtido nos tempos de moagem de 10, 30 e 60 horas foi submetido à análise granulométrica, MEV e DRX para a devida caracterização e verificação das alterações provocadas pela moagem.

5.2.1 Granulometria

Na Figura 5.1 observa-se a evolução da moagem das partículas durante o processo de moagem do material na condição pura e com adição de 3% NbC, no qual foram observados os resultados de diâmetro médio e distribuição.

Figura 5.1 – Resultados da análise granulométrica durante o processamento de moagem



Fonte: Própria autoria

De acordo com a Figura 5.1 é possível observar que após o tempo de 10 horas moagem não ocorreu alteração significativa do diâmetro médio das partículas entre ambas as condições, apresentando uma distribuição do tipo unimodal, resultando em um $D50 = 67,95 \mu\text{m}$, $D10 = 36,03 \mu\text{m}$ e $D90 = 120,4 \mu\text{m}$ para a condição do material puro, já a condição com adição de 3% NbC apresentou $D50 = 62,69 \mu\text{m}$, $D10 = 30,87 \mu\text{m}$ e $D90 = 112,9 \mu\text{m}$, tais valores relacionam-se com o diâmetro das partículas na curva de distribuição acumulada em 50, 10 e 90% respectivamente.

A Figura 5.1 também indica que o tempo de 30 horas de moagem apresentou distribuição do tipo trimodal para as duas condições do particulado, no entanto, foi detectado na amostra do material da condição pura que houve uma maior produção de partículas menores, resultando em um volume de 5,3% com diâmetro médio de $151,1 \mu\text{m}$, observa-se também que o maior volume médio de partículas é de 54,5% com diâmetro médio de $44,88 \mu\text{m}$ e a concentração intermediária encontra-se com volume médio de 40,2% com diâmetro médio de $14,14 \mu\text{m}$. Porém os valores relacionados com o diâmetro das partículas na curva de

distribuição acumulada em 50, 10 e 90% são: $D50 = 37,77 \mu\text{m}$, $D10 = 13,48 \mu\text{m}$ e $D90 = 77,47 \mu\text{m}$, nesta ordem.

Já a amostra da condição com adição de 3% NbC apresentou-se com diâmetro médio com menor variação, embora também possua distribuição trimodal, seu menor volume médio de particulado é de 11,6% com diâmetro médio de $5,04 \mu\text{m}$, o maior volume de particulado é de 61,5% com diâmetro médio de $11,53 \mu\text{m}$, e a concentração intermediária tem volume de 29,9% com diâmetro médio de $54,82 \mu\text{m}$. E seus valores relacionados com o diâmetro das partículas na curva de distribuição acumulada em 50, 10 e 90% são: $D50 = 11,87 \mu\text{m}$, $D10 = 6,76 \mu\text{m}$ e $D90 = 62,54 \mu\text{m}$, respectivamente.

O NbC influenciou no diâmetro médio e no volume das partículas da amostra da condição com adição de 3% NbC no tempo de moagem de 30 horas, contribuindo para que ocorresse a diminuição do diâmetro médio das partículas de maneira mais uniforme comparado com a moagem do material da condição pura.

O tempo de moagem de 60 horas resultou em uma distribuição do tipo bimodal e variação de diâmetro médio de partículas pouco considerável para as duas condições de moagem, no entanto, a condição do material puro apresentou-se com volume intermediário em relação ao dos particulados da amostra da condição com 3% de NbC. Apresentou seu menor volume médio com 38,5% e com diâmetro médio de $10,89 \mu\text{m}$, já seu maior volume médio é de 61,5% com diâmetro médio de $41,18 \mu\text{m}$, já a sua relação dos valores com o diâmetro das partículas na curva de distribuição acumulada para 50, 10 e 90% são: $D50 = 28,29 \mu\text{m}$, $D10 = 9,79 \mu\text{m}$ e $D90 = 69,40 \mu\text{m}$, na devida ordem.

A condição com 3% de NbC apresentou seu menor volume médio de partículas com 20,3% com diâmetro médio de $11,20 \mu\text{m}$, seu maior volume médio de partículas tem 79,7% com diâmetro médio de $40,41 \mu\text{m}$ e sua relação dos valores com o diâmetro das partículas na curva de distribuição acumulada para 50, 10 e 90% são: $D50 = 35,31 \mu\text{m}$, $D10 = 11,16 \mu\text{m}$ e $D90 = 70,89 \mu\text{m}$, respectivamente.

Verifica-se na Figura 5.1 que os mecanismos de moagem influenciaram em ambas as amostras no tempo de moagem de 60 horas, pois os resultados da avaliação granulométrica no material da condição do material puro e na amostra da condição com adição de 3% NbC não apresentaram variação significativa no diâmetro médio, no entanto, o volume médio das partículas obtidas na condição com adição de 3% NbC possivelmente foi afetado pela presença do NbC, influenciando na repetida ação de cisalhamento provocados pelos agentes de moagem conforme Suryanarayana (2001).

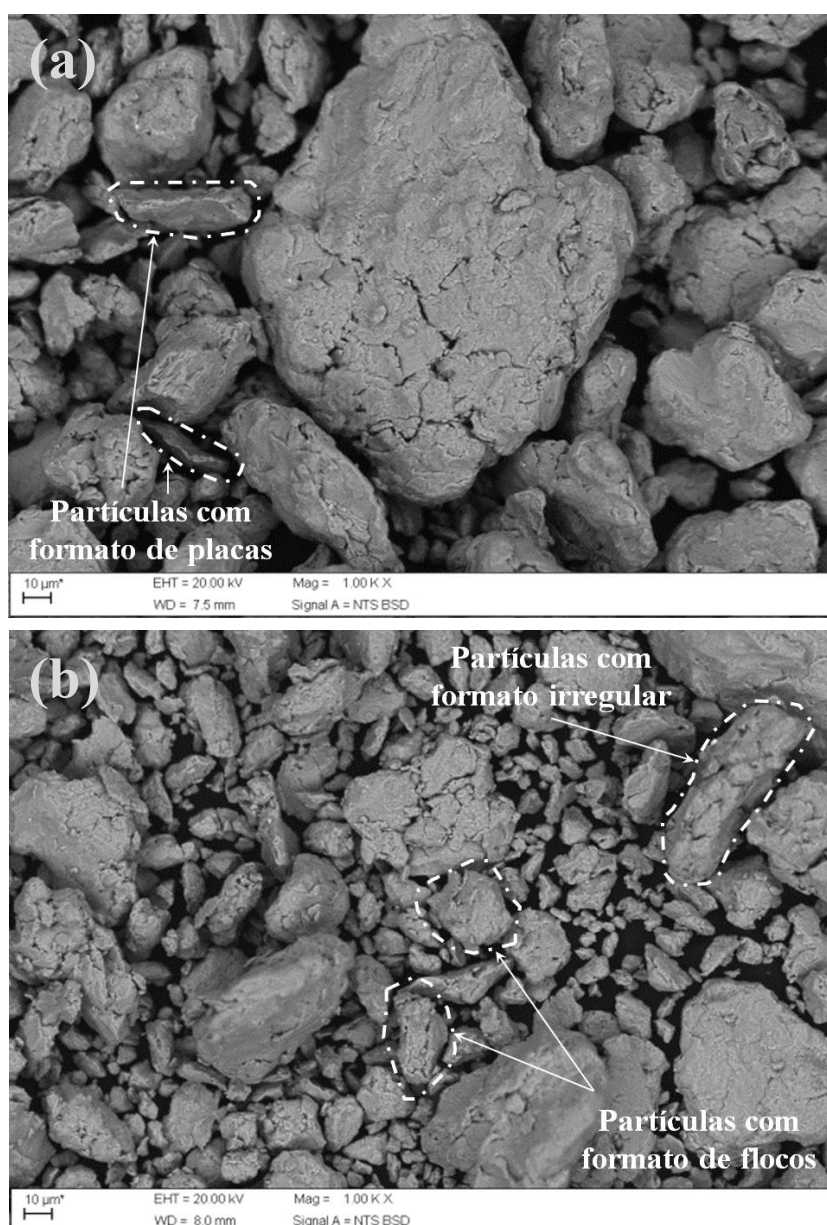
5.2.2 Morfologia das partículas

5.2.2.1 Características das partículas após 10 horas de moagem

A Figura 5.2 (a), mostra a morfologia das partículas na condição pura e a Figura 5.2 (b) a morfologia do aço com adição de 3% NbC após o tempo de 10 horas de moagem.

Na Figura 5.2 (a) observa-se grande desigualdade no tamanho e formato das partículas, estas possuem aspecto de placas devido à sua geometria inicial e a deformação plástica, o cisalhamento nos contornos ocorreu em razão do impacto entre as esferas e a parede interna do jarro, conforme Suryanarayana (2001).

Figura 5.2 – Morfologia das partículas após moagem de 10 horas, sendo: (a) condição pura e (b) condição com adição de 3% NbC



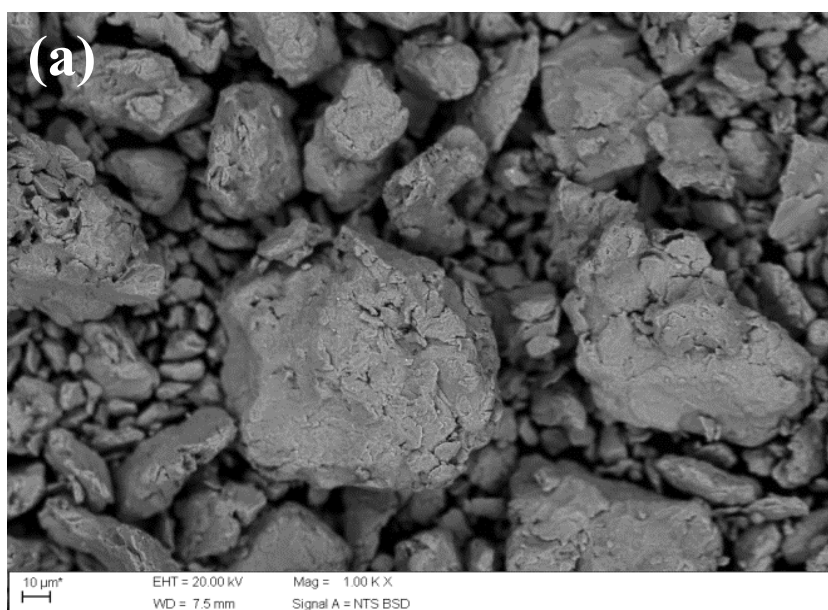
Fonte: Própria autoria

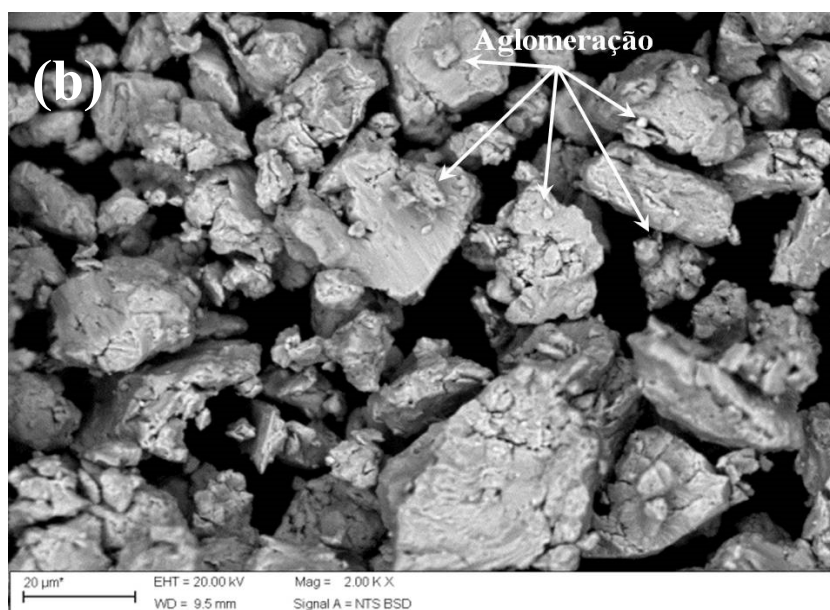
A Figura 5.2 (b) observa-se grande também grande desigualdade de formato e tamanho das partículas, sua morfologia constitui-se predominantemente do formato irregular com algumas partículas maiores com morfologia de flocos, tais características são descritas por Angelo e Subramaniam (2008) é possível notar que existem partículas menores de formato arredondado e aglomeradas sobre estas partículas maiores, tais características se devem ao efeito da moagem sobre o material precursor, nesta condição foi encontrado tamanho de partículas variando de 5,0 a 60,0 μm .

5.2.2.2 Características das partículas após 30 horas de moagem

A Figura 5.3 mostra a morfologia das partículas do aço na condição pura, Figura 5.3 (a) e na condição com adição de 3% NbC, Figura 5.3 (b) após o tempo de moagem de 30 horas.

Figura 5.3 – Morfologia das partículas após tempo de moagem de 30 horas, sendo: (a) condição pura e (b) condição com adição de 3% NbC





Fonte: Própria autoria

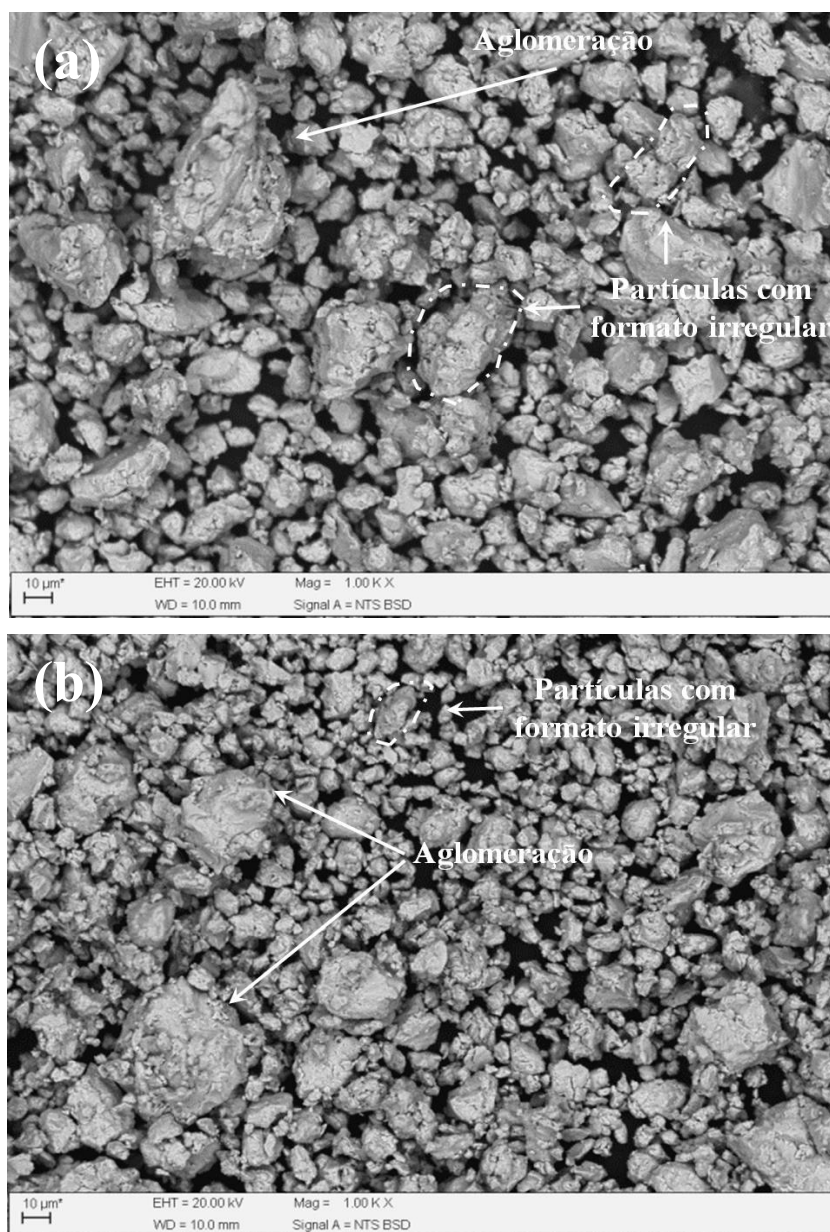
A Figura 5.3 (a), mostra que o tempo de moagem de 30 horas na condição pura, não apresentou mudança significativa na morfologia, foi detectado apenas uma leve mudança no tamanho das partículas que variou de aproximadamente 10,0 a 80,0 μm .

Já na Figura 5.3 (b) pode ser observado uma redução expressiva no tamanho das partículas, variando de 5,0 a 75,0 μm , sendo possível perceber também uma aglomeração de partículas menores sobre as maiores, no entanto, sua morfologia é irregular com tamanho médio bastante heterogêneo.

5.2.2.3 Características das partículas após 60 horas de moagem

A Figura 5.4 mostra a morfologia das partículas do aço X22CrMoV12-1 na condição pura, Figura 5.4 (a), e com adição de 3% NbC, Figura 5.4 (b) após tempo de moagem de 60 horas.

Figura 5.4 –Morfologia das partículas após moagem de 60 horas, sendo: (a) condição pura e (b) condição com adição de 3% NbC



Fonte: Própria autoria

No tempo de moagem de 60 horas da condição pura representado pela Figura 5.4 (a), observou-se redução significativa no tamanho das partículas, obtendo tamanhos com variação aproximada de 10,0 e 70,0 μm e sua morfologia adquiriu formato irregular e com algumas aglomerações, no entanto, seu diâmetro médio também é bastante heterogêneo.

Com o tempo de moagem de 60 horas da condição com adição de 3% NbC, representado pela Figura 5.4 (b), o tamanho das partículas que variaram de 5,0 e 60,0 μm . Sua morfologia também adquiriu formato irregular e algumas aglomerações.

Entretanto, a discrepância entre o tamanho médio resultante apresentado no ensaio granulométrico e as imagens obtidas por meio de MEV é devido ao fato de que na Figura 5.1

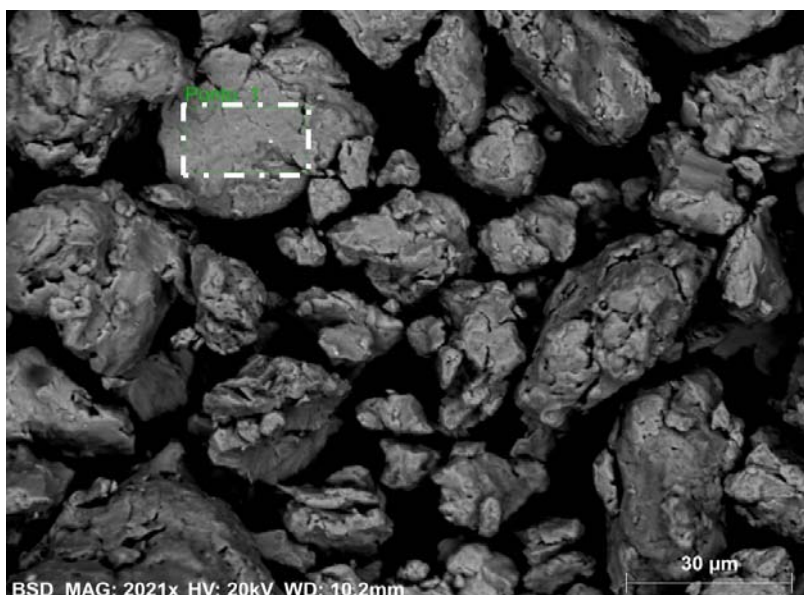
foi apresentado somente o diâmetro médio das partículas, uma vez que estes particulados têm tamanho bastante variado conforme citado anteriormente, e eventualmente em consequência da aglomeração de algumas partículas não foi possível dispersá-las por completo por meio de banho ultrassônico e adição de dispersante. Os tamanhos mencionados pelas imagens de MEV tiveram como referência a barra de escala da imagem.

5.3 Caracterização do aço X22CrMoV12-1 com adição de 3% NbC

Para avaliação da composição química e confirmação da presença do NbC na superfície dos pós das amostras com adição de 3% NbC, foi utilizado o detector de energia dispersiva de raios-X por espectroscopia (EDS). A amostra analisada é equivalente ao tempo de moagem de 30 horas, pois a avaliação na amostra pertencente ao tempo de moagem de 60 horas apresentou grande dificuldade em se localizar partículas de NbC, pois sua dimensão foi reduzida devido aos efeitos do tempo de moagem.

A Figura 5.5 apresenta na região pontilhada a análise onde foi realizado o mapeamento localizado da composição química, no tempo de moagem de 30 horas, indicando a presença dos elementos específicos do aço e também a presença do NbC adicionado. Tais elementos são demonstrados no espectro da Figura 5.6, observa-se que além dos principais elementos que constituem a composição química particular do aço há também a presença do Nb, confirmando a existência do NbC adicionado no início da moagem.

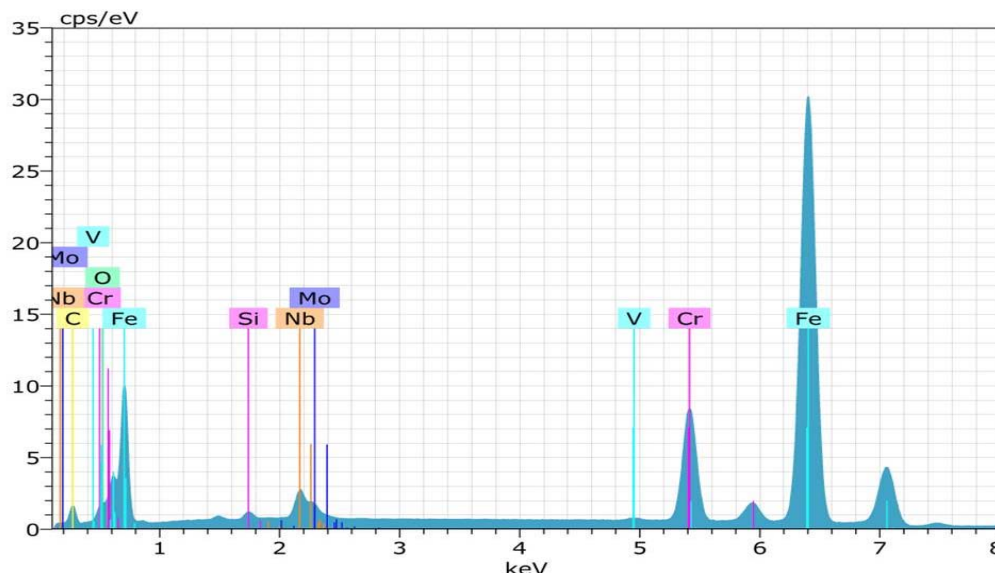
Figura 5.5 – Avaliação da composição química por meio de EDS da amostra com adição de 3% NbC após tempo de moagem de 30 horas (Ponto 1)



Fonte: Própria autoria

No espectro da Figura 5.6 verifica-se a proporção dos elementos químicos apresentando como resultado: a concentração total em peso e a concentração atômica dos respectivos elementos encontrados na região analisada, conforme Tabela 5.3.

Figura 5.6 – Espectro da composição química da região aleatória na condição com adição de 3% NbC após tempo de moagem de 30 horas



Fonte: Própria autoria

Tabela 5.3 – Resultado do EDS de mapeamento localizado realizado na condição com adição de 3% NbC após tempo de moagem de 30 horas

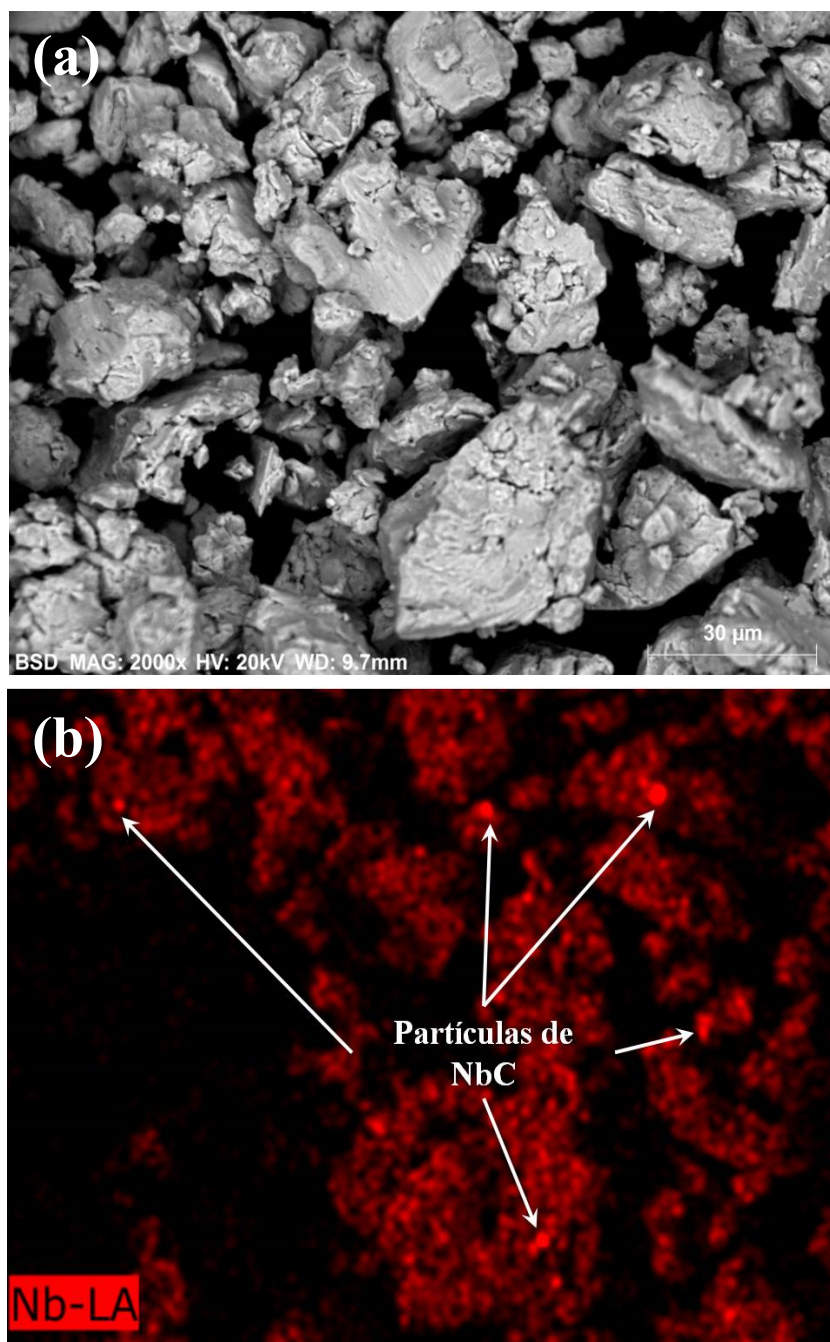
Elemento	Concentração [%]	
	em peso	atômica
Fe	83,62	63,64
Cr	12,07	9,87
C	6,64	23,49
Nb	2,58	1,18
O	0,54	1,43
V	0,28	0,23
Mo	0,10	0,04
Si	0,09	0,13
Total	105,91	100

Fonte: Própria autoria

O silício detectado pelo EDS provavelmente é remanecente da lixa utilizada durante a preparação das amostras, eventualmente a limpeza das mesmas não foi eficaz, restando assim resíduos encontrados na amostra após a sinterização.

A comprovação da distribuição uniforme do Nb sobre as partículas do aço é um fator importante. Foi realizado na Figura 5.7 (a) a técnica de análise de mapeamento geral da região, visando a distribuição do Nb, que pode ser visualizada na Figura 5.7 (b) por meio da tonalidade vermelha. Os pontos com coloração vermelha mais intensos são NbC, são detectados desta forma devido ao sua maior densidade que é de $7,82 \text{ g/cm}^3$ conforme afirma Sustarsic *et al.* (2003).

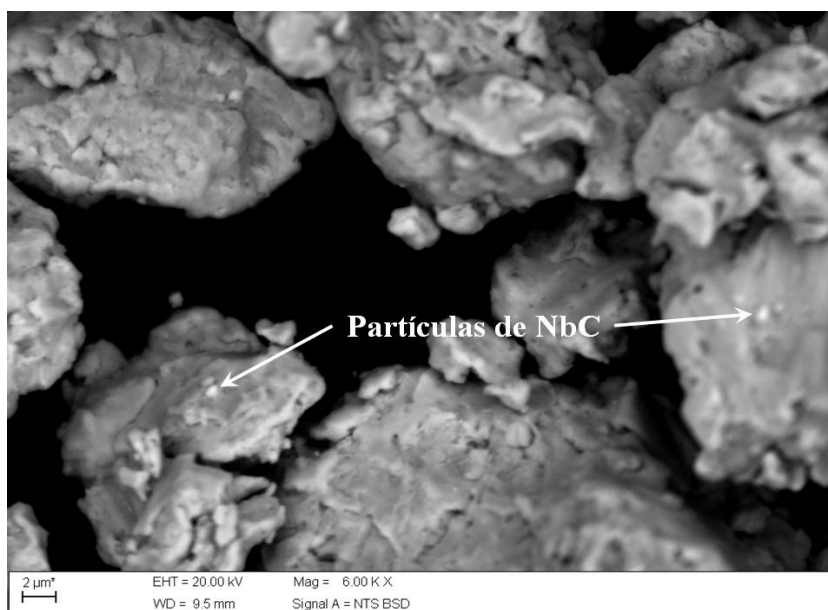
Figura 5.7 – Composição química típica do aço X22CrMoV12-1 com adição de 3% NbC



Fonte: Própria autoria

A Figura 5.8 mostra exemplos de partículas de NbC, as mesmas podem ser confirmadas pelo espectro da Figura 5.9, onde foi realizado uma análise de EDS pontual. A análise das partículas foi realizada por meio do detector BSD onde são evidenciadas em função de sua coloração mais clara, ou seja, por possuir maior peso atômico são distinguidas dessa maneira (coloração mais clara).

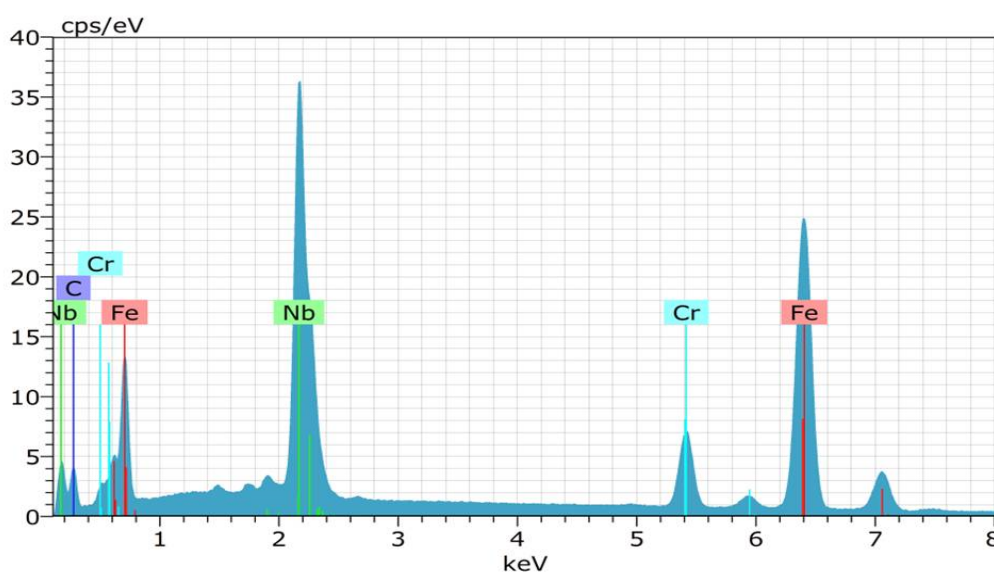
Figura 5.8 – EDS realizado por análise pontual em uma partícula de NbC



Fonte: Própria autoria

O espectro apresentado na Figura 5.9 confirma a presença de expressiva de Nb nas partículas claras analisadas.

Figura 5.9 – Espectro Composição química da partícula de NbC



Fonte: Própria autoria

A Tabela 5.4 mostra o resultado da análise por meio de EDS pontual. O resultado apresenta alta concentração de Nb, confirmando a presença de NbC na superfície do

particulado, porém, a presença do Fe e Cr é em razão do feixe de elétrons emitido pela técnica de EDS pontual ser maior do que o tamanho da partícula, ou seja, foi analisado também parte do material pertencente a liga precursora.

Tabela 5.4 – Resultado do EDS de mapeamento realizado na provável partícula de NbC

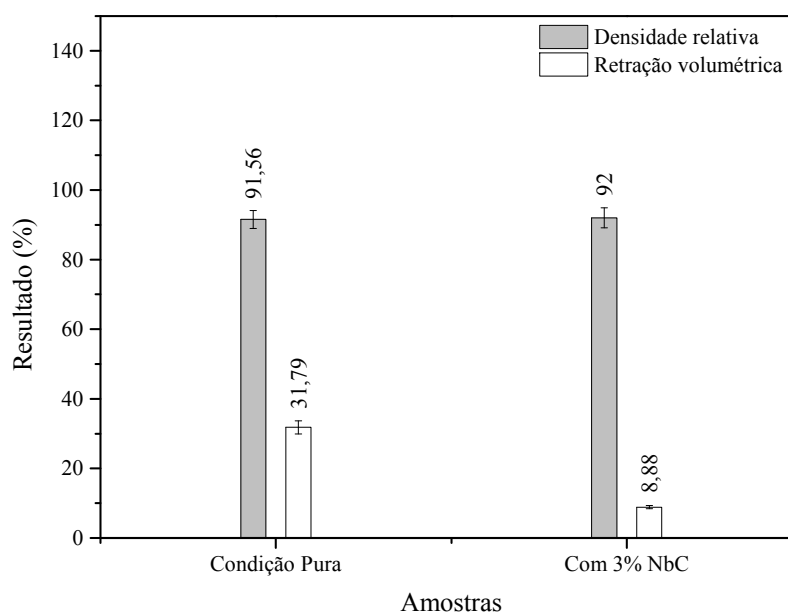
Elemento	Concentração [%]	
	em peso	atômica
Fe	40,41	32,87
Nb	27,54	13,47
C	12,75	48,24
Cr	6,21	5,43
Total	86,91	100

Fonte: Própria autoria

5.4 Densidade

A Figura 5.10 mostra as características físicas e dimensionais obtidas após o processo de MAE, compactação e sinterização. A densidade relativa obtida após a sinterização apresentada neste gráfico representa o grau de densificação alcançada durante o processo de sinterização em relação à densidade teórica especificada pela norma DIN 10269 (2014), que é de $7,70 \text{ g/cm}^3$.

Figura 5.10 – Resultados físicos e dimensionais obtidas após a sinterização



Fonte: Própria autoria

Para efeito de comparação dos resultados, as densidades relativas obtidas após a sinterização foram confrontadas com a retração volumétrica.

É importante salientar que a densificação obtida por ambas as condições apresentaram resultados muito semelhantes, no entanto a retração volumétrica resultante evidencia que a condição pura obteve maior retração do que a condição com adição de 3% de NbC.

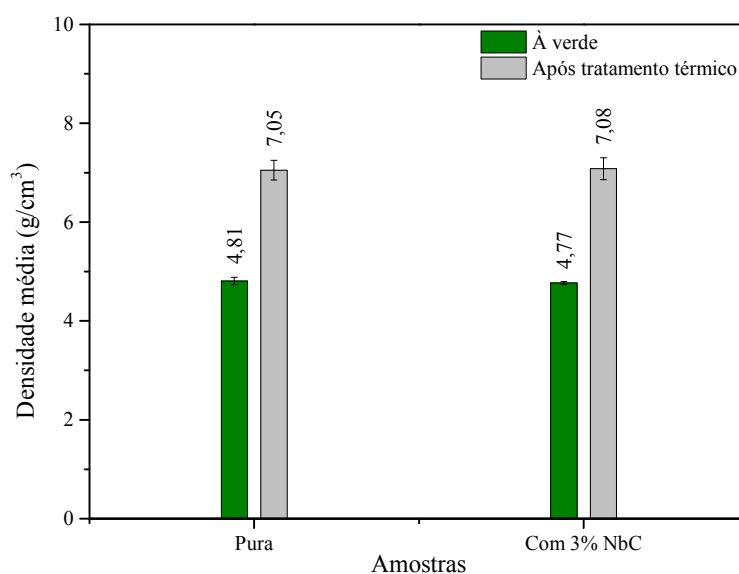
Tal efeito possivelmente é devido à presença do carbeto, nesse caso, que pode ter dificultado a difusão pela rede, prejudicando: o transporte de massa entre as partículas em contato, o deslocamento, deslizamento e rotação das mesmas, resultando em baixa densificação (SUSTARSIC *et al.*, 2003).

É importante levar em consideração que estas densidades foram determinadas conforme a norma ASTM B962-15 (2015), utilizando balança analítica, por meio do método de empuxo utilizando o princípio de Arquimedes.

A Figura 5.11 apresenta a relação entre as densidades à verde (geométrica) e após a sinterização (densidade aparente) do material na condição pura e com adição de 3% NbC.

Percebe-se que há pouca disparidade entre os resultados, este efeito pode ser atribuído ao fato de que a presença do carbeto não aumenta a fricção entre as partículas durante a compactação e ejeção da matriz, outra razão para tal evento pode ter ocorrido é o fato de que o carbeto reduz a adesão entre o conjunto, impedindo qualquer contato direto, não menos importante é a densidade do NbC que é de aproximadamente de $7,82 \text{ g/cm}^3$, o que também pode ter influenciado na densidade aparente (SUSTARSIC *et al.*, 2003).

Figura 5.11 – Densidades obtidas à verde e após tratamento térmico



Fonte: Própria autoria

Para comprovação dos resultados citados anteriormente foi realizado uma réplica de todo o experimento. A Tabela 5.5 apresenta densidade à verde (geométrica) média obtida após a prensagem das réplicas.

Tabela 5.5 – Densidades obtidas após prensagem (à verde)

Densidade à verde média (relação massa vs volume das amostras)	
Condição	ρ (g/cm³)
Puro	4,59
Com 3% NbC	4,64

Fonte: Própria autoria

Já a Tabela 5.6 apresenta o resultado do ensaio de densidade aparente das réplicas após a sinterização.

Tabela 5.6 – Densidade aparente obtida após sinterização

Princípio de Arquimedes			
Condição	ρ (g/cm³)	% da ρ teórica	Retração volumétrica (%)
Puro	7,15	92,86	26,09
Com 3% NbC	6,85	88,96	11,18

Fonte: Própria autoria

A diferença encontrada entre as densidades à verde e após a sinterização da condição pura e da condição com adição de 3% NbC entre os experimentos estão indicados na Tabela 5.7. Pode se observar que a variação não ultrapassou de 4,57%.

Tabela 5.7 – Diferença percentual das densidades do experimento inicial e da réplica

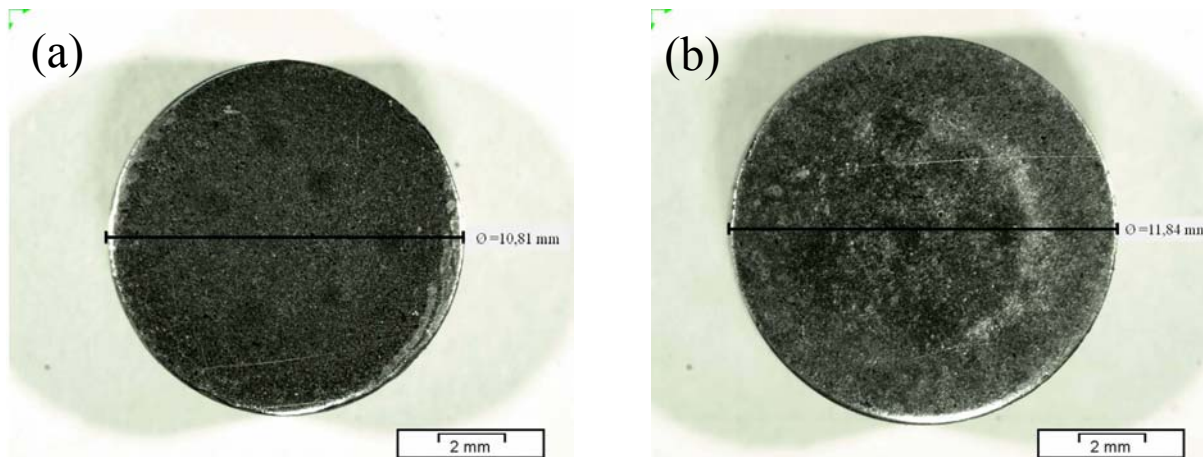
Condição	ρ à verde (g/cm³)		ρ após a sinterização (g/cm³)	
	Pura	3% NbC	Pura	3% NbC
Experimento inicial	4,81	4,77	7,05	7,08
Réplica	4,59	4,64	7,15	6,85
Variação	4,57 %	2,73 %	0,43 %	4,20 %

Fonte: Própria autoria

A Figura 5.12 evidencia a retração do diâmetro alcançada após a sinterização das condições pura e com adição de 3% NbC, sendo que ambas apresentaram um do diâmetro médio de 12,00 e 12,01 mm, respectivamente, após a prensagem. A Figura 5.12 (a) mostra o

diâmetro da condição pura que é de 10,81 mm e a Figura 5.12 (b) mostra o diâmetro da condição com adição de 3% NbC que é de 11,84 mm.

Figura 5.12 – Retração do diâmetro obtido após sinterização, sendo: (a) na condição pura e (b) com 3% NbC , ampliação de 0,8x



Fonte: Própria autoria

5.5 Difração de raios-X

Para a avaliação das características estruturais do material, fez-se uso da técnica de espectroscopia por difração de raios-X.

Os picos característicos das fases cristalinas localizadas foram confrontados e identificados de acordo as referências número: 03-065-3286, 03-065-4607 e 03-065-7964, tais fichas catalográficas de difração de raios-X encontram-se no banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Foi realizado análise de DRX no material "como recebido", após os tempos de moagem de 10,30 e 60 horas, após a sinterização do compactado e após os tratamentos térmicos.

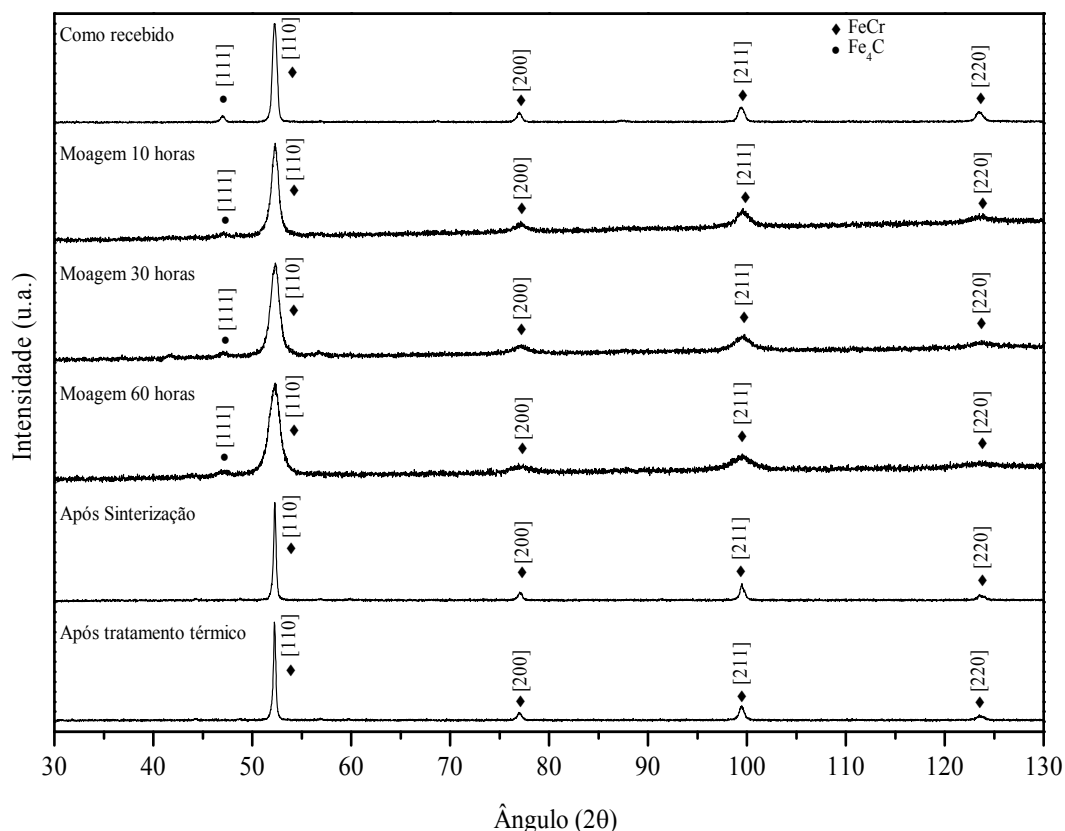
5.5.1 Difração de raios-X do processamento na condição pura

A Figura 5.13 mostra o difratograma do material na condição pura, observam-se somente microdeformações da estrutura cristalina ocorridas durante o processo de moagem, ou seja, as fases presentes no material do estado como recebido permanecem até o final do tempo de moagem de 60 horas, entretanto, o último pico localizado próximo ao ângulo de 123° quase foi eliminado por completo devido à amorfização da rede cristalina.

Observa-se também na Figura 5.13 que durante a sinterização não houve formação de novas fases, nota-se somente a ausência fase Fe_4C , esta provavelmente sofreu decomposição. De acordo com Thomson e Bhadeshia, (1992) este fenômeno ocorre porque a estabilidade da

cementita é alterada pela presença de altas concentrações de Cr, ou seja, a formação de carbeto de elementos de liga é mais propícia próximo à temperatura de revenimento utilizada, uma vez que formação da cementita é percebida em temperaturas mais baixas ou no início do tratamento de revenimento.

Figura 5.13 – Espectros de DRX da evolução do processamento na condição pura



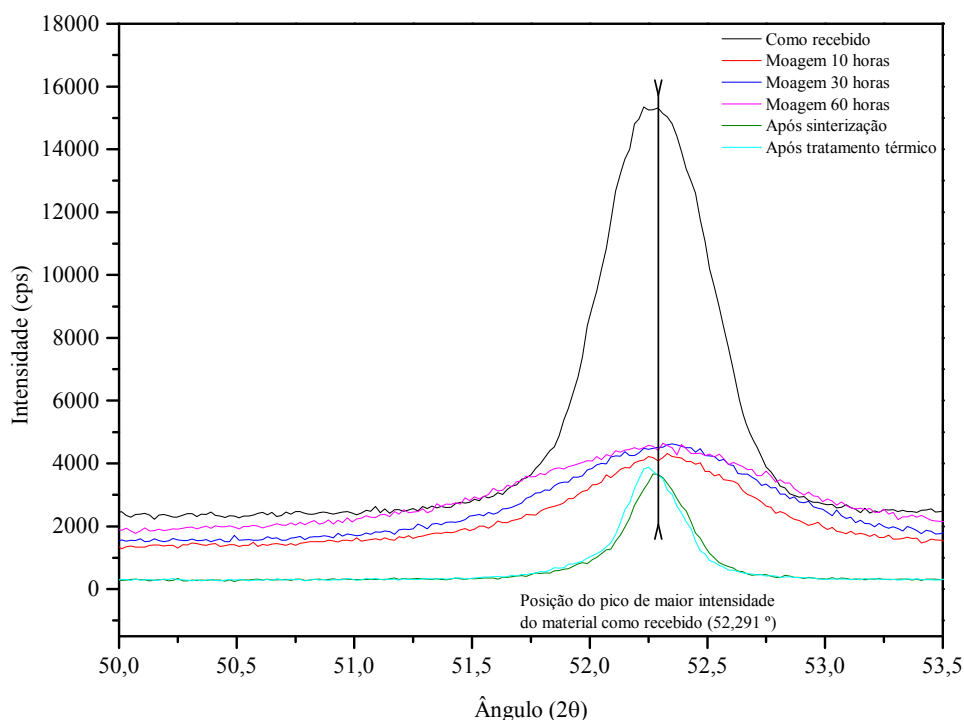
Fonte: Própria autoria

A Figura 5.14 mostra um sutil deslocamento dos picos do material na condição pura para a direita nos tempos de moagem de 10, 30 e 60 horas, este deslocamento é uma consequência natural resultante de esforços compressivos uniformes (achatamento), ou seja, é devido aos diversos esforços sofridos pelas partículas durante a moagem (macro tensão).

Já o alargamento é em função da deformação plástica não uniforme (microtensão) do reticulado cristalino, provenientes falhas de empilhamento, planos de cisalhamento, entre outros defeitos cristalinos resultantes da diminuição do tamanho das partículas (CULLITY; STOCK, 2013).

Esse alargamento não é visto nas condições após as etapas de sinterização e tratamentos térmicos, devido à recuperação do material. Outra característica é a redução da intensidade do pico principal em todo o processo, o que propõe diminuição do cristalito e consequentemente a diminuição da intensidade difração dos raios-X.

Figura 5.14 – Deslocamento do parâmetro de rede na condição pura após o processamento



Fonte: Própria autoria

5.5.2 Difração de raios-X do processamento na condição com adição de 3% NbC

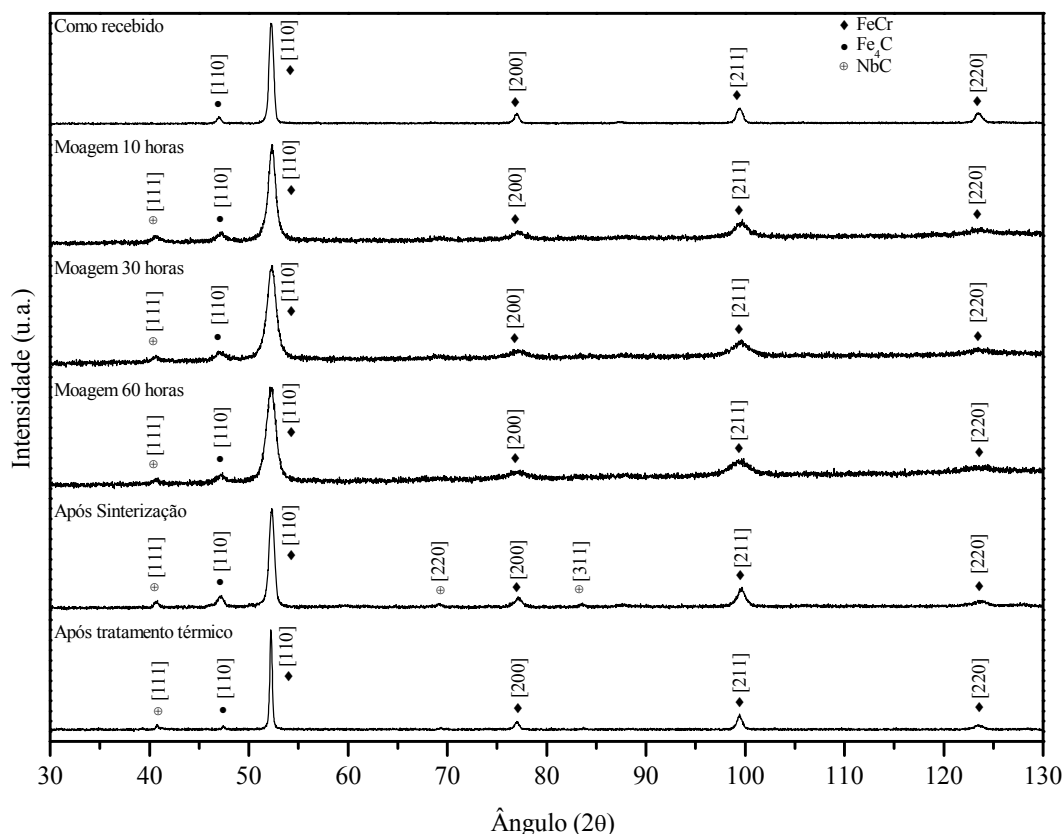
A condição com adição de 3% NbC apresentada pela Figura 5.15 mostra os mesmos aspectos observados na condição pura para os tempos de moagem de 10, 30 e 60 horas, entretanto, verifica-se o surgimento de uma nova fase, apresentando apenas um pico. Esta fase que já era esperada, foi identificada como sendo de NbC de acordo com a referência da ficha catalográfica número 03-065-7993 do banco de dados ICSD, o que confirma a adição de NbC durante a MAE.

Após a sinterização o NbC adicionado eventualmente sofreu nucleação e ocupou novas posições na estrutura cristalina.

Após os tratamentos térmicos foram obtidas as mesmas fases do material no “estado como recebido”, com exceção da nova fase de NbC presente na estrutura após a adição de 3% NbC.

O alargamento e a redução da intensidade do pico principal também não são vistos após sinterização e tratamentos térmicos, devido à recuperação do material, sugerindo também a diminuição do cristalito e consequentemente uma diminuição significativa da intensidade difração dos raios-X.

Figura 5.15 – Espectros de DRX da evolução do processamento na condição com adição de 3% NbC

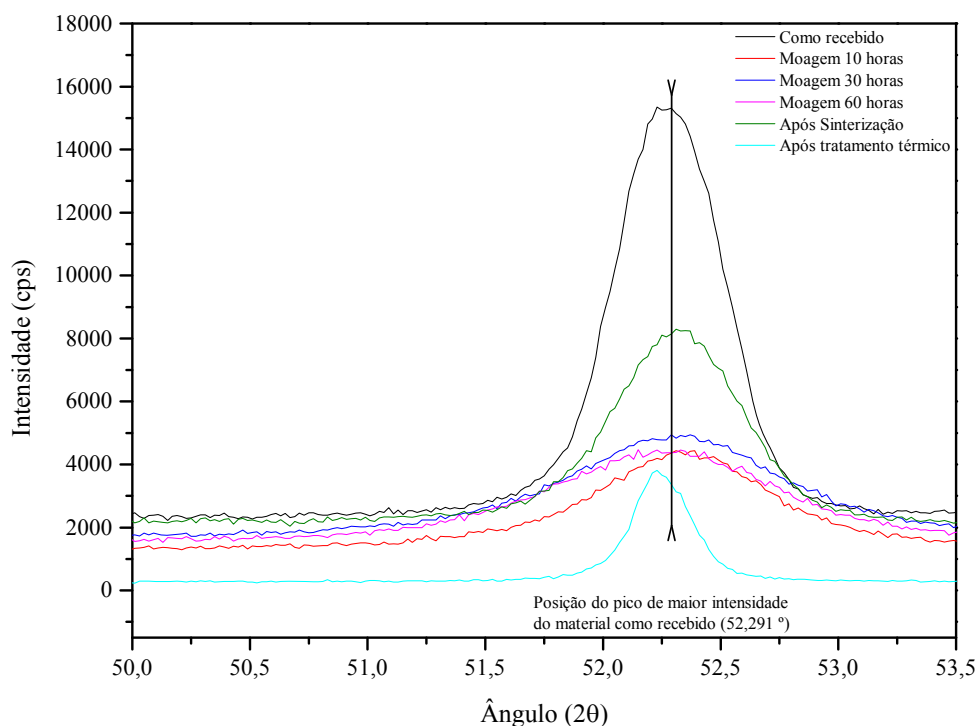


Fonte: Própria autoria

A Figura 5.16 mostra o deslocamento para a direita e o alargamento dos picos na condição com adição de 3% NbC nos tempos de moagem de 10, 30 e 60 horas. Estas características também são em consequência das macrotensões e microtensões geradas durante a MAE, conforme descrição citada para a Figura 5.14. Outra característica similar é a diminuição da intensidade do pico principal que também confirma a modificação estrutural ocorrida.

Observa-se que a difração do pico após a sinterização adquiriu bastante intensidade. Conforme Cullity e Stock (2013) este fato se deve à recristalização, neste momento ocorre o crescimento dos grãos, o que aumenta a difração de raios-X desta estrutura. Tal fenômeno não ocorre na condição pura, possivelmente o NbC influenciou nesta transformação.

Figura 5.16 – Deslocamento do parâmetro de rede na condição com adição de 3% NbC após o processamento



Fonte: Própria autoria

5.5.3 Evolução da largura à meia altura (FWHM)

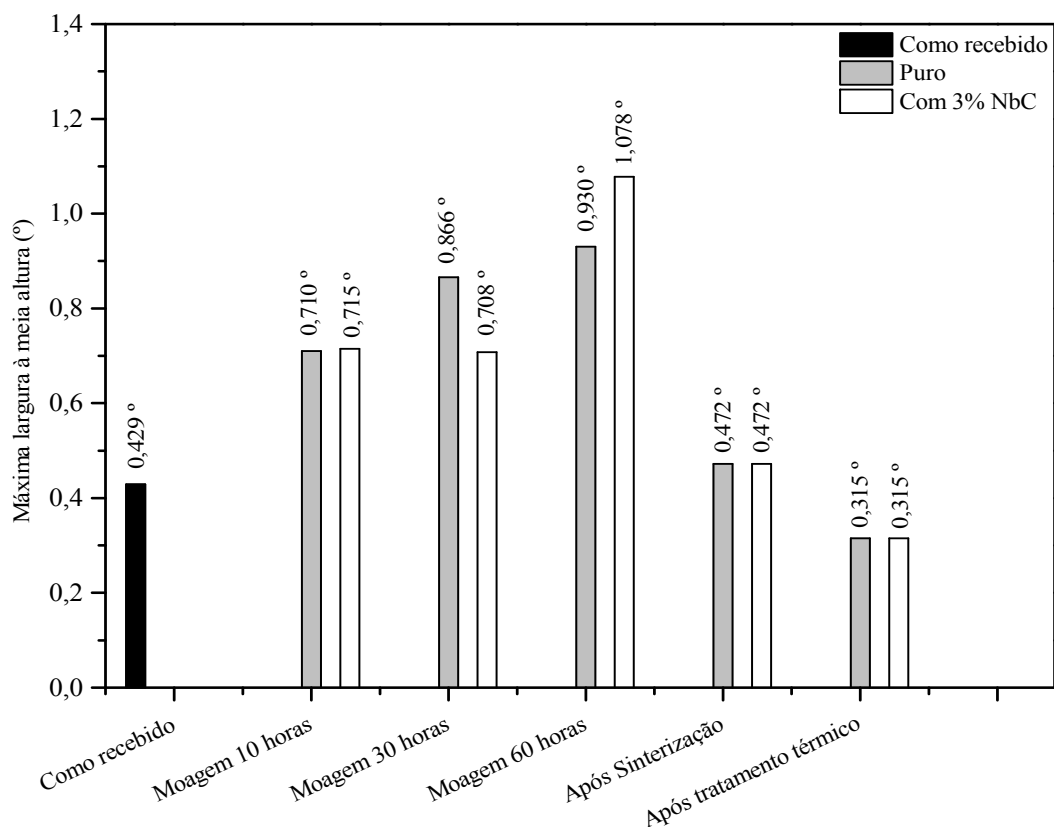
A Figura 5.17 mostra o efeito da moagem na máxima largura à meia altura (FWHM - full width at half maximum). Pode se observar que o efeito é muito similar no tempo de moagem 10 horas para ambas as condições, demonstrando o mesmo nível de deformação estrutural, portanto o mesmo FWHM, já o tempo de moagem de 30 horas sugere que a condição pura sofre maior alargamento e redução de intensidade, ou seja, maior FWHM do que a condição com adição de 3% NbC.

No tempo de moagem de 60 horas a situação se inverte, observa-se que o FWHM da condição pura é menor do que a condição com adição de 3% NbC, o que sugere que o maior valor de FWHM está associado à presença do carbetto.

O valor de FWHM das etapas subsequentes de sinterização e tratamentos térmicos tendem a se igualar, demonstrando o mesmo nível de recuperação, porém com valores bem abaixo do valor de FWHM do material precursor.

A Figura 5.17 também mostra que a reorganização estrutural resultante de todo o processamento ainda foi insuficiente quando comparada com a estrutura do material da condição como recebido.

Figura 5.17 – Máxima largura à meia altura dos espectros de DRX



Fonte: Própria autoria

5.6 Microdureza

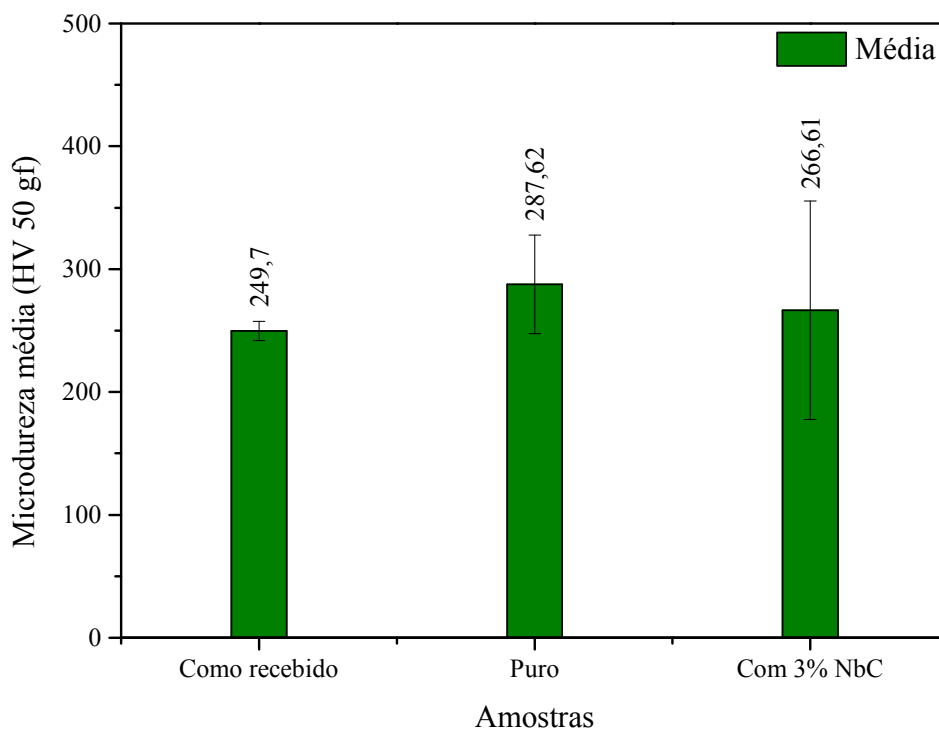
A verdadeira dureza da estrutura do compactado sinterizado é a dureza da fase metálica, esta pode ser comparada com a do metal fundido, porém é necessário que seja realizado a microdureza *Vickers*, para que se possa obter a microdureza somente das partículas difundidas. Para o trabalho em questão o ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM E92-16 (2016), utilizando carga de 50 gf, para que não houvesse influência das porosidades.

A Figura 5.18 exibe uma considerável desigualdade entre a microdureza encontrada no aço da condição como recebida que apresentou uma média de 249,70 HV50 gf, valor abaixo que o da condição pura, que resultou na média de 287,62 HV50 gf, e da condição com adição de 3% NbC que apresentou média de 266,61 HV50 gf.

Tal discrepância pode ser atribuída à má difusão atômica ocorrida na condição com adição de 3% NbC após a sinterização. Já a diferença entre a microdureza da condição pura e da condição com adição de 3% NbC provavelmente é em consequência da maior concentração de porosidade encontrada no material com adição de 3% NbC, segundo Sandim *et al.*, (2006) partículas com tamanho da ordem de nm igualmente distribuídas podem exercer

força de aprisionamento em seus contornos, desacelerando ou até mesmo impedindo a recristalização.

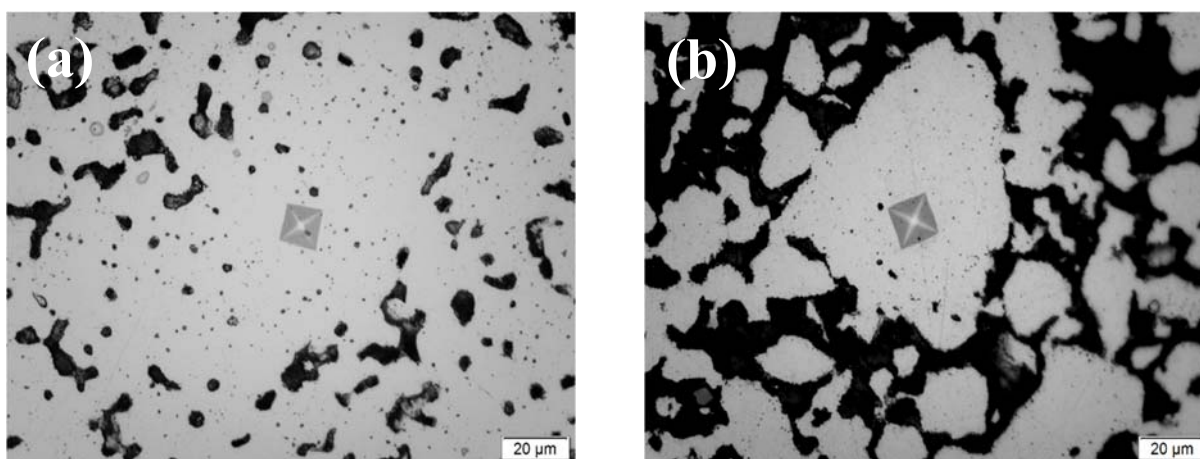
Figura 5.18 – Comparação da microdureza média das amostras após tratamento térmico



Fonte: Própria autoria

A Figura 5.19 mostra um exemplo das regiões nas quais as endentações de microdureza foram realizadas, onde a Figura 5.19 (a) representa a endentação da condição pura e a Figura 5.19 (b) representa a endentação da condição com adição de 3% NbC.

Figura 5.19 – Regiões das endentações de microdureza após tratamento térmico, ampliação 500x



Fonte: Própria autoria

5.7 Dureza aparente

As peças sinterizadas geralmente são constituídas por regiões (metálicas) sólidas e por porosidades (vazios), sendo este o motivo pelos quais os resultados de dureza desse tipo de

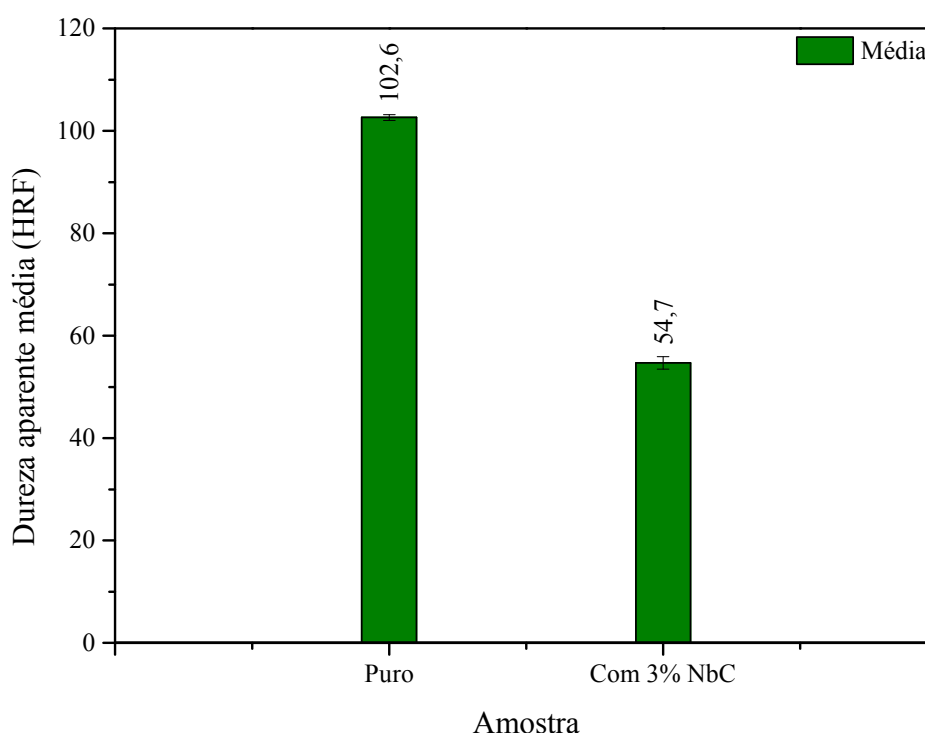
material são normalmente menores dos que aqueles encontrados em materiais inteiramente sólidos com características metalúrgicas semelhantes. Esta característica se deve ao fato de que a presença dos poros faz com que a dureza seja menor do que a do corpo metálico completamente sólido (ISO 4498, 2005).

Conforme mostra a Figura 5.20 o aço na condição pura após o tratamento térmico apresentou maior dureza aparente, obtendo uma média de 102,6 HRF, tal aspecto possivelmente está relacionado com a maior densificação e retração atingida pelo material após a sinterização.

Os baixos valores de dureza encontrados no aço da condição com adição de 3% NbC podem ser atribuídos à quantidade significativa de porosidade e má difusão atômica ocorrida durante a sinterização. Os métodos aplicados neste ensaio estão de acordo com a norma ISO 4498 (2005).

É importante salientar que a dureza varia de acordo com a região da peça, em um exemplo claro, são as linhas de densidade encontradas ao longo da peça (no caso de prensagem uniaxial, que é o caso das amostras em questão) conforme ALBARO, 2001.

Figura 5.20 – Comparação da dureza média das amostras após tratamento térmico

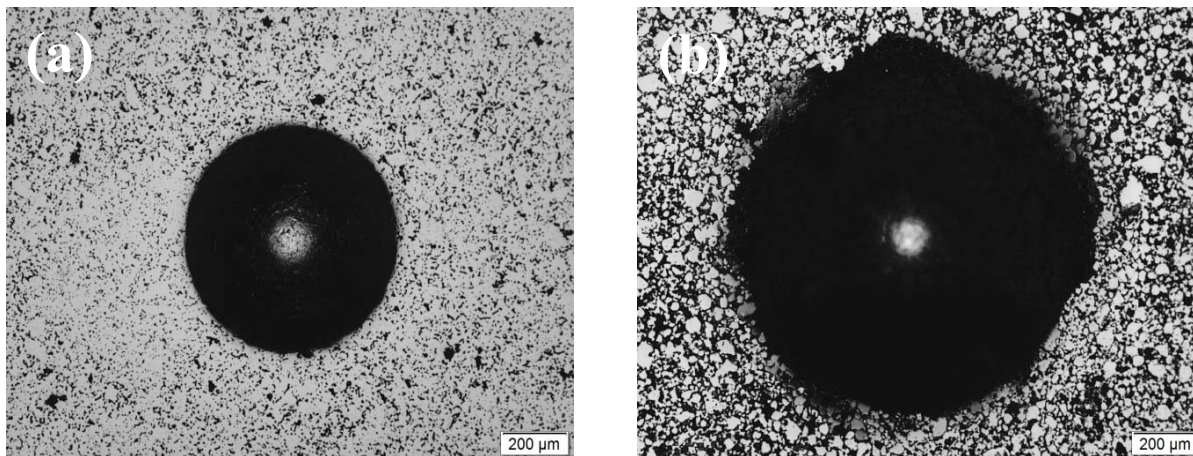


Fonte: Própria autoria

Resultados de dureza relativamente baixos não devem ser relacionados a outros tipos de resistência mecânica, isto não significa que suas principais características sejam influenciadas negativamente (ISO 4498, 2005).

A Figura 5.21 mostra a diferença das regiões na qual as endentações de dureza foram realizadas, na qual a Figura 5.21 (a) representa a endentação da condição pura e a Figura 5.21 (b) representa a endentação da condição com adição de 3% NbC.

Figura 5.21 – Regiões das endentações de dureza após tratamento térmico, ampliação 50x



Fonte: Própria autoria

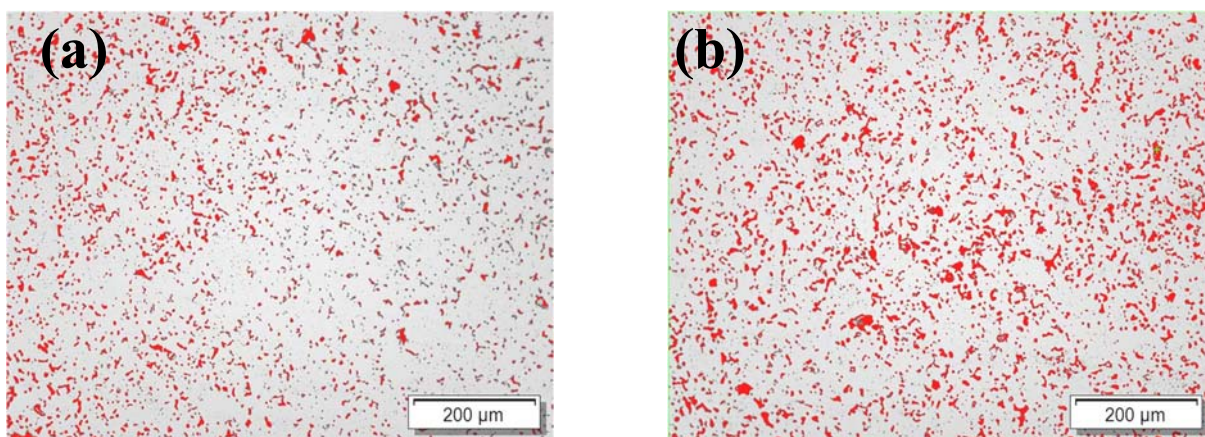
5.8 Porosidade

Embora os resultados da densidade aparente tenham se manifestado de maneira muito semelhante conforme visto anteriormente, as características apresentadas pelos resultados da análise da porosidade se mostraram bastante contrária. Esta discrepância pode ter relação com: morfologia, tamanho, área superficial e empacotamento das partículas.

A Figura 5.22 mostra regiões de mínima e máxima quantidade de porosidade encontrada na amostra da condição pura após 60 horas de moagem, para tal análise foi utilizado o método de análise semiquantitativo do *software Stream basic*.

Sendo que a Figura 5.22 (a) mostra o menor valor de porosidade encontrado que é de 4,81%, e a Figura 5.22 (b) mostra o maior valor que é de 9,02%, pode se observar que o tamanho e distribuição dos poros da condição pura são bastante homogêneos. O valor médio de porosidade encontrado foi de 7,26%.

Figura 5.22 – Regiões de menor e maior intensidade de porosidades encontrada no aço na condição pura após tratamento térmico

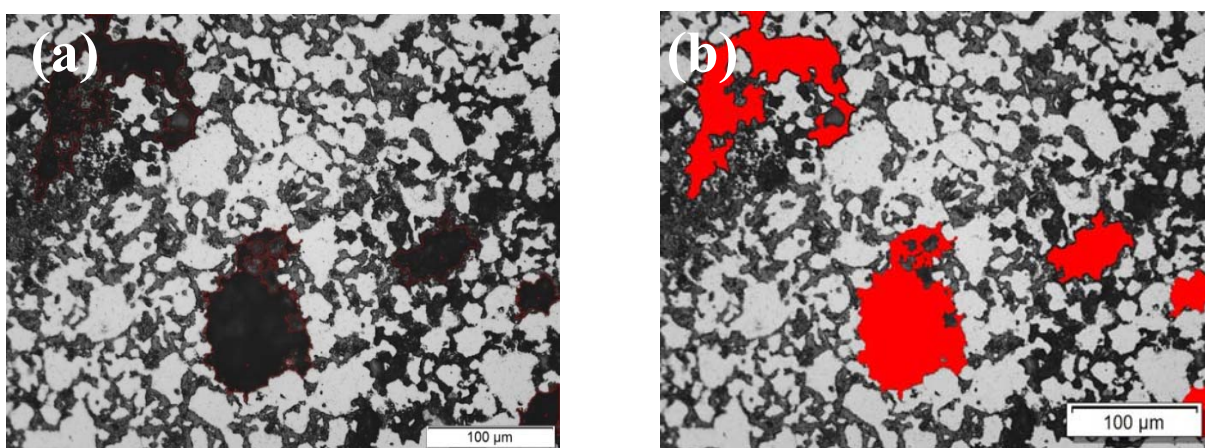


Fonte: Própria autoria

Entretanto nas amostras da condição com adição de 3% NbC não foi possível obter porcentagem de porosidade por meio de MO conforme realizado na condição pura, pois a mesma encontra-se com supostos espaços vazios entre as partículas sugerindo má difusão ocorrida durante a sinterização.

Porém, a amostra da condição com adição de 3% NbC após 60 horas de moagem, possui uma quantidade significativa de porosidades localizadas de tamanho considerável distribuídos ao longo das regiões analisadas, sendo então possível analisar sua características pelo *software*. Alguns exemplos destas porosidades são mostrados na Figura 5.23.

Figura 5.23 – Região com exemplo das grandes porosidades existentes em pontos isolados após tratamento térmico



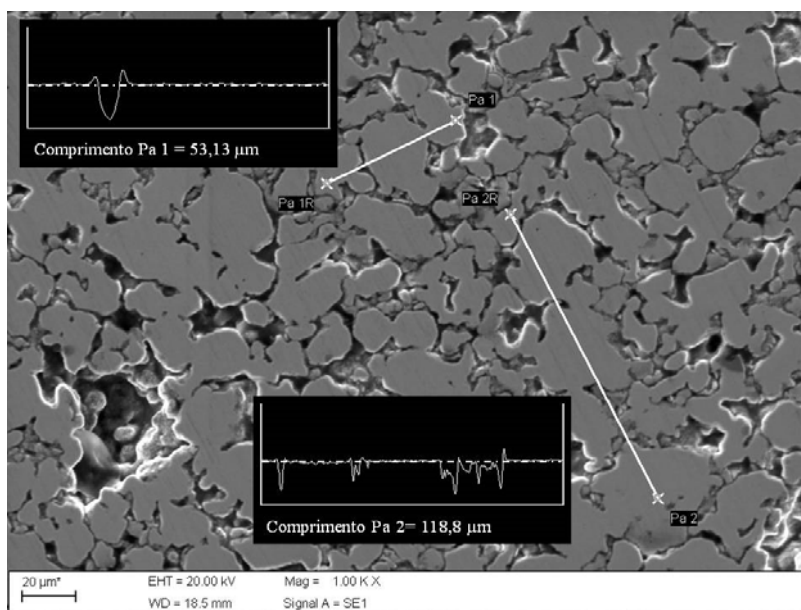
Fonte: Própria autoria

A presença das porosidades com dimensões muito maiores em relação ao tamanho da média encontrada no material na condição pura tornou-se uma característica peculiar do aço sinterizado na condição com adição de 3% NbC. A Figura 5.23 (a) apresenta algumas das

maiores porosidades encontradas e a Figura 5.23 (b) apresenta as mesmas porosidades após a análise, esta porosidades possuem valor médio de 93,14 μm .

Na tentativa de compreender a interface das partículas da condição com adição de 3% NbC foi feito uso de MEV, na qual a técnica utilizada consiste no calculo da distância média de detecção do elétrons secundários, ou seja, os elétrons detectados rapidamente correspondem aos picos e aqueles que demoram a ser detectados correspondem aos vales. O resultado é um gráfico dos picos e vales da superfície da amostra. Conforme pode ser observado pela Figura 5.24.

Figura 5.24 – Gráfico da superfície da amostra após tratamento térmico



Fonte: Própria autoria

As linhas brancas Pa 1 e Pa 2 na imagem indicam as regiões onde foram feitas as análises e a linha branca tracejada em ambos os quadros negros correspondem à superfície da amostra. Observa-se nos quadros negros que os picos encontram-se justamente no contorno da maioria das partículas, o que comprova a precipitação de carbeto nestas regiões.

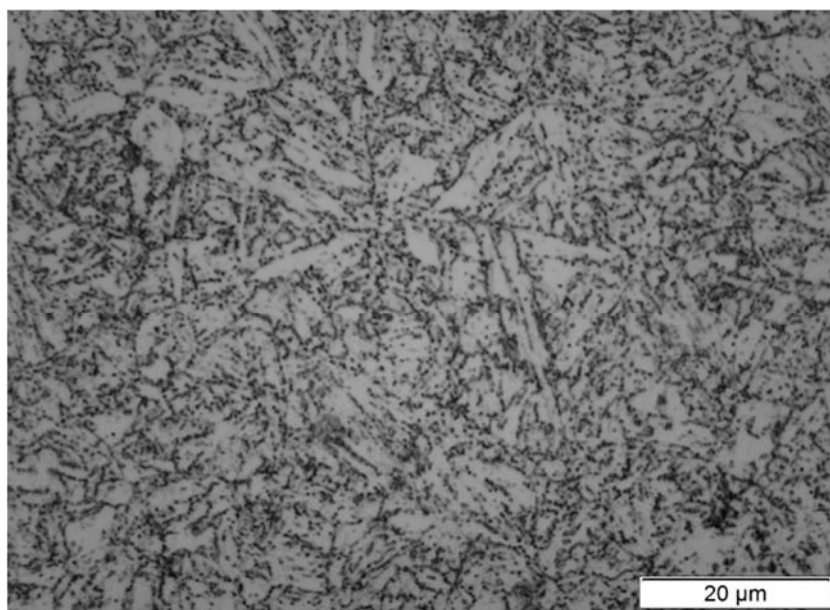
Pode ser observado que não houve completa difusão entre as partículas desta condição, o que comprova a teoria obtida durante a MO de que a rede de coloração escura não se trata de porosidades, inviabilizando a análise pelo mesmo método que a condição pura foi analisada.

5.9 Microscopia ótica

Após a sinterização as amostras sofreram tratamento térmico de têmpera e posterior revenimento, e, em seguida foram devidamente preparadas para análise de MO. A análise microestrutural das amostras tem o objetivo de avaliar o sinterizado na condição pura e com a adição de 3% NbC após os tratamentos térmicos posteriores à prensagem e sinterização.

A Figura 5.25 apresenta a microestrutura do aço X22CrMoV12-1 no estado como recebido, esta consiste em martensita revenida (GANDY, 2006).

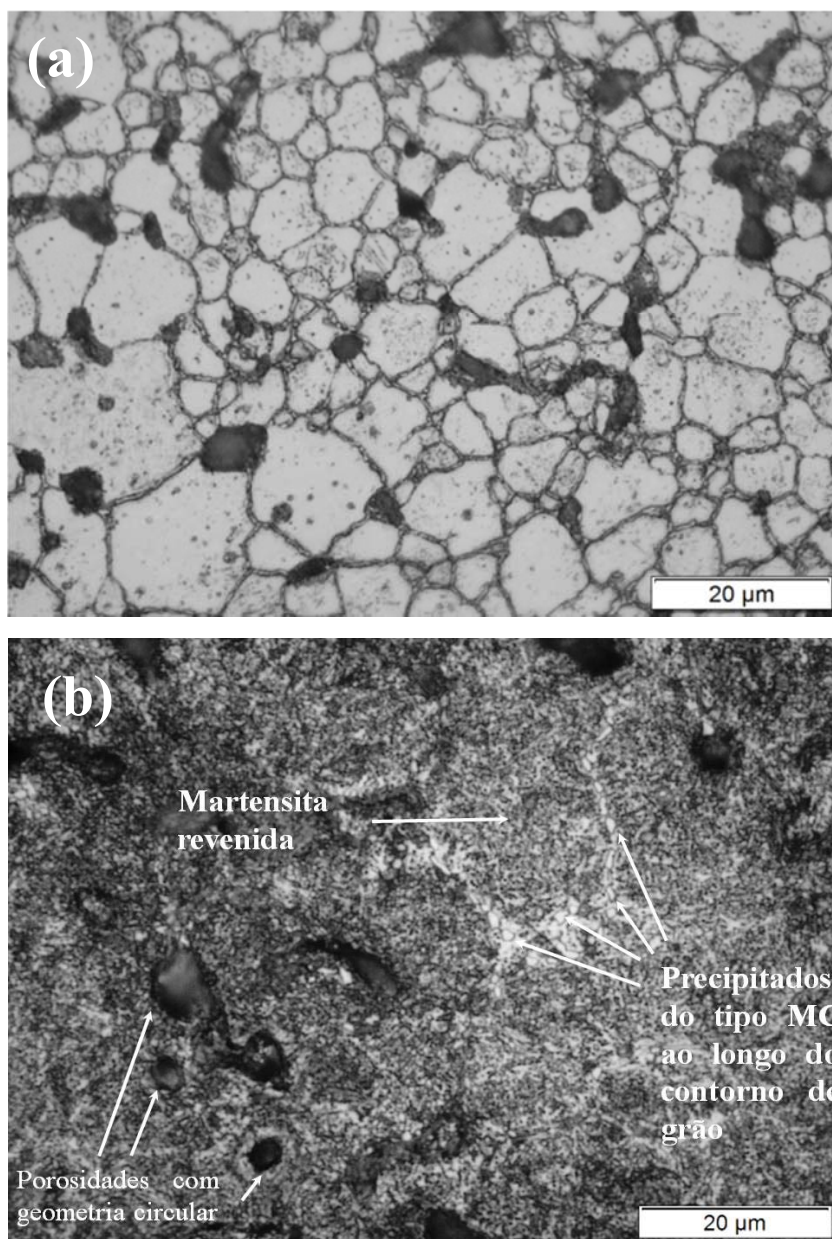
Figura 5.25 – Microestrutura do material como recebido obtida por meio de MO, ampliação 1000x



Fonte: Própria autoria

A Figura 5.26 (a) apresenta a microestrutura encontrada na condição pura após a sinterização, observa-se que há grande precipitação no contorno dos grãos com matriz austenítica. Já Figura 5.26 (b) apresenta a microestrutura encontrada na condição pura após têmpera e revenimento, é possível perceber a presença de carbeto precipitados ao longo do contorno dos grãos sobre uma matriz martensítica, há também a presença de poros com formato circular.

Figura 5.26 – Microestrutura do material na condição pura, obtida por meio de MO, sendo: (a) após a sinterização e (b) após tratamentos térmicos, ampliação 1000x



Fonte: Própria autoria

Estes carbeto podem alterar o seu tamanho, sua fase e composição química, em função do tempo e da temperatura até atingir seu equilíbrio. Os fatores que influenciam na determinação do tipo de carbeto são a composição química inicial, a temperatura de trabalho, tipos de elementos formadores de carbeto e estabilidade termodinâmica (SKOBIR; GODEC; MARKOLI, 2008).

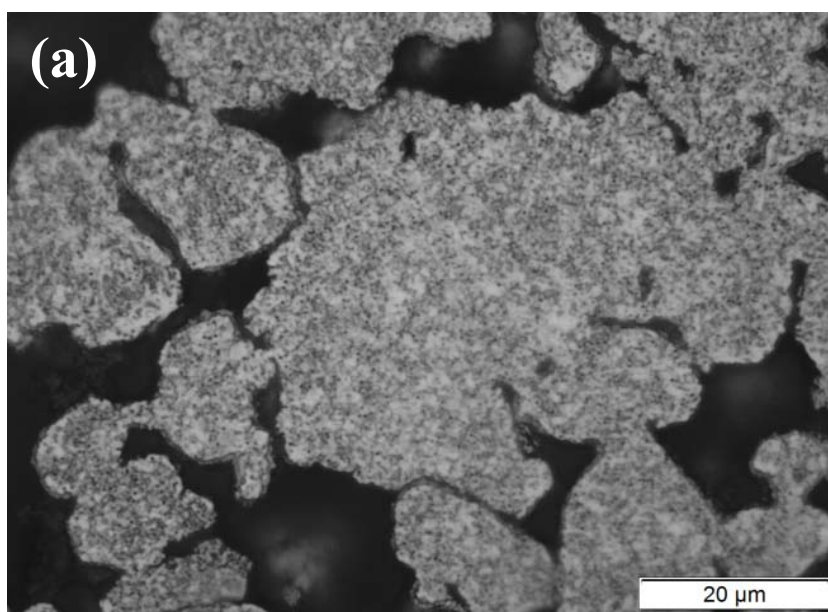
Não foi possível obter imagens das ripas de martensita, possivelmente o tamanho das partículas difundidas influenciou na formação de grãos. Estas partículas não possuem tamanho suficiente para que sejam formadas as típicas ripas de martensita naturais do aço

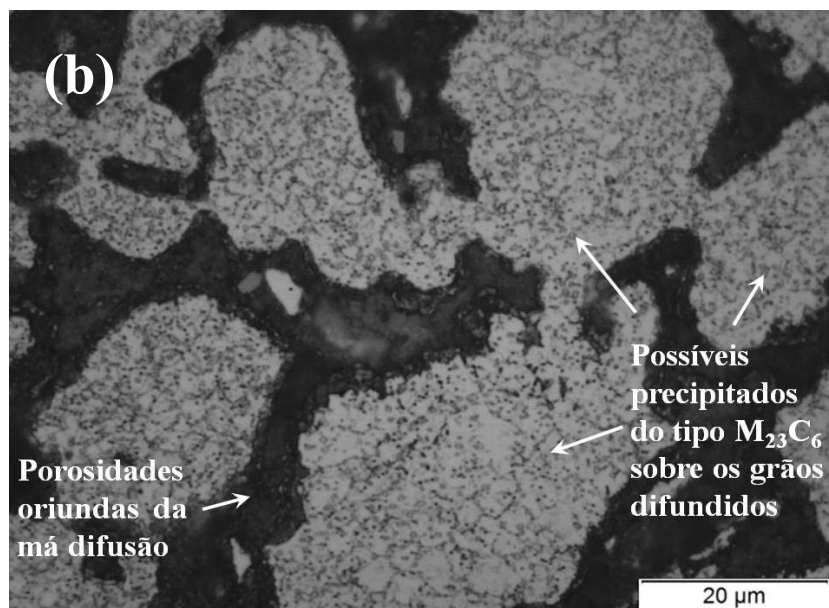
temperado e revenido possíveis de serem observadas por MO, entretanto, a microestrutura martensítica é confirmada por meio de DRX.

A Figura 5.27 (a) evidencia as características do aço com adição de 3% NbC após sinterização, observou-se que não foi possível verificar, por meio da MO, a precipitação nos contornos dos grãos, tal característica pode ter sido influenciada pela presença do NbC que pode ter influenciado a difusão atômica das partículas durante a sinterização.

Já Figura 5.27 (b) mostra as características do aço com adição de 3% NbC após os devidos tratamentos térmicos. É possível observar que de maneira geral nesta condição não foi possível detectar a martensita, apenas algumas regiões com contornos de grãos bastante visíveis, como mostra a Figura 5.27, nessas regiões há a presença de possíveis carbeto distribuídos nos contornos dos grãos e sobre a matriz rica em Fe e Cr.

Figura 5.27 – Microestrutura do material na condição com adição de 3% NbC, obtida por meio de MO, sendo: (a) após a sinterização e (b) após tratamentos térmicos, ampliação 1000x





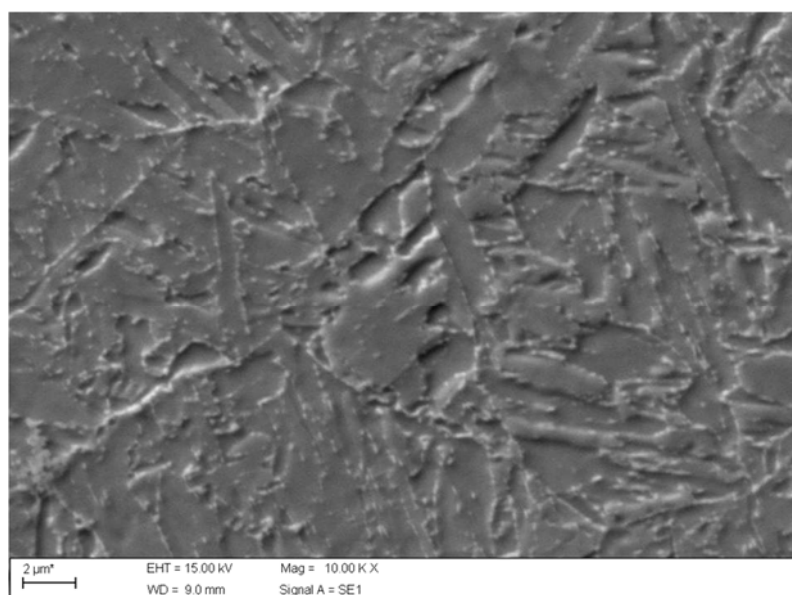
Fonte: Própria autoria

Pelas imagens obtidas por MO, é também possível constatar que a amostra na condição pura apresentou características microestruturais mais aceitáveis do que o material na condição com adição de 3% NbC.

5.10 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 5.28 apresenta a microestrutura do aço X22CrMoV12-1 na condição "como recebida", esta apresenta uma estrutura martensítica com carbeto distribuídos ao longo dos contornos de grãos e das ripas de martensita conforme YAN *et al.*, 2013, no entanto a estrutura predominante é a martensita vista também nas análises de MO.

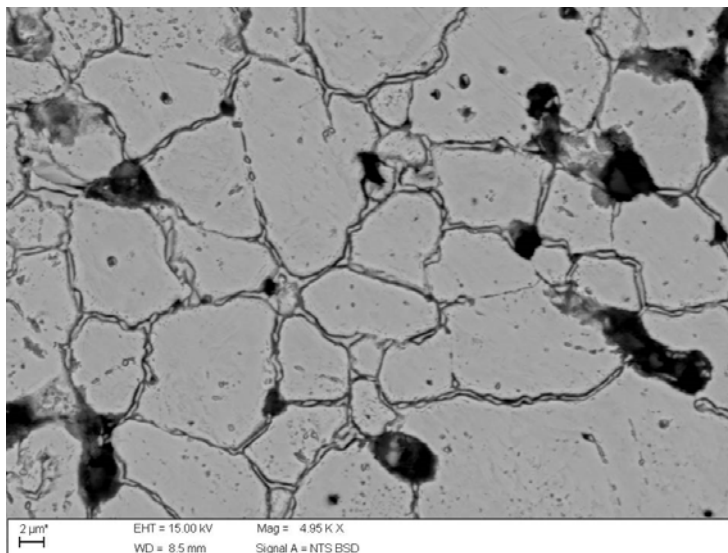
Figura 5.28 – Microestrutura do material "como recebido"



Fonte: Própria autoria

A Figura 5.29 apresenta a microestrutura encontrada na condição pura após a sinterização, observa-se que há grande precipitação no contorno dos grãos com matriz austenítica, conforme observado nas análises de MO.

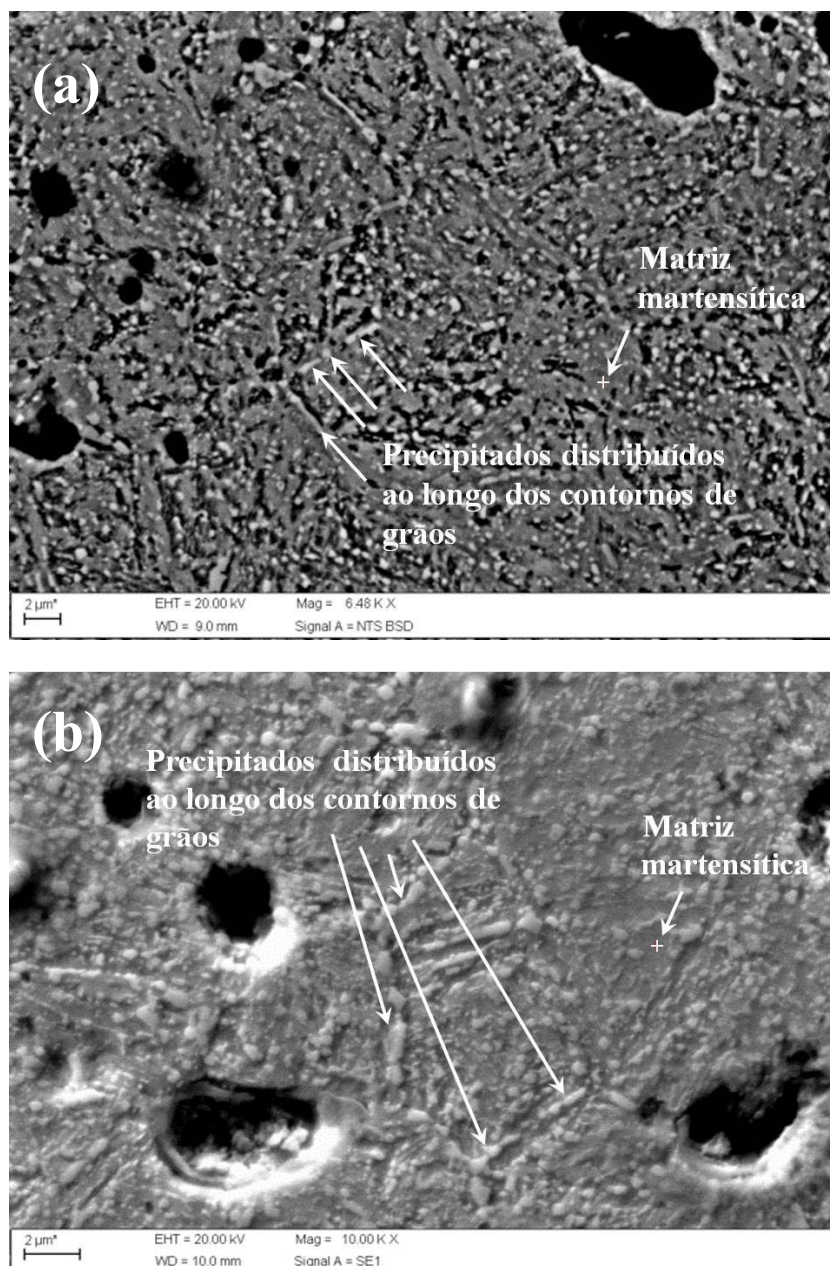
Figura 5.29 – Microestrutura do material na condição pura, após a sinterização



Fonte: Própria autoria

Já a imagem da **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** (a) apresenta a microestrutura encontrada no material também na condição pura, também com detector BSD, pode ser observado a martensita com prováveis carbeto distribuídos ao longo dos contornos de grãos e das ripas como menciona a literatura, também pode ser observado a densificação do material, a região mostra outro fator importante, que é a morfologia da porosidade, esta se apresentou com formato definido e circular, o que indica boa densificação durante a sinterização. Já a **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** (b) apresenta com detector SE, uma imagem com ampliação mais elevada dos grãos com melhor visualização dos prováveis carbeto existentes ao longo de seus contornos e distribuídos sobre a matriz de martensita.

Figura 5.30 – Microestrutura da material após sinterização e tratamentos térmicos na condição pura

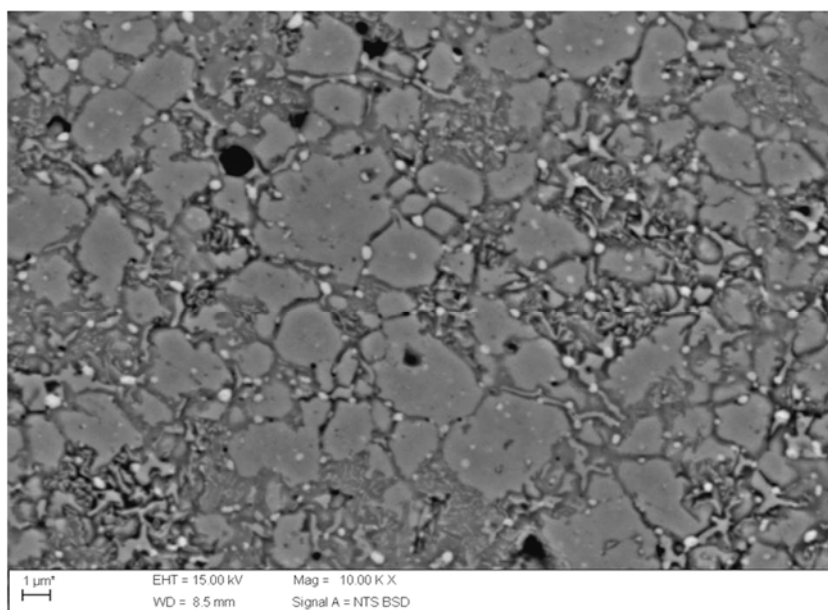


Fonte: Própria autoria

A imagem da Figura 5.31 é a ampliação do centro de uma região, semelhante ao da Figura 5.27 que foi realizada por meio de MO, esta evidencia as características do aço com adição de 3% NbC após sinterização, percebe-se que ocorreu a precipitação nos contornos dos grãos, porém não foi possível visualizá-la por meio da MO.

É possível observar os vários pontos claros na imagem, estes indicam a presença de carbeto, pois se destacam por possuir maior peso atômico que a matriz, este é um aspecto resultante do detector BSE. Esta característica pode ter sido consequência do NbC.

Figura 5.31 – Microestrutura do material na condição com adição de 3% NbC, após a sinterização



Fonte: Própria autoria

A Figura 5.32 evidencia a microestrutura encontrada após sinterização e tratamentos térmicos do material na condição com adição de 3% NbC. Foi analisada uma região na qual pode ser observado carbeto distribuídos ao longo dos grãos e sobre a matriz, todavia, não se pode afirmar por esta imagem que a matriz realmente é martensítica, devido ao tamanho das partículas difundidas serem muito pequenas para formar as peculiares ripas, uma vez que a martensita inicia sua transformação da borda do grão para o seu centro, entretanto, a microestrutura foi confirmada por meio de difração de raios-X, conforme mostrado na Figura 5.15.

Outro fator importante é a morfologia das porosidades, estas se apresentaram com aspecto rendilhado e em proporção muito maior do que a evidenciada na condição pura, tais características também foram evidenciadas por meio de MO. Esse efeito pode estar correlacionado com a reação do NbC neste processamento, confirmando teoria inicial verificada por meio da MO.

A presença da estrutura martensítica é validada por meio da Figura 5.32, a figura apresenta uma partícula relativamente grande, nela pode ser confirmada também a presença das ripas de martensita carbeto distribuídos ao longo de suas interfaces e contorno de grão, conforme mostra a Figura 5.32.

Figura 5.32 – Microestrutura após sinterização e tratamentos térmicos na condição com adição 3% NbC

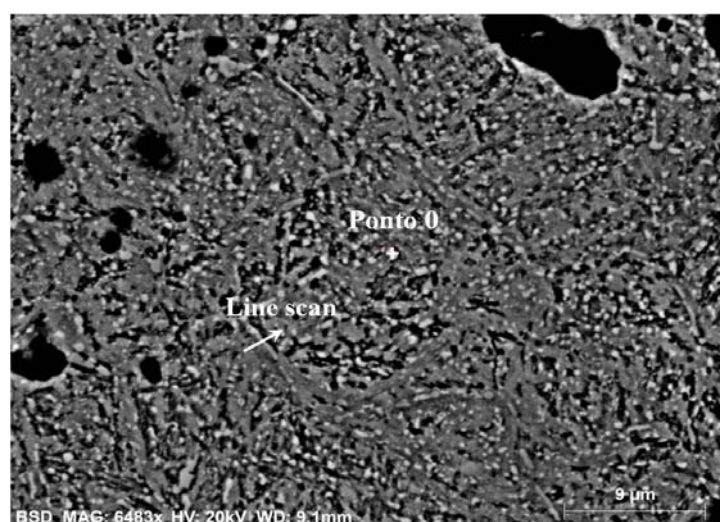


Fonte: Própria autoria

5.11 Energia dispersiva por espectroscopia

A Figura 5.33 mostra as regiões onde foram realizadas as análises de EDS do material na condição pura, esta técnica foi utilizada para verificar por meio da composição a presença dos carbeto típica presentes nas ligas com Cr entre 9 a 12% em peso. Os precipitados mais comuns após revenimento são do tipo MX e $M_{23}C_6$, estes geralmente nucleiam-se nos contornos de grãos com alta densidade de discordâncias (YAN *et al.*, 2013).

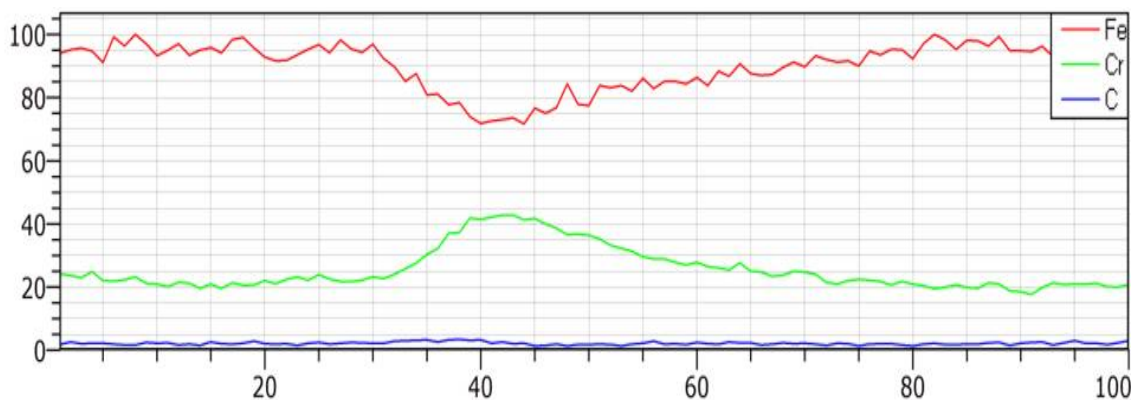
Figura 5.33 – Regiões de análise de EDS na condição pura



Fonte: Própria autoria

O espectro da Figura 5.34 confirma a presença do Fe, Cr e C, indicada pela seta branca onde foi realizada a técnica de *line scan* obtido por meio do EDS. A presença de tais elementos em um composto no contorno de grão sugere que seja um carbeto do tipo $M_{23}C_6$, já que este é composto normalmente por Cr, Fe, Mo, (W) e C (GANDY, 2006).

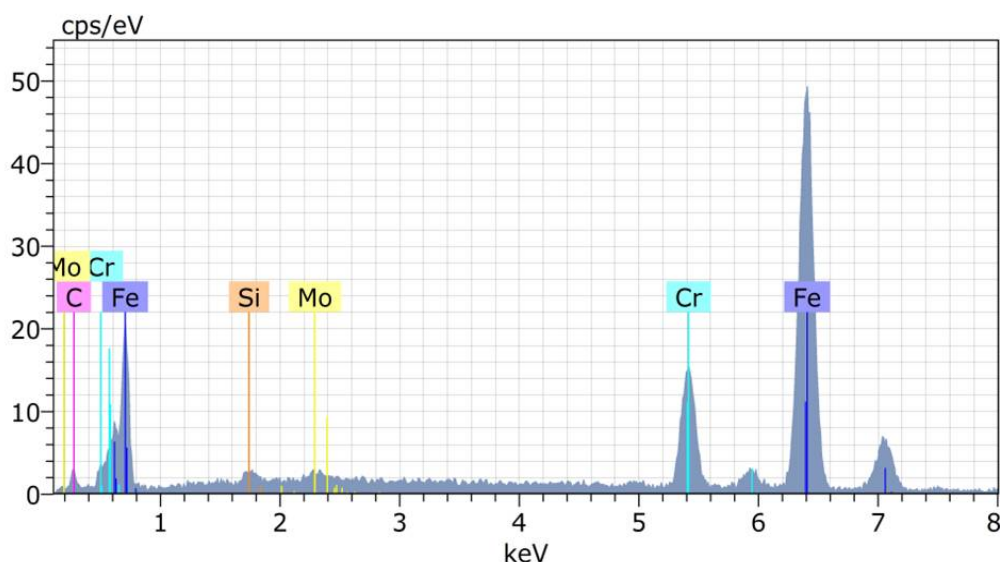
Figura 5.34 – Espectro da técnica de análise de *line scan* obtido por meio do EDS realizado na condição pura



Fonte: Própria autoria

A região definida como Ponto 0, exibida na Figura 5.33 também apresenta as mesmas características mencionadas pelo *line scan*, porém este espectro mostrado na Figura 5.35 é mais detalhado, evidenciando também o Mo, fortalecendo a teoria de que se trate de um carbeto do tipo MC. O Si apresentado é remanescente (resíduo) da limpeza realizada previamente nos jarros de moagem.

Figura 5.35 – Espectro da técnica de análise pontual obtido por meio do EDS realizado na amostra na condição pura (Ponto 0)



Fonte: Própria autoria

A Tabela 5.8 apresenta os resultados encontrados após a análise de EDS pontual no Ponto 0, verificando que o Si possui a menor concentração de todos os elementos encontrados.

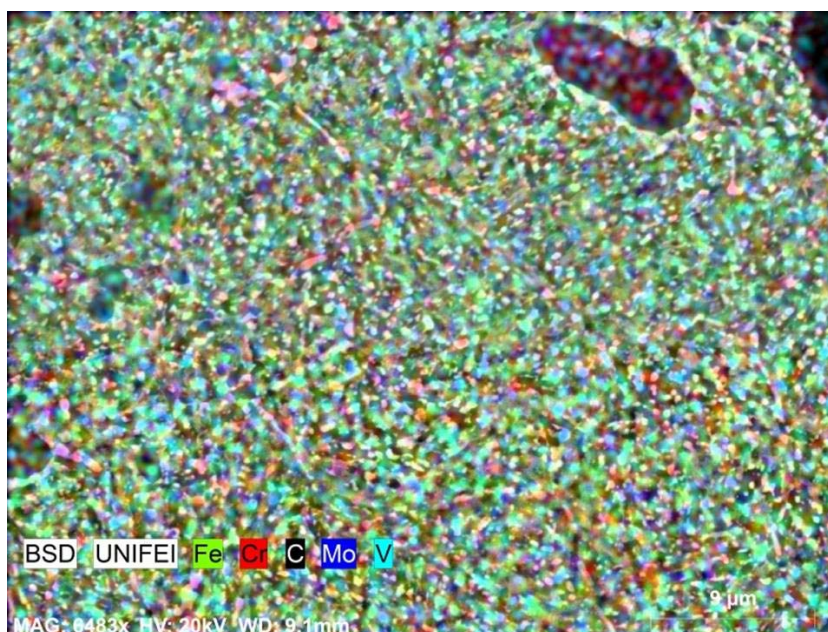
Tabela 5.8 – Resultado espectro da técnica de análise pontual Ponto 0 na condição pura

Elemento	Concentração [%]	
	em peso	atômica
Fe	79,10	70,32
Cr	10,28	9,81
C	4,67	19,31
Mo	0,19	0,30
Si	0,15	0,26
Total	94,38	100

Fonte: Própria autoria

A Figura 5.36 apresenta a distribuição dos elementos químicos típicos do aço após sinterização e posteriores tratamentos térmicos por meio da técnica de análise de mapeamento obtida por meio do EDS, sendo que cada cor é referente ao seu devido elemento.

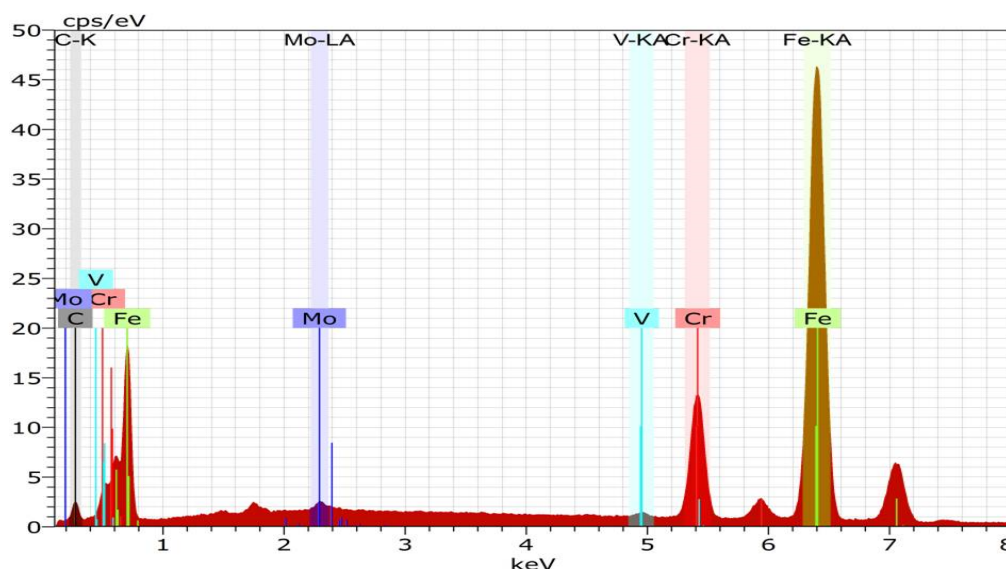
Figura 5.36 – Imagem da técnica de análise de mapeamento obtida por meio do EDS realizado na condição pura



Fonte: Própria autoria

As regiões escuras correspondem às porosidades existentes no local analisado. Já a Figura 5.37 apresenta o espectro da técnica de análise de mapeamento obtida por meio do EDS realizado na condição pura, observa-se que neste espectro existe um pico sem identificação, este é referente ao Si, o mesmo foi desconsiderado nesta análise para facilitar a visualização dos elementos precursores desta liga após todo o processamento sofrido.

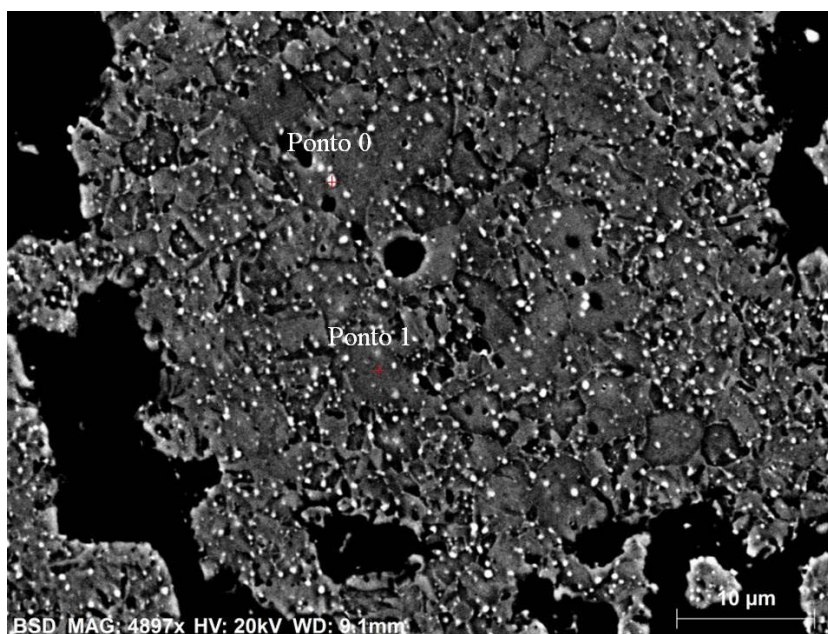
Figura 5.37 – Espectro da técnica de análise de mapeamento obtida por meio do EDS realizado na condição pura



Fonte: Própria autoria

Para a análise do material na condição com adição de 3% NbC também foi utilizado a técnica de análise pontual por meio de EDS, no entanto, foi realizado uma análise pontual em um provável NbC, nomeado como “ponto 0” e uma análise na região da matriz, nomeado como “ponto 1” como mostra a Figura 5.38.

Figura 5.38 – Regiões de análise de EDS na condição com adição de 3% NbC

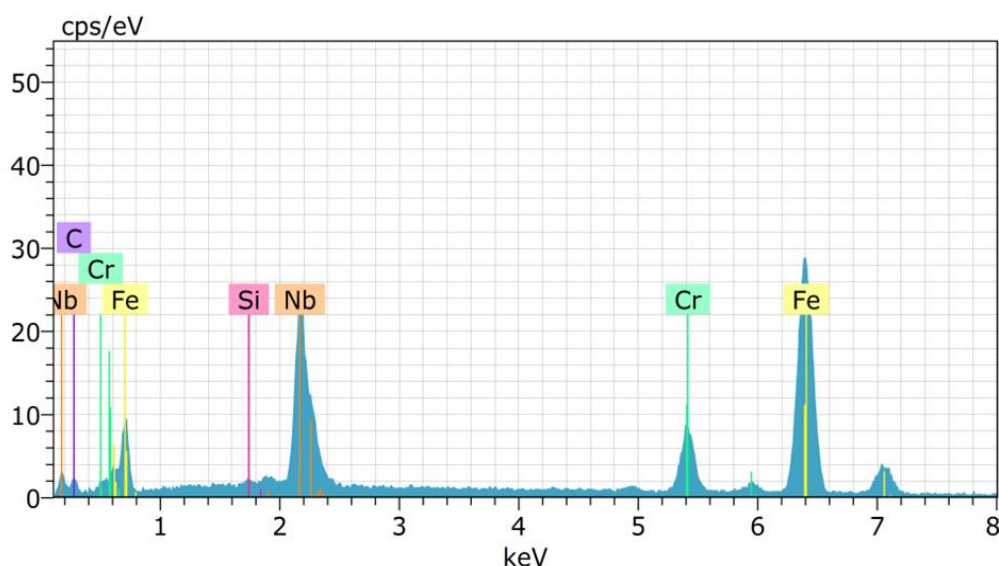


Fonte: Própria autoria

Nota-se por meio da Figura 5.39 que os principais elementos identificados pelo EDS no “ponto 0” correspondem aos elementos precursores do aço X22CrMoV12-1, no entanto, o Fe, o Nb e o Cr são os que possuem maior intensidade, sugerindo se tratar de um carbeto do tipo $M_{23}C_6$, porém a partícula encontra-se fora dos contornos de grãos (região propícia para a

precipitação do carbeto), o que indica ser carbeto do tipo MX, no entanto a concentração de Nb da partícula é mais elevada do que a dos outros elementos, tais características confirmam a presença do NbC adicionado durante a moagem. O Si identificado no espectro trata-se de contaminação mencionada anteriormente.

Figura 5.39 – Espectro da técnica de análise pontual obtido por meio do EDS realizado na amostra na condição com adição de 3% NbC (Ponto 0)



Fonte: Própria autoria

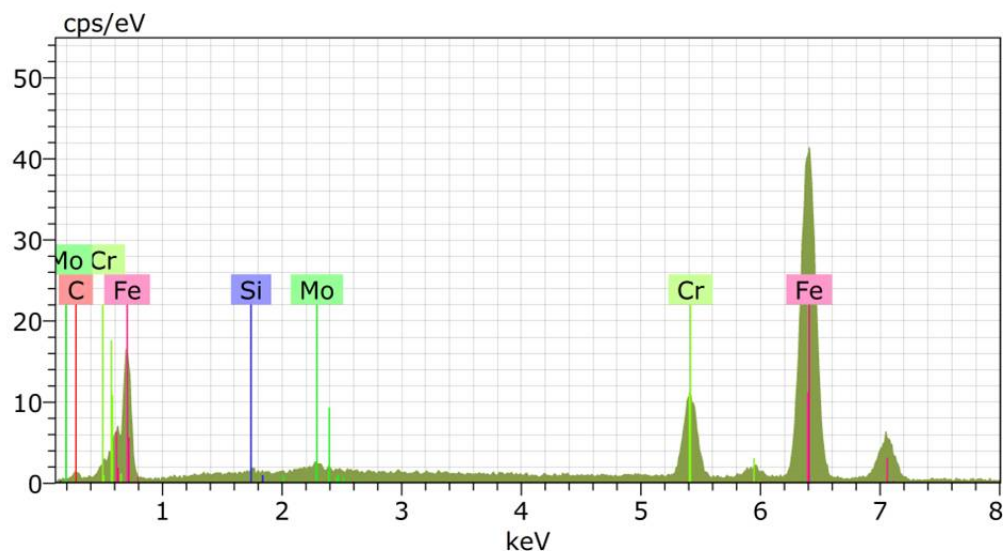
Tabela 5.9 – Resultado espectro da técnica de análise pontual Ponto 0 na condição com adição de 3% NbC

Elemento	Concentração [%]	
	em peso	atômica
Fe	53,00	47,01
Nb	22,00	11,73
Cr	8,24	7,85
C	8,04	33,18
Si	0,13	0,23
Total	91,41	100

Fonte: Própria autoria

A análise do “ponto 1” com o intuito de se confirmar a presença dos elementos químicos precursores da liga. O espectro da Figura 5.40 confirma a presença dos principais elementos da liga, já a Tabela 5.10 apresenta os resultados obtidos pelo espectro da Figura 5.40.

Figura 5.40 – Espectro da técnica de análise pontual obtido por meio do EDS realizado na amostra na condição com adição de 3% NbC (Ponto 1)



Fonte: Própria autoria

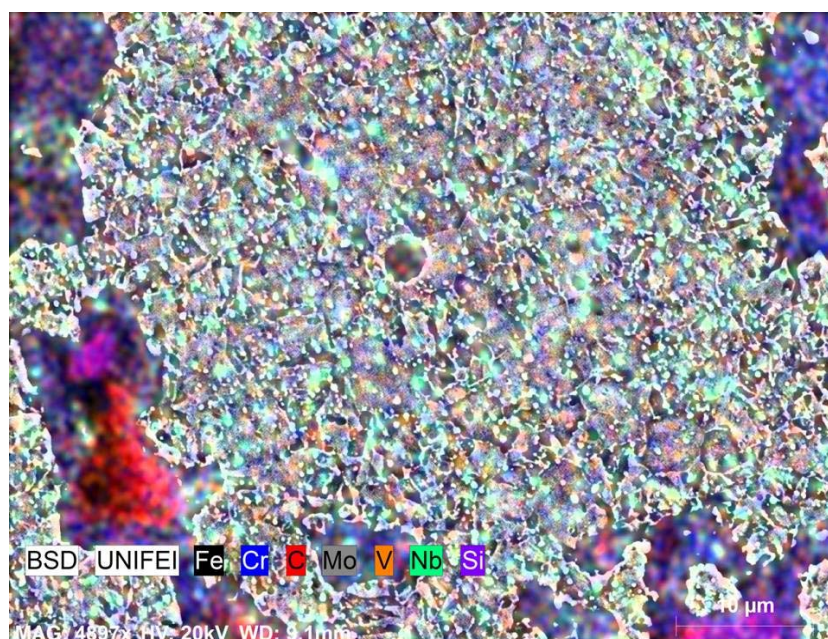
Tabela 5.10 – Resultado espectro da técnica de análise pontual Ponto 1 na condição com adição de 3% NbC

Elemento	Concentração [%]	
	em peso	atômica
Fe	77,17	73,24
Cr	10,06	10,25
C	3,60	15,88
Mo	0,84	0,47
Si	0,08	0,15
Total	91,75	100

Fonte: Própria autoria

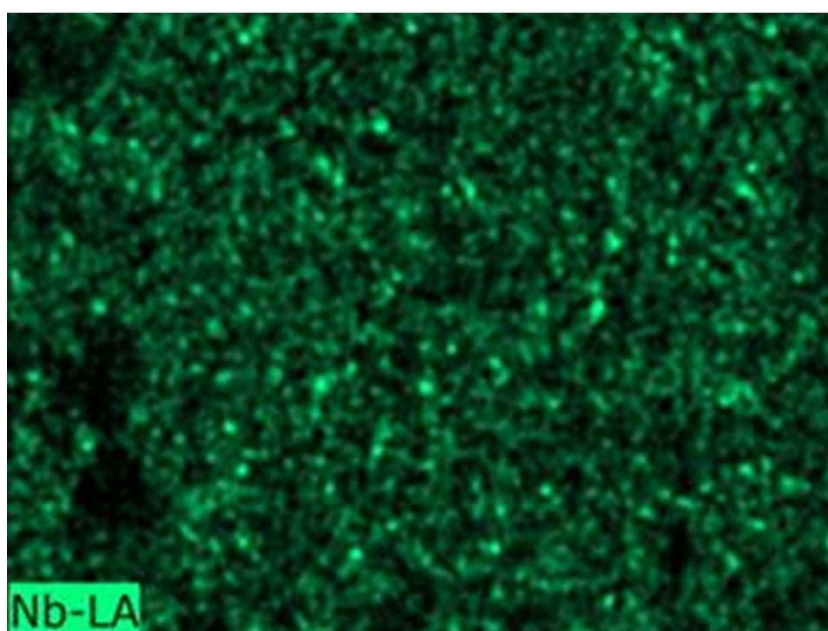
A Figura 5.41 faz a verificação da distribuição dos elementos químicos típicos do aço, também por meio da técnica de análise de mapeamento obtida por meio do EDS, porém com a intenção de confirmar distribuição do Nb e averiguar se ocorreu alguma aglomeração devido à adição do NbC na liga percussora durante a MAE, a análise foi realizada após sinterização e posteriores tratamentos térmicos na condição com adição de 3% NbC.

Figura 5.41 – Mapeamento obtido por meio do EDS realizado na condição com adição de 3% NbC



Fonte: Própria autoria

Figura 5.42 – Mapeamento obtido por meio do EDS realizado na condição com adição de 3% NbC para confirmação da distribuição do Nb



Fonte: Própria autoria

Nota-se pela Figura 5.42 que a distribuição do NbC encontra-se adequada e a figura mostra alguns pontos verdes que possuem maior intensidade, sugerindo a presença do NbC.

5.12 Perda de massa por oxidação

O ensaio de perda de massa por oxidação foi realizado com o intuito de se observar o comportamento dos materiais após MAE, sinterização e posteriores tratamentos térmicos após

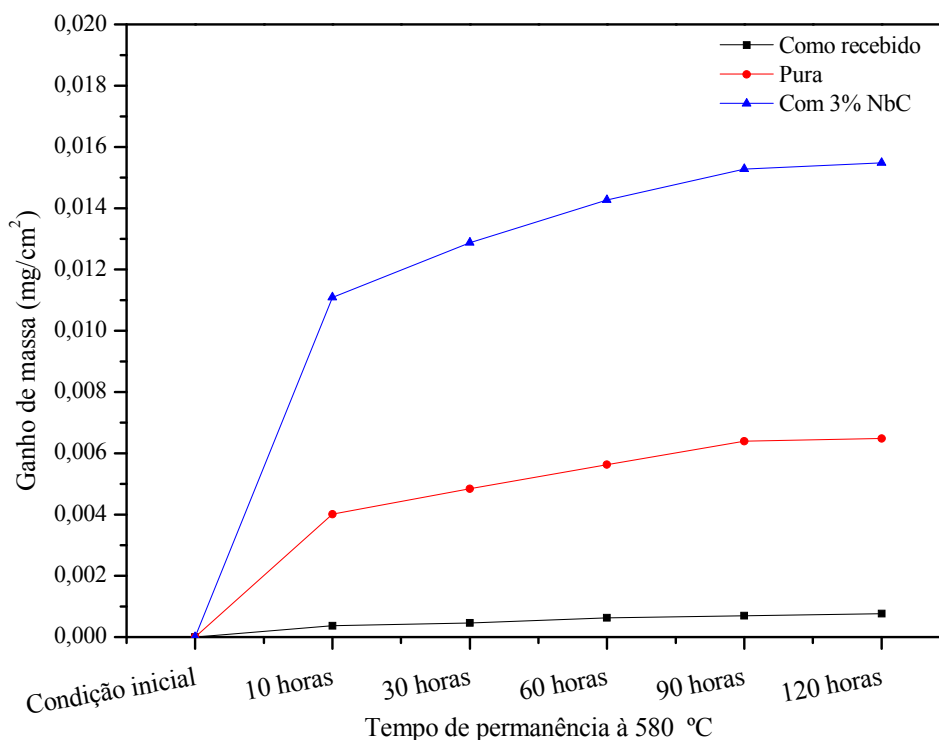
vários ciclos térmicos e correlacionar os resultados com o comportamento do material no estado como recebido sob as mesmas condições.

O gradiente de oxidação foi avaliado de acordo com o aumento de massa por unidade de área superficial, representada pela relação $\Delta M/A$, onde: ΔM é a variação da massa (mg) e A é a área (cm^2) total da amostra, medido em função da alteração de massa, (AL-HATAB *et al.*, 2011).

Os resultados do teste de oxidação são mostrados na Figura 5.43 na qual pode se observar que a amostra da condição “como recebida”, não alcançou ganho de massa significativo mantendo um aumento de massa por unidade de área superficial de aproximadamente $0,0008 \text{ mg/cm}^2$, o que possivelmente está relacionado com as características superficiais inibindo a formação da camada de óxido.

Já a amostra da condição com adição de 3% NbC tem uma (o que possivelmente pode ser em consequência do tamanho dos poros presentes) de ganho de massa por unidade de área superficial de aproximadamente 2,4 vezes maior do que a condição pura, ou seja, a condição pura perdeu quase $0,0065 \text{ mg/cm}^2$, que permaneceu intermediária à condição “como recebida” e a condição com adição de 3% NbC, sugerindo que este ganho está relacionado com a má difusão durante a sinterização, tal fato favoreceu a maior oxidação nestas regiões pouco difundidas resultando no aumento de massa.

Figura 5.43 – Ganho de massa por oxidação



Fonte: Própria autoria

De acordo com Al-Hatab *et al.* (2011) estes são resultados da formação e crescimento rápidos de uma fina camada de óxido protetivo que durante a fase inicial de oxidação inibe a difusão de íons de oxigênio na carepa formada.

6 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos após a caracterização de cada etapa do processamento, após a prensagem, sinterização e posteriores tratamentos térmicos foi possível observar que o reaproveitamento da liga X22CrMoV12-1 via metalurgia do pó utilizando moagem de alta energia é viável, uma vez que os resultados mostraram-se significativos para aplicações menos severas do que a liga obtida pelo método de fusão convencional é submetida.

A condição pura apresentou-se mais satisfatória do que a condição com adição de 3% NbC em consequência dos resultados das propriedades mecânicas inferiores apresentadas, nos quais destacam-se a baixa densificação, dureza aparente e perda de massa por oxidação.

A presença do NbC teve pouca influência na redução dos tamanhos das partículas durante a moagem e compactação, porém, foi marcante no processo difusional, afetando notavelmente suas características.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para se alcançar as melhores características possíveis após o reaproveitamento da liga X22CrMoV12-1 é necessário: o ajuste dos parâmetros utilizados no estudo deste processamento, testes com outras técnicas de prensagem, como exemplo, a prensagem isostática, a análise da influência de diferentes tipos de carbetos na microestrutura e nas propriedades mecânicas, o comportamento da microestrutura e da corrosão interna após a oxidação térmica, bem como a avaliação de outros parâmetros de resistência mecânica (resistência à compressão, à tração, ao desgaste, entre outros).

Todas estas sugestões têm como finalidade tornar o reaproveitamento de resíduos de usinagem mais atrativos e menos onerosos via metalurgia do pó utilizando moagem de alta energia.

8 REFERÊNCIAS

- ABENOJAR, J. *et al.* Atmosphere influence in sintering process of stainless steels matrix composites reinforced with hard particles. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 69–79, 2003.
- ALBARO, J. L. A. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial, Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 3, p. 23–28, 2000a.
- ALBARO, J. L. A. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte II: A Compactação. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 6, p. 14–20, 2000b.
- ALBARO, J. L. A. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial, Parte V: Descrição da Etapa de Prensagem. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 3, p. 26–32, 2001.
- AL-HATAB, K. A. *et al.* Cyclic oxidation behavior of in 718 superalloy in air at high temperatures. **Oxidation of Metals**, v. 75, n. 3-4, p. 209–228, 2011.
- ANGELO, P. C.; SUBRAMANIAM, R. **Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications**. 1. ed. Nova Delhi: Prentice-Hall of India Pvt. Ltd, 2008.
- ANTONIOLI, S. **Produção mundial de aço bate recorde em 2013 impulsionada por China**. Disponível em: <<http://br.reuters.com/article/topNews/idBRSPEA0S3LD20140123>>. Acesso em: 3 ago. 2016.
- ARYANPOUR, G.; FARZANEH, M. Application of a piston equation to describe die compaction of powders. **Powder Technology**, v. 277, p. 120–125, 2015.
- ASKELAND, D. R.; PHULE, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. 1. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
- ASM. **ASM Handbook, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys**. 10. ed. [s.l.] ASM International, 1990. v. 1
- ASM. **ASM Handbook, Powder Metal Technologies and Applications**. 10. ed. [s.l.] ASM International, 1998. v. 7
- ASM. **ASM Handbook, Metallography And Microstructures**. 10. ed. [s.l.] ASM International, 2004. v. 9
- ASTM. **Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle**. B962 – 15 ed. [s.l.] ASTM international, 2015. v. 02.05
- ASTM. **Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic**. E92.–16. ed. [s.l.] ASTM international, 2016. v. 82
- AZADIAN, S.; WEI, L.-Y.; WARREN, R. Delta phase precipitation in Inconel 718.

Materials Characterization, v. 53, n. 1, p. 7–16, 2004.

BAKIC, G. *et al.* Material Characterization of the Main Steam Gate Valve Made of X20CrMoV 12.1 Steel after Long Term Service. **Procedia Materials Science**, v. 3, p. 1512–1517, 2014.

BALOGH, Z.; SCHMITZ, G. **Physical Metallurgy**. 5. ed. [s.l.] Elsevier, 2014.

BARSOUM, M.; BARSOUM, M. . **Fundamentals of Ceramics**. 1. ed. [s.l.] CRC Press, 2002.

BECKER, J. E. Attrition mill fine grinding of advanced ceramic powders. **INTERCERAM Interceram**, v. 36, p. 55, 1987.

BELAN, J. Influence of cooling rate on γ' morphology in cast Ni – base superalloy. **ARCHIVES OF FOUNDRY ENGINEERING**, v. 9, n. 2/2009, p. 101–104, 2009.

BLAIR, R. G. *et al.* The scalability in the mechanochemical syntheses of edge functionalized graphene materials and biomass-derived chemicals. **Faraday Discuss.**, v. 170, p. 223–233, 2014.

BOCANEGRA-BERNAL, M. H. Hot isostatic pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 21, p. 6399–6420, 2004.

BOWMAN, R. Superalloys: A Primer and History. **9th International Symposium on Superalloys**, v. 3, p. 6, 2000.

BRAMFITT, B. L.; BENSCOTER, A. O. **Metallographer's Guide: Practice and Procedures for Irons and Steels**. [s.l.] ASM International, 2001.

BRISTOT, V. M.; BRISTOT, V. M.; GRUBER, V. Estudo para utilização de prensagem uniaxial de ação simples para compactação de corpos moedores utilizada na indústria de placas de revestimentos cerâmicos. **Revista Iberoamericana de Ingeniería Mecánica**, v. 18, p. 47–55, 2014.

BRITO, F. I. G.; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. **Holos**, v. 3, p. 204–211, 2007.

CALKA, A.; RADLINSKI, A. . Universal high performance ball-milling device and its application for mechanical alloying. **Materials Science and Engineering: A**, v. 134, p. 1350–1353, 1991.

CANAKCI, A.; VAROL, T.; OZSAHIN, S. Analysis of the effect of a new process control agent technique on the mechanical milling process using a neural network model: Measurement and modeling. **Measurement**, v. 46, n. 6, p. 1818–1827, 2013.

CHOUDHURY, I. .; EL-BARADIE, M. . Machinability of nickel-base super alloys: a general review. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 77, n. 1-3, p. 278–284, 1998.

COLPAERT, H. **Metalurgia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4. ed. São Paulo: Blucher,

2008.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction: Pearson New International Edition**. 3. ed. [s.l.] Pearson, 2013.

DECKER, R. F. The evolution of wrought age-hardenable superalloys. **Jom**, v. 58, n. 9, p. 32–36, 2006.

DIN 10027-1. **EN 10027-1: 2005 Designation systems for steels - Part 1: Steel names**. [s.l.: s.n.].

DIN 10269. **Steels and nickel alloys for fasteners with specified elevated and/or low temperature properties**. DIN 10269 ed. [s.l.] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2014.

DIN 17175. **Seamless steel tubes for elevated temperatures**. DIN 17175 ed. [s.l.] Deutsches Institut Für Normung, 1979.

DIN 17240. **Heat resisting and highly heat resisting materials for bolts and nuts**. DIN 17240 ed. [s.l.] Deutsches Institut Für Normung, 1976.

DIONNE, B. G. *et al.* An approach to carbon control of sintering furnace atmosphere: theory and practice. **Metal Powder Report**, v. 70, n. 5, p. 247–252, 2015.

DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J. **Superalloys: A Technical Guide, 2nd Edition**. 2. ed. [s.l.] ASM International, 2002.

DU, J. H. *et al.* High-temperature structure stability and mechanical properties of novel 718 superalloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 452-453, p. 584–591, 2007.

EGGELER, G. The effect of long-term creep on particle coarsening in tempered martensite ferritic steels. **Acta Metallurgica**, v. 37, n. 12, p. 3225–3234, 1989.

EL-ESKANDARANY, M. S. *et al.* Effect of ball-to-powder weight ratio on the amorphization reaction of Al50Ta50 by ball milling. **Journal of the Less Common Metals**, v. 169, n. 2, p. 235–244, 1991.

ELIAZ, N.; SHEMESH, G.; LATANISION, R. M. Hot corrosion in gas turbine components. **Engineering Failure Analysis**, v. 9, n. 1, p. 31–43, 2002.

ELSHENNAWY, A. K.; WEHEBA, G. S. **Manufacturing Processes & Materials, 5th Edition**. 5. ed. Dearborn, Michigan: Society of Manufacturing Engineers, 2015.

ENNIS, P. J.; CZYRSKA-FILEMONOWICZ, A. Recent Advances in Creep Resistant Steels for Power Plant Applications. **Ommi**, v. 1, n. 1, p. 1–28, 2003.

FERRANTE, M. **Seleção de materiais**. 3. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2013.

FORSMO, S. P. E. *et al.* Mechanisms in oxidation and sintering of magnetite iron ore green pellets. **Powder Technology**, v. 183, n. 2, p. 247–259, 2008.

FREIRE, M. N. *et al.* **Comportamento de compactação de mix argila/resíduo de pó de pedras**. [s.l.: s.n.]. v. 50

GANDY, D. **X20 CrMoV12-1 Steel Handbook**. [s.l.] Electric Power Research Institute, 2006.

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice** -. 1. ed. New York: Wiley-Interscience, 1996.

GESSINGER, G. H. **Powder Metallurgy of Superalloys**. [s.l.] Elsevier, 1984.

GEYSERMANS, P.; GORSE, D.; PONTIKIS, V. Molecular dynamics study of the solid-liquid interface. **Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 15, p. 6382–6389, 2000.

GILMAN, P. S.; BENJAMIN, J. S. Mechanical Alloying. **Annual Review of Materials Science**, v. 13, p. 279–300, 1983.

GOMES, U. U. **Tecnologia dos pós: Fundamentos e aplicações**. 1. ed. [s.l.] UFRN, 1993.

GORRASI, G.; SORRENTINO, A. Mechanical milling as a technology to produce structural and functional bio-nanocomposites. **Green Chem.**, v. 17, n. 5, p. 2610–2625, 2015.

GUO, X.-Z.; YANG, H. Investigation of compaction and sintering behavior of SiC powder after ultra-fine treatment. **Journal of Zhejiang University. Science**, v. 5, n. 8, p. 950–5, 2004.

HE, W. *et al.* Numerical simulation of cold isostatic pressed alumina parts produced by selective laser sintering and part shape optimization. **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 9683–9690, 2013.

HENDERSON, R. J. *et al.* Bag design in isostatic pressing. **Materials and Design**, v. 21, p. 4, 2000.

HEWITT, S. A.; LAOUI, T.; KIBBLE, K. K. Effect of milling temperature on the synthesis and consolidation of nanocomposite WC–10Co powders. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 27, n. 1, p. 66–73, 2009.

HÖGANÄS. Production of Sintered Components. **Höganäs Handbook for Sintered Components**, 2013.

HONG, L. B.; BANSAL, C.; FULTZ, B. Steady state grain size and thermal stability of nanophase Ni₃Fe and Fe₃X (X = Si, Zn, Sn) synthesized by ball milling at elevated temperatures. **Nanostructured Materials**, v. 4, n. 8, p. 949–956, 1994.

HOSSEINI-GOURAJOUBI, F. *et al.* Effect of process control agents on synthesizing nano-structured 2Mg–9Ni–Y catalyst by mechanical milling and its catalytic effect on desorption capacity of MgH₂. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 2, p. 448–453, 2015.

HU, Z. F. *et al.* Damage and residual life assessment of bends for X20CrMoV12.1 main steam pipe after long-term service. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, v. 8, p. 47,

2008.

ISO 4498. **Sintered metal materials, excluding hardmetals-Determination of apparent hardness and microhardness.** 4498:2005. ed. [s.l.] International Organization for Standardization, 2005.

KENNEDY, R. *et al.* Superalloys made by conventional vacuum melting and a novel spray forming process. **Vacuum**, v. 47, n. 6-8, p. 819–824, 1996.

KLEIN, L. *et al.* Effect of B and Cr on the high temperature oxidation behaviour of novel γ/γ' -strengthened Co-base superalloys. **Corrosion Science**, v. 53, n. 9, p. 2713–2720, set. 2011.

KOCH, C. C. Intermetallic matrix composites prepared by mechanical alloying - a review. **Materials Science and Engineering: A**, v. A244, p. 10, 1998.

KUO, C.-M. *et al.* Aging effects on the microstructure and creep behavior of Inconel 718 superalloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 510-511, p. 289–294, 2009.

KURGAN, N. Effects of sintering atmosphere on microstructure and mechanical property of sintered powder metallurgy 316L stainless steel. **Materials and Design**, v. 52, p. 995–998, 2013.

LENEL, F. V. **Powder Metallurgy: Principles and Applications.** 1. ed. Princeton: Metal Powder Industry, 1980.

LI, S.; PING, L. Low-Cycle Fatigue Behavior of a Nickel Base Single Crystal Superalloy at High Temperature. **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 44, n. 2, p. 288–292, 2015.

LIU, X. J. *et al.* The effect of process control agents and ball to powder ratios on the electrochemical characteristics of mechanically alloyed SnS₂ anode materials. **Powder Technology**, v. 259, p. 117–124, 2014.

LOTHONGKUM, G. *et al.* Effect of nitrogen on corrosion behavior of 28Cr-7Ni duplex and microduplex stainless steels in air-saturated 3.5 wt% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 48, n. 1, p. 137–153, 2006.

LU, L.; LAI, M. O.; ZHANG, S. Diffusion in mechanical alloying. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 67, p. 100–104, 1997.

MACHADO, Á. R. *et al.* **Teoria da Usinagem dos Materiais.** 3. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2015.

MADAVALI, B. *et al.* Effects of atmosphere and milling time on the coarsening of copper powders during mechanical milling. **Powder Technology**, v. 256, p. 251–256, 2014.

MADELEINE, D. C. **The Microstructure of Superalloys.** Amsterdam: CRC Press, 1997.

MAHESH, R. A.; JAYAGANTHAN, R.; PRAKASH, S. A study on hot corrosion behaviour of Ni-5Al coatings on Ni- and Fe-based superalloys in an aggressive environment at 900 °C.

Journal of Alloys and Compounds, v. 460, p. 220–231, 2008.

MEHRER, H. **Diffusion in Solids Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes**. 1. ed. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.

MINATTI, J. L.; FURLAN, G. M. C.; RODRIGUES, J. D. Obtenção e caracterização de pós de Ti-13Nb-13Zr por moagem de alta energia para aplicações biomédicas. **VI Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico**, p. 324–332, 2012.

MIO, H. *et al.* Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling. **Materials Science and Engineering A**, v. 332, n. 1-2, p. 75–80, 2002.

MIR, H. EL *et al.* Thermal behaviour of the consumable electrode in the vacuum arc remelting process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, n. 3, p. 564–572, 2010.

MITCHELL, A. Solidification in remelting processes. **Materials Science and Engineering A**, v. 413-414, n. August, p. 10–18, 2005.

MITCHELL, R. J. *et al.* Development of γ' morphology in p/m rotor disc alloys during heat treatment. **Superalloys 2004**, p. 9, 2004.

MOLISANI, A. L.; YOSHIMURA, H. N.; GOLDENSTEIN, H. Sinterização de Cerâmicas Técnicas no Estado Sólido e Assistida por Fase Líquida Sinterização de Cerâmicas Técnicas no Estado Sólido e. **Researchgate**, v. 1, n. February, p. 21, 2006.

MORALES, E. V. **Alloy Steel - Properties and Use**. Rijeka, Cr ed. [s.l.] InTech, 2011.

MOUMENI, H. *et al.* Hyperfine interactions and structural features of Fe-44Co-6Mo (wt.%) nanostructured powders. **Materials Chemistry and Physics**, v. 138, p. 209–214, 2013.

NALAWADE, S. A. *et al.* Precipitation of γ' phase in δ -precipitated Alloy 718 during deformation at elevated temperatures. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 12, p. 2906–2909, 2010.

NIANG, A.; VIGUIER, B.; LACAZE, J. Some features of anisothermal solid-state transformations in alloy 718. **Materials Characterization**, v. 61, n. 5, p. 525–534, 2010.

OGUMA, H. *et al.* Development of Advanced Materials and Manufacturing Technologies for High-efficiency Gas Turbines. **Mitsubishi Heavy Industries Technical Review**, v. 52, n. 4, p. 5–14, 2015.

OTUBO, J. *et al.* The effects of vacuum induction melting and electron beam melting techniques on the purity of NiTi shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 438-440, n. SPEC. ISS., p. 679–682, 2006.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia microestrutura e propriedades**. 1. ed. Curitiba:

Hemus S.A., 2000.

PANAIT, C. G. *et al.* Evolution of dislocation density, size of subgrains and MX-type precipitates in a P91 steel during creep and during thermal ageing at 600°C for more than 100,000h. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 16-17, p. 4062–4069, 2010.

PANONI, F. D. Aços estruturais. 2002.

PETERSMEIER, T. *et al.* Cyclic fatigue loading and characterization of dislocation evolution in the ferritic steel X22CrMoV121. **International Journal of Fatigue**, v. 20, n. 3, p. 251–255, 1998.

PHANIRAJ, M. P. *et al.* Cyclic oxidation of yttria dispersed austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, v. 52, n. 10, p. 3573–3576, 2010.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2. ed. New York: CRC Press, 2003.

REED, R. C. **The Superalloys: Fundamentals and Applications**. 1. ed. New York: Cambridge University Press, 2006.

REED, R. C. **The Superalloys: Fundamentals and Applications**. 1. ed. [s.l.] Cambridge University Press, 2015. v. 1

ROSENKRANZ, S.; BREITUNG-FAES, S.; KWADE, A. Experimental investigations and modelling of the ball motion in planetary ball mills. **Powder Technology**, v. 212, n. 1, p. 224–230, 2011.

SAFIKHANI, A. *et al.* High temperature cyclic oxidation behavior of ferritic stainless steel with addition of alloying elements Nb and Ti for use in SOFCs interconnect. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1–8, 2016.

SALILI, S. M. *et al.* Effect of ball size and ball to powder ratio variation on crystallite size and formation of nanocrystalline materials in planetary ball mill. **AIP Conference Proceedings-American Institute of Physics**, v. 127, p. 127–130, 2011.

SANDIM, H. R. Z. *et al.* Estudo da recristalização da superliga PM 1000. p. 22–32, 2006.

SANG-HA HWANG, YOUNG-BIN PARK, K. H. Y. AND D. S. B. Smart Materials and Structures Based on Carbon Nanotube Composites. **Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications**, 2011.

SATO, A.; CHIU, Y.-L.; REED, R. C. Oxidation of nickel-based single-crystal superalloys for industrial gas turbine applications. **Acta Materialia**, v. 59, n. 1, p. 225–240, jan. 2011.

SELCUK, C. **Advances in Powder Metallurgy**. [s.l.] Elsevier, 2013.

SHACKELFORD, J. **Ciência dos Materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson, 2008.

SHRESTHA, T. *et al.* Creep rupture behavior of Grade 91 steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 565, p. 382–391, 2013.

SILVA, A. L. V. DA C.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. [s.l.] Eletrometal: Metais Especiais, 1988.

SIMS, C. T.; STOLOFF, N. S.; HAGEL, W. C. **Superalloys II: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power**. 2. ed. [s.l.: s.n.].

SKOBIR, D. A.; GODEC, M.; MARKOLI, B. Characterization of the carbides in the steel X20CrMoV12.1 used in thermal power plants. **Surface and Interface Analysis**, v. 40, p. 513–517, 2008.

SLAMA, C.; ABDELLAOUI, M. Structural characterization of the aged Inconel 718. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 306, n. 1-2, p. 277–284, jun. 2000.

SLAMA, C.; ABDELLAOUI, M. Microstructure characterization of nanocrystalline (Ti_{0.9}W_{0.1}) C prepared by mechanical alloying. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 54, p. 270–278, 2016.

SMITH, G. D.; PATEL, S. J. The Role of Niobium in Wrought Precipitation-Hardened Nickel-Base Alloys. **Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives (2005)**, p. 135–154, 2005.

STEINIKE, U.; TKÁČOVÁ, K. Mechanochemistry of Solids—Real Structure and Reactivity. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 8, n. 3-4, p. 197–203, 2000.

SUGAHARA, T. *et al.* Estudo do comportamento em fluência da superliga Inconel 718. **ENCITA**, 2009.

SUK-JOONG L.KANG. Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure. **Elsevier Butterworth-Heinemann Linacre House**, n. ISBN 978-0-7506-6385-4., p. pp. 9–18, 2005.

SUN, X. *et al.* Diffusion mechanisms at the Pb solid–liquid interface: Atomic level point of view. **Chemical Physics Letters**, v. 634, p. 108–112, 2015.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1-2, p. 1 – 184, 2001.

SUSTARSIC, B. *et al.* Microstructural investigation of NbC-doped vacuum-sintered tool-steel-based composites. **User Modeling and User-Adapted Interaction**, v. 71, n. 1-2 SPEC., p. 77–82, 2003.

TAVARES, L. M. M. Processamento de recursos minerais I - Uma introdução aos aspectos teóricos e práticos da preparação de matérias-primas minerais. 2005.

TELU, S. *et al.* Microstructure and cyclic oxidation behavior of W-Cr alloys prepared by sintering of mechanically alloyed nanocrystalline powders. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 36, p. 191–203, 2013.

THOMSON, R. C.; BHADSHIA, H. K. D. H. **Carbide precipitation in 12Cr1MoV power plant steel**. [s.l.] Springer-Verlag, 1992. v. 23

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **An Introduction to Powder Metallurgy**. 1. ed. [s.l: s.n.].

TORIKAI, D. *et al.* Relação entre variáveis de processo e as curvas de compactação e microestruturas obtidas. **Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2011.

TORRES, C. S.; SCHAEFFER, L. Sinterização do compósito metal duro WC-Co. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, p. 58–63, 2009.

TORRES, C. S.; SHAEFFER, L. Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do compósito WC-Ni. **Revista Materia**, v. 15, p. 88–95, 2010.

TSAI, Y.-L. *et al.* Effects of alloy elements on microstructure and creep properties of fine-grained nickel-based superalloys at moderate temperatures. **Materials Science and Engineering: A**, v. 571, p. 155–160, jun. 2013.

TSAI, Y.-L. *et al.* Effects of Zr addition on the microstructure and mechanical behavior of a fine-grained nickel-based superalloy at elevated temperatures. **Materials Science and Engineering: A**, v. 607, p. 294–301, jun. 2014.

TSUTSUI, T. **Recent tecnology of powder metallurgy and aplications**. [s.l: s.n.].

UPADHYAYA, G. S. **Powder Metallurgy Technology**. [s.l.] Cambridge Int Science Publishing, 1997.

VERHOEVEN, J. D. **Steel Metallurgy for the Non-Metallurgist**. 1. ed. Ohio, United States: ASM International, 2007.

WANG, Q.; LI, B. Numerical investigation on the effect of fill ratio on macrosegregation in electros slag remelting ingot. **Applied Thermal Engineering**, v. 91, p. 116–125, 2015.

WONG-ÁNGEL, W. D. *et al.* Effect of copper on the mechanical properties of alloys formed by powder metallurgy. **Materials & Design**, v. 58, p. 12–18, jun. 2014.

YAN, H.-Y. *et al.* Alloying and the micromechanics of Co–Al–W–X quaternary alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 613, p. 201–208, set. 2014.

YAN, W. *et al.* Microstructural stability of 9-12%Cr ferrite/martensite heat-resistant steels. **Frontiers of Materials Science**, v. 7, n. 1, p. 1–27, 2013.

YANG, Y. *et al.* Mechanical alloying , " ne structure and thermal decomposition of nanocrystalline FCC-Fe Cu. **Science And Technology**, v. 293, 2001.

YELLISHETTY, M. *et al.* Environmental life-cycle comparisons of steel production and recycling: sustainability issues, problems and prospects. **Environmental Science & Policy**, v. 14, n. 6, p. 650–663, out. 2011.

YOUNG, J. **High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals**. [s.l.] Elsevier, 2008. v. 1

ZHANG, C. *et al.* Influence of hot isostatic pressing on fatigue performance of K403 nickel-based superalloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 655, p. 114–123, 2016.

ZHENG-FEI, H.; ZHEN-GUO, Y. Identification of the precipitates by TEM and EDS in X20CrMoV12. 1 after long-term service at elevated temperature. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 12, n. 1, p. 106–111, 2003.

ZHOU, R. *et al.* Numerical simulation of residual stress field in green power metallurgy compacts by modified Drucker-Prager Cap model. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, n. 8, p. 2374–2382, 2013.