

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

**Produção de Pó do Aço AISI 52100 Com e Sem Adição de
Carbetos de Titânio e Nióbio Utilizando Moagem de Alta
Energia**

Wellington Silvio Diogo

ITAJUBÁ, Dezembro de 2013

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

Wellington Silvio Diogo

**Produção de Pó do Aço AISI 52100 Com e Sem Adição de
Carbetos de Titânio e Nióbio Utilizando Moagem de Alta
Energia**

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

Área de concentração: Materiais Metálicos

Orientador: Prof. Dr. Gilbert Silva

Itajubá-MG

2013

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

Wellington Silvio Diogo

**Produção de Pó do Aço AISI 52100 Com e Sem Adição de
Carbetos de Titânio e Nióbio Utilizando Moagem de Alta
Energia**

**Dissertação Submetida à Aprovação da Banca
Examinadora em 14 de Dezembro de 2013**

Banca Examinadora:

Prof: Dr.Gilbert Silva

Prof: Dr. Glauco José Rodrigues de Azevedo

Prof:Dra. Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo

Prof:Dr. Marcelo Alexandre Tirelli

Itajubá, 2013

Publicações geradas durante o desenvolvimento desta dissertação

DIOGO.W. S. 1; Rayana F. R. L; Dalton G. B. de S; K.R. CARDOSO² ;G.SILVA¹; **RECICLAGEM DO AÇO AISI 52100**; 20° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais; Universidade Federal de Itajubá; 04 a 08 de Novembro de 2012, Joinville, SC, Brasil p. 9329-9336.

DIOGO.W. S, G.SILVA¹; **DESENVOLVIMENTO DE NOVAS TECNOLOGIAS PARA A PRODUÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS METÁLICOS**; XVI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, XII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação e VI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica Júnior; Universidade do Vale do Paraíba, nos dias 25 e 26 de outubro de 2012.

DIOGO.W. S.1; Dalton G. B. de S.1; Rayana F. R. L.1; Mírian de L. N. M. M.1,d, Kátia R. C.2,e and Gilbert S.1, **Recycling of Steel AISI 52100 Gotten by the Route of Powder Metallurgy**;Materials Science Forum; Universidade Federal de Itajubá; aceito para publicação em 2014,

DIOGO.W. S.1; Dalton G. B. de S.1; Rayana F. R. L.1; **Obtaining bearing steel with addition of alumina particles though powder metallurgy route**, foi apresentado no XII Encontro da SBPMat; Universidade Federal de Itajubá; Campos do Jordão/2013.

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha filha Isis e a minha esposa Denise, companheira de todos os momentos e maior incentivadora deste trabalho!

Que Deus abençoe nossa família sempre, nos mostrando a verdade, a sinceridade, fazendo que nossos desafios sejam vencidos com dedicação, honestidade, para que sejamos lembrados como exemplo.

Amo Vocês.

Agradecimentos

A Deus, por todas as oportunidades concedidas, dom da vida e a crescente fé que me fortalece para vencer os desafios.

Ao meu orientador Prof. Dr. Gilbert Silva, que soube me conduzir, incentivar e fazer crítica para que este trabalho fosse concluído. Me ensinando também, com toda a sua simplicidade de homem grandioso, que a vida só é construída com a união, bondade e fraternidade. Muito obrigado Professor.

Ao meu Pai Gabriel Diogo e minha Mãe Terezinha de Jesus da Silva, por serem exemplos de vida. Me ensinando a nunca desistir, me mostrando que a honestidade, amizade e comprometimento são pilares que um homem deve seguir.

Aos professores Marco Aurélio, Mirian Melo, Glauco Azevedo, Marcos Rolando Picilli, e todos os outros, que contribuíram para o meu aperfeiçoamento acadêmico e profissional, com seus ensinamentos e críticas construtivas a este trabalho.

Aos Amigos Paulo Roberto e Roodney Fernandes, que contribuíram e incentivaram a realização deste trabalho.

Ao técnicos do laboratório mecânico e de imagens da UNIFEI pelo suporte operacional.

A Celina Das Graças de Oliveira, que me incentivou e me apoiou nas horas que eu mais precisava de uma ajuda extra e conselhos.

Mais uma vez, agradeço a minha esposa, por toda compreensão, por ter me ajudar a contornar momentos difíceis, por cuidar muito bem da nossa filha nos momentos que eu não estava por perto para ajuda – lá.

À todos, o meu muito obrigado.

Resumo

Ao final da vida útil de um componente mecânico ele é descartado em depósitos ou refundido, tornando este ciclo de refusão de alto custo para a indústria, e o seu descarte traz problemas ambientais. O presente trabalho teve como objetivo principal a possibilidade de reaproveitamento do aço AISI 52100 que possui características de um material frágil podendo assim ser moído e transformado em pó através da técnica de moagem de alta energia. O pó foi obtido a partir do cavaco de um tarugo do aço AISI 52100, moído em três condições diferentes sendo a moagem do cavaco puro, cavaco com adição do carbetto de nióbio e cavaco com carbetto de titânio, com a finalidade melhorar a eficiência da moagem de alta energia. A variação do tempo de moagem foi de 5 em 5 horas até 20 horas para cada um das condições. Esta é uma rota alternativa para obtenção de pós metálicos conhecida por moagem de alta energia. Sua característica de moagem, resulta em um pó de alta performance para ser utilizado posteriormente como matéria prima para a produção de peças através rota da metalurgia do pó.

Palavras-Chaves: Reciclagem de aço AISI52100, Moagem de alta energia e Partículas Nanométricas

Abstract

In the end of a mechanical component life, it is discarded in deposits or recast, turning a high cost cycle for industry, and it discard brings environmental problems. The present work had as main objective to study possibility of reusage the steel AISI 52100 that has fragile material characteristics, this way it could be milling and transformed into powder through the technique of grinding of high energy. The powder obtained from dug of a pin of steel AISI 52100, ground in three different conditions: the grinding of the pure shavings, shavings with addition of the carbide niobium and shavings with carbide titanium, that improves the efficiency of the grinding of high energy. The variation of the time grinding was of 5 in 5 until 20 hours for each condition. Results in a powder of high performance to be used later Raw material for production of pieces through route of the powder metallurgy.

Word-key: Recycling bearing Steel AISI 52100, high energy Milling and Particle nanometric..

SUMÁRIO

	Publicações geradas durante o desenvolvimento desta dissertação	IV
	Dedicatória	V
	Agradecimentos	VI
	Resumo	VII
	Abstract	VIII
	Sumário	IX
	Lista de Figuras	XI
	Lista de Tabelas	XIV
	Lista de Símbolos	XV
1.	Introdução	16
2.	Fundamentação Teórica	17
2.1	Reciclagem do Aço	17
2.2	Aço Rolamento	18
2.3	Metalurgia do Pó	21
2.3.1	Moagem de Alta Energia	25
2.3.1.1	Moinho Spex	28
2.3.1.2	Moinho Atritor	29
2.3.1.3	Moinho Planetário	30
2.3.2	Parâmetros de Processos	32
2.3.3	Formas dos Pós	33
2.4	Carbetos	34
2.5	Técnicas de Caracterização de Pós	35
3.	Materiais e Métodos	36
3.1	Materiais	36
3.2	Método	38

4.	Resultados e Discussão	42
4.1	Caracterização do Pó Obtido por Moagem Convencional	42
4.2	Moagem de Alta Energia dos Pós do Aço AISI 52100	43
4.3	Moagem do aço AISI 52100 com Adição de Carbetos	45
4.3.1	Moagem do aço AISI 52100 com Adição de 1% de NbC	45
4.3.2	Moagem do aço AISI 52100 com adição de 2% de NbC.	46
4.3.3	Moagem do aço AISI 52100 com adição de 3% de NbC	47
4.3.4	Moagem do aço AISI 52100 com adição de 1% de TiC	48
4.3.5	Moagem do aço AISI 52100 com adição de 2% de TiC	49
4.3.6	Moagem do aço AISI 52100 com adição de 3% de TiC	50
4.4	Análise comparativa das Amostras com e sem Adição de Carbetos	51
4.4.1	Comparativo entre o tempo de moagem de 5 horas e as diversas composições.	51
4.4.2	Comparativo entre o tempo de moagem de 10 horas e as diversas composições	53
4.4.3	Comparativo entre o tempo de moagem de 15 horas e as diversas composições	53
4.4.4	Comparativo entre o tempo de moagem de 20 horas e as diversas composições	57
4.5	Mecanismo de Redução do Cavaco Com a Adição de Carbonetos de NbC e TiC	59
4.6	Identificação das partículas de NbC e TiC	60
4.7	Utilização do raios X para Identificação dos Carbetos	62
5.	Conclusão	67
6	Trabalhos Futuros	68
7.	Referências Bibliográficas	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Temperabilidade x Tamanho de grão.	20
Figura 2	Moinho de bolas convencional	23
Figura 3	Processo de fabricação por a) Atomização Vertical b) Processo de horizontal.	23
Figura 4	Esquema de fabricação de pós por eletrolise	24
Figura 5	a) Moinho do tipo Spex	28
Figura 6	Representação da movimentação da esfera no moinho Spex.a) Eixo XY e b) Eixo YZ	28
Figura 7	Moinho Atritor	29
Figura 8	Interior do Moinho Atritor	30
Figura 9	a) Esquema Rotacional da Bandeja do Moinho Planetário e b) Processo de Redução do Pó no Moinho Planetário	30
Figura 10	Demonstrativo da Ação das Esferas no Interior do Frasco	31
Figura 11	Classificação dos Pós e Suas Formas	33
Figura 12	Fotomicrografia do Cavaco do aço AISI 52100 Após Usinagem	36
Figura 13	Fotomicrografia do pó de NbC como recebido	37
Figura 14	Micrografia do pó de TiC como recebido	37
Figura 15	Moinho convencional	38
Figura 16	a) Vaso com esferas do moinho de alta energia, b) Moinho de alta energia	39
Figura 17	Balança de precisão	40
Figura 18	Microscópio Eletrônico de Varredura	40
Figura 19	Analizador de Partículas Mastersizer 2000	41
Figura 20	Fotomicrografia do cavaco do aço AISI 52100 moído por 5, 10,15 e 20 horas em moinho convencional	42
Figura 21	Fotomicrografia dos Pós Moídos por a) 5, b) 10, c) 15 e d) 20 Horas	43
Figura 22	Fotomicrografia da superfície da partícula moída com 10 horas.	44

Figura 23	Fotomicrografia da Superfície da Partícula Moída com 15 Horas.	44
Figura 24	Fotomicrografias do pó do aço AISI 52100 com moagem de: a) 5 horas, b)10 horas, c)15 horas e d)20 horas com Adição de 1% de NbC	45
Figura 25	Fotomicrografias do pó do aço AISI 52100 com moagem de: a) 5 horas, b)10 horas, c)15 horas e d)20 horas com Adição de 2% de NbC	46
Figura 26	Fotomicrografias do pó do aço AISI 52100 com moagem de: a) 5 horas, b)10 horas, c)15 horas e d)20 horas com Adição de 3% de NbC	47
Figura 27	Fotomicrografias do pó do aço AISI 52100 com moagem de: a) 5 horas, b)10 horas, c)15 horas e d)20 horas com Adição de 1% de TiC.	48
Figura 28	Fotomicrografias do pó do aço AISI 52100 com moagem de: a) 5 horas, b)10 horas, c)15 horas e d)20 horas com Adição de 2% de TiC.	49
Figura 29	Fotomicrografias do pó do aço AISI 52100 com moagem de: a) 5 horas, b)10 horas, c)15 horas e d)20 horas com Adição de 3% de TiC.	50
Figura 30	Fotomicrografia para as diversas composições: aço puro, com NbC e com TiC, com 5 horas de moagem	52
Figura 31	Fotomicrografia para as diversas composições: aço puro, com NbC e com TiC com 10 horas de moagem	54
Figura 32	Fotomicrografia para as diversas para todas as composições com 15 horas de moagem	56
Figura 33	Fotomicrografia para as diversas para todas as composições com 20 horas de moagem	58
Figura 34	Fotomicrografia das partículas de AISI 52100 com partículas de NbC	60
Figura 35	Fotomicrografia no modo RE com TiC moído por 20 horas. a) Modo do MEV SE, b) Modo do MEV BSD.	61
Figura 36	Fotomicrografia da região de análise do Aço AISI 52100 puro	62
Figura 37	Análise química por raios X do aço AISI 52100 sem adição de carbetos	62
Figura 38	Fotomicrografia da região de análise do aço AISI 52100 moído por 20 horas com adição de NbC	63
Figura 39	Análise química por raios X do aço AISI 52100 com NbC moído por 20 horas	63
Figura 40	Fotomicrografia da região de análise do Aço AISI 52100 moído por 20 horas com adição de TiC.	64
Figura 41	Análise química por raios X do aço AISI 52100 com Carboneto de Titânio	64

Figura 42	Distribuição do tamanho das partículas da amostra de Aço 52120 puro	66
Figura 43	Distribuição do tamanho das partículas da amostra de Aço 52120 com 3% de NbC	66
Figura 44	Comparação entre a distribuição do tamanho de partícula do aço AISI 52100 puro e com adição de 3% de NbC	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição Química do Aço AISI 52100	19
----------	--------------------------------------	----

LISTA DE SÍMBOLOS

AISI	American Iron and Steel Institute (Instituto Americano de Ferro e Aço)
NbC	Carbeto de Nióbio
TiC	Carbeto de Titânio
WC	Carbeto de Tungstênio
°C	Graus Celcius
MP	Metalurgia do Pó
MAE	Moagem De Alta Energia
PPM	Partes por Milhão
HRC	Unidade de Medida de Dureza
Kg	Unidade de Medida em Peso
µm	Unidade de Medida Microns
Ω	Velocidade Angular Da Bandeja
Ω	Velocidade Angular Dos Vasos
RPM	Rotação por Minutos
L	Unidade de Volume
K ₂ O ₃ Nb ₂ O ₅	Oxido de Nióbio e Potássio

1. INTRODUÇÃO

O aço AISI 52100 é um aço amplamente utilizado na indústria para a produção de rolamentos, ferramentas para repuxo em tornos, ferramentas para trabalho a frio e etc. Após a vida útil destes produtos o único meio de reaproveitamento é a refusão em fornos onde servirá de matéria prima para a produção de outros tipos de aço ou então sucateá-lo. Contudo, a refusão ou descarte são onerosos ao ciclo industrial, por isto a reutilização do aço AISI 52100 através da rota da metalurgia do pó(MP), transformando a sucata do aço AISI 52100 em matéria prima para a fabricação de outra peça, podendo ser vantajosa, elevando o valor agregado do material. A indústria vem buscando o aumento da resistência mecânica dos materiais com o melhor aproveitamento da matéria prima associada e o uso de uma menor quantidade de energia para a fabricação. Esses requisitos podem ser alcançados utilizando novas técnicas de produção, sendo uma delas a moagem convencional e de alta energia que possibilita a fabricação de pós que servirão como matéria prima para a confecção de novos produtos. O uso desta tecnologia vem crescendo, pois possibilita a utilização de peças refugadas ou danificadas que após usinagem e moídas servem como matéria prima para a fabricação de novas peças. A matéria prima utilizada neste trabalho foi o aço AISI 52100 na forma de um tarugo, proveniente da laminação a quente que foi posteriormente usinado. O cavaco do tarugo obtido na usinagem do material foi inserido em um moinho planetário por 5, 10, 15 e 20 horas para obtenção do pó.

O objetivo deste trabalho é obter partículas nanométricas do aço AISI 52100 através da moagem convencional e de alta energia dos cavacos proveniente da usinagem de um tarugo, adicionando carbetos de nióbio e titânio para melhorar a eficiência de moagem, e comparar os resultados obtidos com as moagens do cavaco sem adição de carbetos, com adição de carbetos de titânio e de nióbio.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Reciclagem do Aço

No Brasil e no mundo a busca pela sustentabilidade de processos e produtos, está cada vez mais intensa, e com o aumento cada vez maior da demanda por produtos. Empresas buscam aprimorar seus processos reduzindo cada vez mais a utilização de recursos naturais.

A reciclagem é uma que largamente utilizado em materiais metálicos em geral, tornando insumo de siderurgia na forma de sucata industrial proveniente de perdas inerentes do processo produtivo das aciarias, ou gerados no beneficiamento de laminados de aço para a produção bens de consumo como automóveis e geladeiras, e após a vida útil dos bens de consumo ou peças, que denomina-se sucata de obsolescência conhecido popularmente como ferro-velho[1].

A redução da utilização dos recursos naturais aliado ao constante crescimento da demanda de produtos, é extrema necessidade para a sustentabilidade do planeta e das gerações futuras[2].

O processo de refusão da sucata no convertedor ou forno elétrico, deve ser precedido pela preparação da sucata que consiste em[3] :

- Separar a sucata por tipo:
 - ✓ Sucata de retorno: Resíduo metálico inerente do processo de fabricação de usinas produtoras de aço;
 - ✓ Sucata de processamento: Originada de sobras inerentes do processo das indústrias consumidoras de aço, como a indústria automotiva, naval, embalagem, etc...
 - ✓ Sucata de obsolescência: gerada após o final da vida útil de produtos de bens de consumo, maquinas indústrias e outros. [2]
- Cortar e compactar.
- Dimensionar o tamanho da sucata para que tenha total fusão e não danifique o revestimento.
- Isentar totalmente a sucata de umidade.
- Formar bloco prensados com sucata leves.

2.2 Aço Rolamento

Aços que possuem uma variação no teor de carbono de 0,8 a 1,1% e menos que 3% de solução substitucional são geralmente designados como aços ferramentas [4]. O aço AISI 52100 se enquadra nesta categoria devido ao seu teor de carbono e cromo principalmente [5].

O aço AISI 52100 é um aço amplamente utilizado na fabricação de ferramentas para trabalho a frio, como brocas, alargadores, macho, ferramentas para repuxos em tornos, punções, ferramentas para extrusão a frio, ferramentas para madeira, facas para corte de papel, etc. Possui elevada resistência ao desgaste com dureza variando de 59 – 66 HRC, por isto são utilizados na confecção das pistas internas e externas, esferas, roletes e agulhas dos rolamentos [4]. Suporta altas tensões de contato, estabilidade dimensional em condições extremas de temperaturas. Esses aços tem uma típica estrutura martensítica [6].

Sua composição consiste de cerca de 1% de carbono e 1,5% de cromo, por isto é designado como um aço hipereutetóide. Devido ao seu teor de carbono este aço foi ignorado durante muito tempo devido a sua precipitação de carbonetos ao longo dos grãos austeníticos que poderiam levar a uma elevada fragilidade [7].

Os elementos principais do aço AISI 52100 são:

O carbono é o elemento essencial, pois é ele que confere por intermédio dos carbonetos que se formam a elevada dureza e resistência ao desgaste [8].

- Cromo adicionado principalmente para aumentar a temperabilidade, e aumentar a resistência ao desgaste, pois aumenta a dureza. [5,8].
- A composição química típica do aço AISI 52100, compreende nos elementos e suas respectivas faixas de concentração [4].
 - ✓ C: 0,95 - 1,10 %
 - ✓ Mn: 0,20 – 0,50%
 - ✓ S: Maximo 0,025%
 - ✓ Si: $\leq 0,35\%$
 - ✓ Cr: 1,30 – 1,60%
 - ✓ Cu: $\leq 0,35$

A rota mais comum para a obtenção do aço AISI 52100 é a fusão em fornos a arco elétrico que garante um bom controle de composição química. Elementos que devem ser

controlados durante a produção do aço AISI 52100 são oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e titânio. O oxigênio e o nitrogênio deve estar em um valor menor que 10 ppm, pois estes elementos acima 10 ppm, causam diminuição da vida por fadiga. O titânio pode formar carbonetos e carbonitretos que são responsáveis pelo início da trinca por fadiga no aço. [7].

Para melhorar as propriedades mecânicas do aço AISI 52100, principalmente a resistência ao desgaste utiliza-se tratamento térmico de têmpera e revenido que consiste no aquecimento do aço até a região de austenítica com uma temperatura de 1040°C por 20 minutos. Isto garante que toda a cementita seja dissolvida na estrutura austenítica obtendo após o resfriamento, grãos com tamanho entre 40 e 60 μm [7,9]. Tal processo de autenitização é de suma importância, pois, é possível controlar o tamanho do grão austenítico, prevenindo fissuras nas placas martensíticas e também evita pequenos empenamentos [9; 10]. Após resfriamento a estrutura martensítica obtida possui ainda cerca de 6% em volume de austenita retida [10; 11; 12].

Ao final da têmpera, a retenção de carbonetos primários é sempre desejável em aço rolamentos como o AISI 52100, que atribui para resistência ao desgaste abrasivo [13]. De 3 a 4% em peso, a cementita não dissolvida em 840°C, este fenômeno está relacionado com o ponto de partida da microestrutura do aço e ao tempo de permanência na fase de austenitização. A cementita na estrutura final do aço contribui com melhor resistência ao desgaste[14].

Trabalhos foram desenvolvidos para melhorar as propriedades mecânicas de resistência ao desgaste, tração, fadiga e dureza do aço AISI 52100, adicionando silício e vanádio para reduzir a concentração de cromo sem perda de dureza e temperabilidade [15; 16].

Normalmente o aço AISI 52100 comercializado, tem uma matriz primária formada por microestruturas de perlita e cementita proeutetóide, nas fronteiras dos grãos austenítico, formando redes que fragilizam a resistência mecânica do material [17]. Tratamentos térmicos de têmpera, esferoidização e recozimento são propostos para minimizar os efeitos negativos como redução da resistência a fadiga destas redes e melhorar suas propriedades resistência ao desgaste, tração, fadiga e dureza.[18; 19].

Devido a severas técnicas de manufatura e tratamento térmico do aço AISI 52100, a cementita pode sofrer degeneração em perlita e ferrita, influenciando negativamente nas propriedades mecânicas do material, como a resistência a tração. O cromo é um elemento de liga, que adicionado ao aço aumenta a estabilidade térmica deixando o material mais resistente para suportar o processamento e os tratamentos térmicos[20; 21].

A obtenção de uma microestrutura de martensita com uma fina distribuição de carbonetos esferoidizados através de tratamento térmico, proporciona alta resistência mecânica, característica exigida para a aplicação em rolamentos[6; 20]. A têmpera utiliza-se de uma temperatura de austenitização seguido de um resfriamento rápido, onde o material é mantido em 160°C [22], que resulta em estruturas martensíticas com cerca de 6% de seu volume em austenita retida e cementita que não teve sua dissolução completa na transformação[23].

O aço AISI 5200, após temperado e revenido, adquire uma dureza elevada acima de 55 HRC[7]. A temperabilidade do aço AISI 52100 está também associada ao tamanho do grão austenítico, quanto maior é o grão austenítico menor será a dureza obtida no material, como se pode ver no na Figura 1. Segundo o Bhadeshia, a dureza é reduzida em função do aumento do grão austenítico[4].

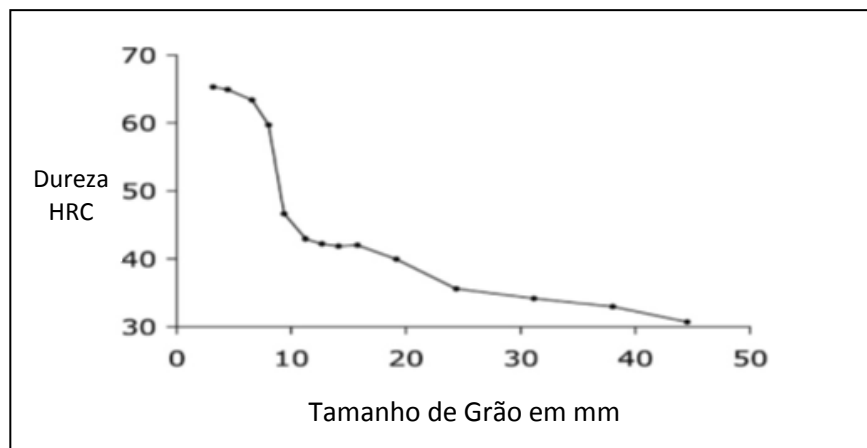


Figura 1: Temperabilidade x Tamanho de grão. [4]

A microestrutura esferoidizadas do aço AISI 52100 permite a facilidade manufatura em operações de usinagem e estampagem[24], que é devido ao tratamento térmico que reduz as estruturas grosseira de cementita ao redor do grão, modificando a forma dos carbeto para esféricos ou nodulares[8; 25]: O processo de esferoidização dos carbonetos é realizado quando [26] ocorre:

- O aumento da temperatura acima da zona crítica seguido de um resfriamento lento;
- Aquecimento por um longo tempo abaixo da zona crítica, seguido de um resfriamento lento;
- Oscilando a temperatura logo acima e logo abaixo da zona crítica.

2.3 Metalurgia do pó

A metalurgia do pó é uma rota alternativa na produção de peças de geometrias complexas. As vantagens deste processo consistem:

- Elevada produção.
- Peças praticamente acabadas.
- Permite controlar porosidade.
- Permite produzir peças de alta resistência ao desgaste.

Contudo sua principais desvantagem são:

- Maquinário de alto custo.
- Mão de obra especializada.
- Processo viável economicamente apenas para altas produções.
- Não é viável a produção de peças acima de 5 kg.[27].

Um das aplicações da metalurgia do pó é a fabricação de metais duros, que são materiais de elevada dureza e relativamente elevada tenacidade à fratura, que oferecem alta resistência ao desgaste, e que apresenta alto ponto de fusão [27]. Sendo uma técnica capaz de atribuir ao material propriedades únicas, utilizada para a obtenção de materiais que são de difícil processamento pelas rotas convencionais, pois apresentam pontos de fusão e densidade muito diferentes [28].

O processo metalúrgico de fabricação de materiais nanocristalinos definidos como materiais de grão inferior a 100 nm têm recebido muita atenção como materiais de engenharia avançada com melhores propriedades físicas e mecânicas [29], que vem se desenvolvendo numa taxa cada vez mais crescente, além da fabricação de peças para a indústria automotiva, eletrodomésticos, eletroeletrônicos, motores industriais entre outros setores produtivos que demandam por mais qualidade a baixo custo, tornando-se mais comum [30].

Difere-se dos processos convencionais pela ausência de fase líquida ou pela presença apenas parcial de fase líquida durante o processamento. Trata-se de uma técnica de fabricação que permite a obtenção de peças com formas definitivas ou praticamente acabadas dentro de tolerâncias bastante apertadas, utilizadas na produção de componentes com certas

características estruturais e físicas de difícil reprodução por outro processo metalúrgico [31; 32].

Caracteriza-se, também, pela fabricação e obtenção de peças em grandes quantidades. É um processo que permite um elevado índice de isotropia estrutural, possibilitando a fabricação de peças como alto grau de complexidade dimensional e formas complexas, com tolerância dimensional baixa, reduzindo ou eliminando as operações secundárias de acabamento [33].

A tecnologia baseia-se em três principais conceitos: misturas dos pós, compactação de pós e sinterização do compacto verde, resultando num produto com a forma desejada, bom acabamento de superfície, composição química e propriedades mecânicas controladas e dimensões exatas. A compactação [34] se dá pela aplicação de pressão nos pós, por intermédio de punções, no interior de matrizes cujas cavidades correspondem normalmente à forma e dimensões das peças finais, que resulta em um corpo denominado compactado a verde. A sinterização, que é realizada em fornos especiais, utilizando temperaturas que variam entre 70% e 80% da temperatura de fusão do metal ou liga metálica considerada, sob condições muito bem controladas de temperatura, tempo e atmosfera controlada, sendo esta última etapa a que propicia a resistência mecânica e outras propriedades ao material compactado [35].

Pós-metálicos e não metálicos são as matérias primas principais para a fabricação de peças por metalurgia do pó, o qual, sua qualidade tem total influência na qualidade e características físicas dos produtos sinterizados. A qualidade do pó está ligada às técnicas metalúrgicas de fabricação de modo que deve-se ter um rigoroso controle no processo de fabricação para se obter as características desejadas com a qualidade esperada [33]. Várias rotas de fabricação de pós metálicos são utilizadas: moagem, atomização, redução e eletrolise. [36]

Moagem: Técnica utilizada para a redução de determinada partículas a partículas menores, através de choques mecânicos entre o elemento de moagem e a partícula. É normalmente utilizado moinho de bolas. Conforme mostrado Figura 2.

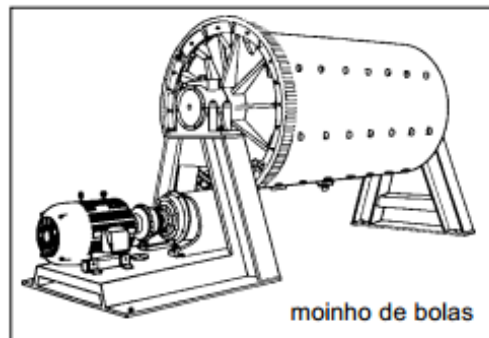


Figura 2: Moinho de bolas convencional [38]

- Atomização: A formação do pó ocorre quando um fino filete de metal líquido encontra com um jato de gás ou água, que promove a solidificação do metal líquido em finas gotas do metal, formando assim o pó atomizado. Conforme Figura 3.

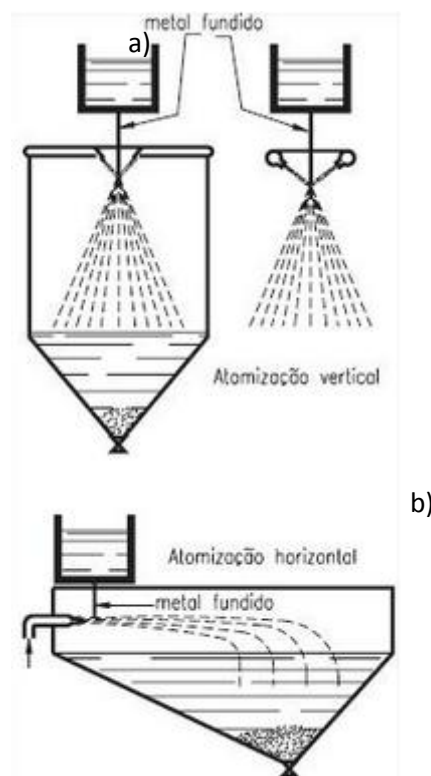


Figura 3: Processo de fabricação por a) Atomização Vertical b) Processo de horizontal. [39]

- **Eletrólise:** É um processo que necessitam de uma fonte geradora de elétrons na forma de corrente contínua, onde o pólo positivo é anodo que receberá os íons do catódo, que esta ligada ao pólo negativo. O catódo é geralmente do metal que se quer produzir o pó como cobre, níquel e aço. Ambos estão imersos em um líquido condutor responsável por fazer o transporte dos íons metálicos que serão depositados no anodo. Ao final do processo o precipitado no anodo e retirado, seco e moído para a formação do pó. [36]. Conforme mostrado na Figura 4.

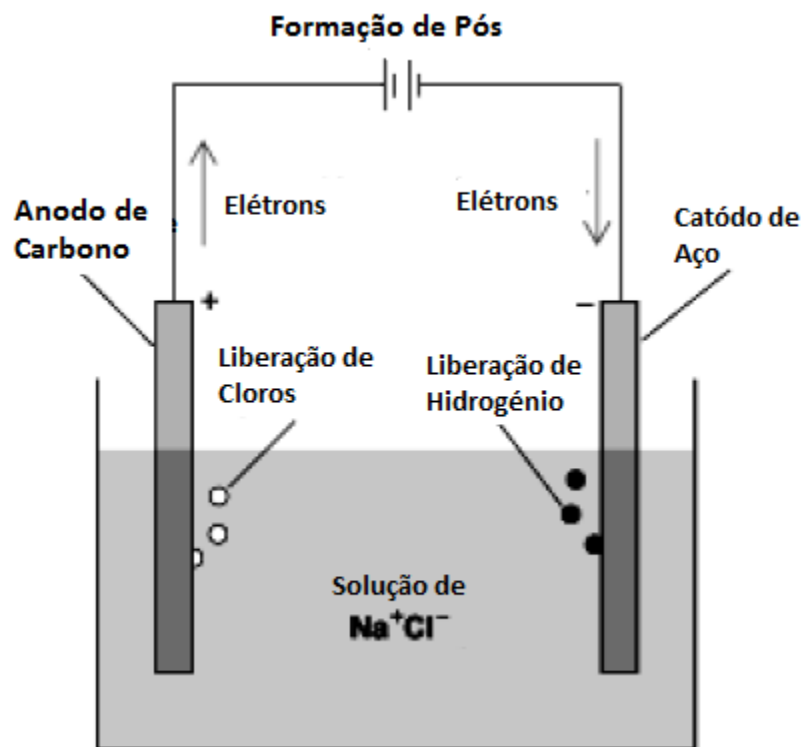


Figura 4: Esquema de fabricação de pó por eletrolise [40]

2.3.1 Moagem de alta energia

Uma etapa importante do processo da metalurgia do pó é a moagem de alta energia “MAE”, conhecida também por moagem mecânica. O mecanismo de moagem reduz as partículas do material através da ação mecânica de colisões entre o material e o dispositivo de moagem do moinho. Essas colisões provocam soldagens a frio entre partículas do material, elevando o grau de encruamento até fratura. Repetidas soldagem a frio e fraturas são responsáveis por reduzir as partículas do materiais metálicos ou não metálicos em dimensões de nanopartículas. Devido ao comportamento variado das colisões, as partículas são reduzidas em pós de granulometria variada [37].

Devido ao seu mecanismo de redução de partículas, o processo transmite ao material grande energia, que é proveniente da transformação da energia cinética dos equipamentos, que está associado a velocidade, massa e densidade da partícula. [38]. É um processo simples mas de grande eficiência na produção de pós. Os pós colidem com as bolas ou dispositivos do moinho, que se movimentam em alta velocidade, sofrendo severas deformações plásticas. Tais deformações ocorrem pela existência de defeitos cristalinos, como discordâncias, lacunas, defeitos de rede. Estes defeitos, e o refinamento do cristalino, diminuem a distância de difusão, bem como o aumento da temperatura no momento da moagem, aumentam a difusibilidade resultando em um pó de alta sinterabilidade [39]. Pós com alta energia acumulada proveniente do processo de moagem influencia em processos posteriores, como redução do tempo de sinterização, densificação do corpo a verde sinterizado e diminui a compactabilidade do corpo a verde.

A transferência de energia ao material se dá através de colisão entre as partículas e as bolas do moinho que se movimentam em alta energia cinética. Assim o material, tem suas dimensões e propriedades alteradas. A redução o tamanho da partícula ocorre através da deformação a frio e fratura, seguindo de inúmeras soldagem, formando um ciclo de redução, até que se tenha o material desejado. [39]

O processo tem o início com a preparação e mistura das matéria(s) prima(s) a serem moídas nas quantidades necessárias para se obter as características metalúrgicas desejadas. Este material é processado no moinho por um tempo necessário até que se obtenha, uma morfologia, com a granulometria e homogeneidade esperada para o pó, [40],

Estas características podem ser obtidas variando o tempo de moagem e peso das bolas. O tratamento térmico poderá ser utilizado para se obter a microestrutura e propriedades

mecânicas desejadas. A moagem de alta energia é uma rota para obtenção de pós, muito empregada na metalurgia do pó [41].

A moagem de materiais tem sido muito utilizada para auxiliar na preparação de materiais avançados, o que seria de grande dificuldade ou impossível a sintetização destes materiais como: solução supersaturadas, materiais nanocristalinos, compósitos de matriz metálica reforçada com cerâmica [37,42], através das vias convencionais. Além de produzir compostos metálicos e intermetálicos de difícil manufatura, de temperatura de fusão elevada, materiais que a solidificação não resultam em equilíbrio de fase e formação de microestruturas única[43].

Obtém resultados diferentes na estrutura e propriedade mecânicas do produto final, variando variáveis de processo: composição química, equipamento de moagem e parâmetros de processo.[43]

A característica da matéria prima a ser processada ductil- ductil, ductil-frágil e frágil – frágil, tem influência direta na regulagem do equipamento de moagem para se obter características desejadas como morfologia, tamanhos das partículas, tempo de moagem e aglomerados diferente se processados somente material. O tamanho da materia prima inicial é recomendada que seja menor que os elementos de moagem, como a bola de moinho, para que a redução das partículas ocorra em escala exponencial até a dimensão esperada. [40,44]

O processo de moagem tem como objetivo reduzir o tamanho da partícula, alterar a morfologia da partícula; formar uma liga de pós aglomerados misturando pós frágeis e dúcteis; misturar pós de diferentes características; modificar as características das propriedades dos materiais e processar materiais na fase metaestável como também desorganizar a estrutura e reduzir a estrutura cristalina.[45]. Tais alterações nos materiais é ocasionado devido a força de cisalhamento causada pelo alto impacto ou atrito dos elementos de moagem com o material em processo.[46]. O tempo de moagem tem uma grande influencia no tamanho, do cristalito. Quanto maior o tempo de moagem menor será a granulometria da partícula para um sistema frágil, influenciando na redução do cristalino, mas sem a formação de outra fase para um material puro.[47]

O comportamento da matéria prima no moinho esta relacionado com as características de ductilidade e fragilidade. Durante o processo as partículas sofrem constantes colisões com os elementos de moagem do moinho, ocasionando um aumento na tensão interna dos grãos, gerada devido a alta pressão fornecida para as partículas no ato da colisão com a bola do moinho, dando origem as fraturas. A moagem de materiais dúcteis – frágeis juntos na mesma operação de moagem, da forma a um aglomerado composto por partículas dúcteis envolvido

por uma espécie de bolacha provenientes da moagem de fragmentos das partículas dúcteis. [27].

O mecanismo de formação de partículas frágeis esta ligada a sua alta dureza, que ao contrário das partículas dúcteis, não sofrem deformação plástica com a pressão exercidas pelas bolas no momento do impacto, a partícula se fragmenta em tamanhos menores, formando um ciclo. Para o processo dúctil, ocorrem soldagens a frio e deformações plásticas repetitivas, encruando o material que tem sua dureza aumentada até a fratura. [48].

Um grande desafio na moagem de alta energia é evitar ou minimizar a contaminação, do pó e ou peça durante o processo de fabricação por agentes contaminantes, que são inerente ao processo. Em consequência da alta reatividade do pó processado uma atmosfera controlada com gases inertes ou vácuo total, são indicados para a redução da contaminação. No entanto é inevitável a contaminação pelo sistema de moagem vaso – material. A contaminação ocorre quando partículas do vaso são incorporadas pelo material e vise versa. É comum este tipo de contaminação em sistemas de materiais dúctil-dúctil, dúctil -frágil e frágil - frágil com o vaso, devido a diferença de material do moinho com o material [37].

Diversos são os moinhos utilizados para o processo de moagem de alta energia. Estes equipamentos se diferem por sua característica como capacidade volumétrica, potencia rotacional, ferramentas de moagem, sistemas de controle de temperaturas e atmosferas. Dentre estas características de equipamentos podemos citar os moinhos planetários, SPEX e Atritor, concebidos com conceitos deferente obtendo diferentes eficiências na moagem de materiais. [49; 50]

2.3.1.1 Moinho Spex

O moinho spex é um equipamento de pequena capacidade volumétrica que oscila entre 10 a 20g, por bateladas. Seu uso é indicado para centro de pesquisas. Faz movimentos de vai e vem além de girar ao redor de seu eixo, com uma alta velocidade rotacional próxima de 1200 rpm, descrevendo o movimento em formado do número 8. Devido a alta energia proporcionado por este movimento e a alta velocidade, é capaz de reduzir o tamanho de uma partícula a grãos de tamanho aproximado de 20nm. [40; 51]. A Figura 5 e 6 demonstra o moinho Spex e a trajetória que o material faz durante o processo de moagem .

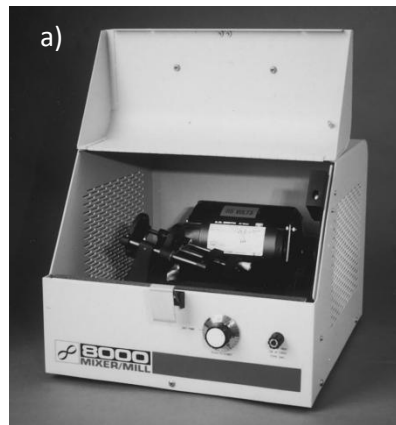


Figura 5: Moinho do tipo Spex [40; 52]

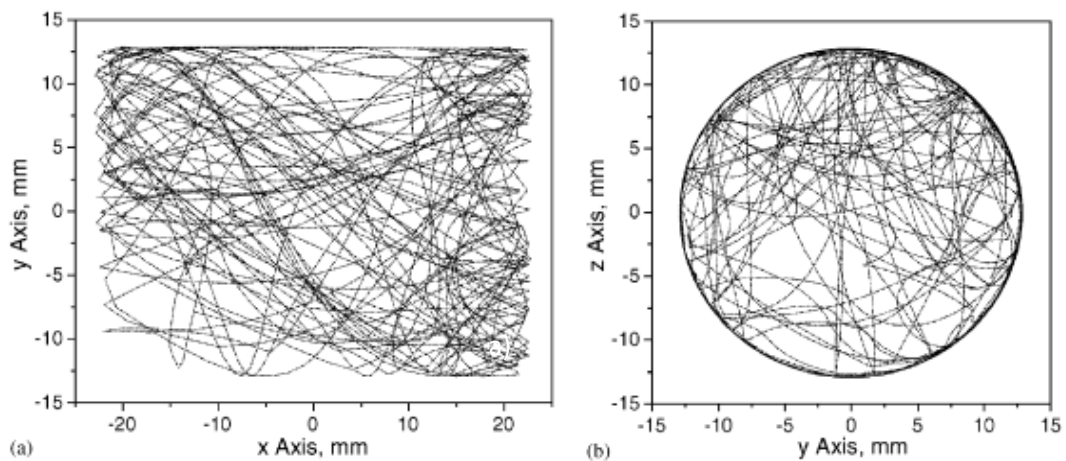


Figura 6: Representação da movimentação da esfera no moinho Spex. a) Eixo XY e b) Eixo YZ [52]

2.3.1.2 Moinho Atritor

Equipamento composto por um frasco na horizontal e 50% do volume do frasco é preenchido por esferas, tem uma haste com pás laterais responsáveis por transferir a energia gerada pelo motor para as esferas. O mecanismo de moagem deste equipamento está associado a velocidade angular gerada pela haste que transferida para as esferas, a qual gera uma força centrífuga impulsionando as esferas para baixo, ocasionando colisões entre as esferas e o material a ser moído. A medida que a velocidade angular é elevada, a força centrífuga fica maior que a força da gravidade direcionando as esferas para a parede do frasco, perdendo assim a eficiência de moagem.[40].

Tem uma capacidade ampla de moagem, podendo processar 0,5 a 40 kg de material, sua energia de moagem é menor que o SPEX em função da baixa velocidade. A figura 7, demonstra um modelo de moinho atritor e a Figura 8, mostra o interior do moinho atritor[40].



Figura 7: Moinho Atritor[40]

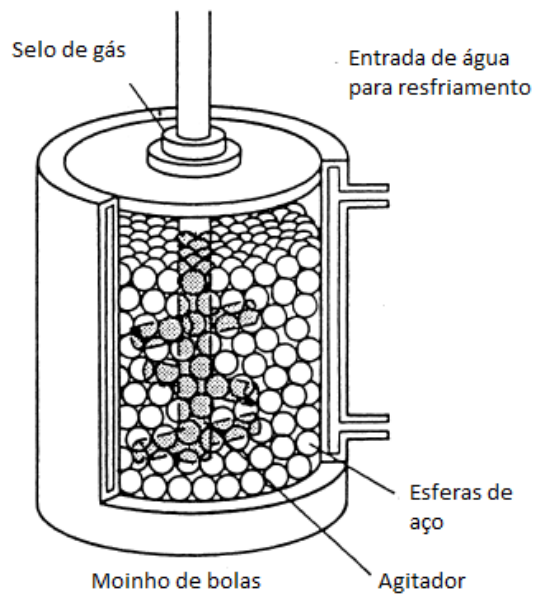


Figura 8: Interior do Moinho Atritor[40]

2.3.1.3 Moinho Planetário

Este tipo de equipamento tem uma característica que se faz jus ao nome, movimentando-se formando uma órbita semelhante à movimentação dos planetas. Este movimento é gerado por uma bandeja que gira com uma velocidade angular ω para uma direção oposta à velocidade angular Ω dos vasos fixados na bandeja imprimindo um movimento elíptico, como mostrado na Figura 9a e 9b, gerando uma força centrífuga responsável pela energia do moinho.

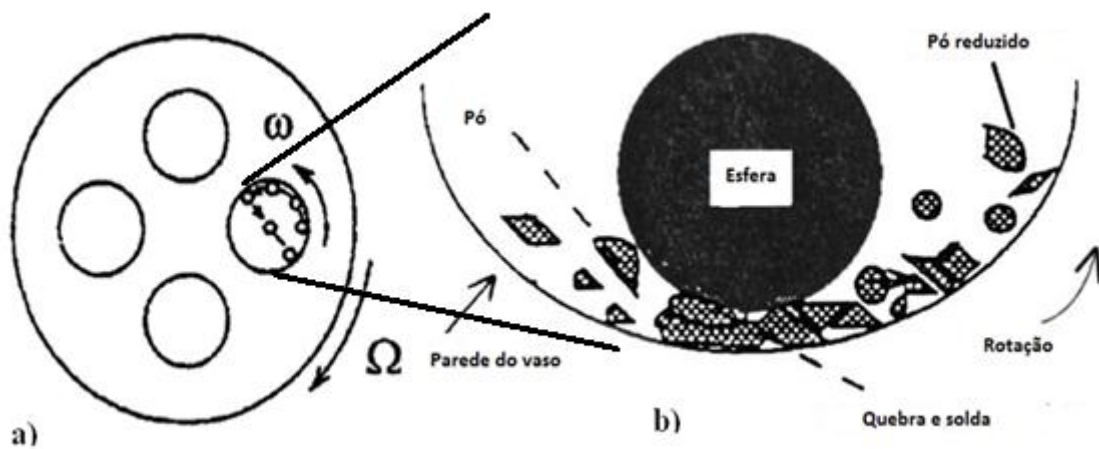


Figura 9: a) Esquema Rotacional da Bandeja do Moinho Planetário e b) Processo de Redução do Pó no Moinho Planetário [49].

Variando a razão entre as velocidades ω e Ω , obtém regimes de moagem diferentes, como o[49]:

- Caótico: Caracterizado por impactos frontais entre as esferas repetitivos, reduzindo a amostra por alta taxa de compressão. Tem uma razão pequena entre as velocidades angulares.
- Intermediário: Apresenta uma razão intermediária entre as velocidades angulares, ocasionando um regime de colisões esfera – esfera e esfera – vaso. A fragmentação do material ocorre choque frontais e choques por fricção.
- Razão elevada: sua característica é fragmentar a amostras por fricção e cisalhamento. A esfera devido a alta razão mantém as esferas em contato com o vaso. Tais regimes obedecem um ciclo como demonstrado na Figura 10.

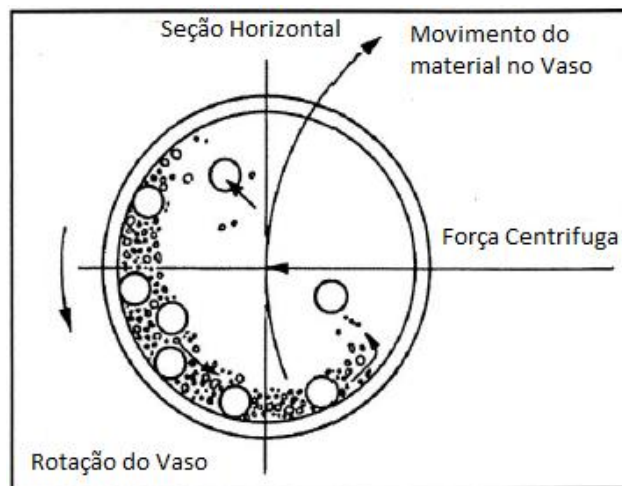


Figura 10: Demonstrativo da ação das esferas no interior do frasco [40]

Apesar de ter uma velocidade angular maior que o SPEX, sua frequência de impacto é menor, sendo considerado de menor energia que o SPEX.[40].

2.3.2 Parâmetros de Processos

O produto que se quer obter com a rota da moagem de alta energia, esta ligada aos parâmetros de processo da operação, que regem a moagem de alta energia. Agem conjuntamente no processo de redução das partículas, alterando a forma ou adequando a propriedade física que se quer obter. Ajustes de parâmetros busca encontrar um ponto otimizado entre velocidade de moagem, tempo de moagem, material a ser processada, atmosfera de moagem, temperatura e agentes controladores de processos conhecidos como lubrificantes e a relação do peso do material versus o peso das esferas. A relação de material peso da esfera é definida de maneira empírica com base no produto final que se quer obter, para tamanhos cada vez menor de partículas, deve aumentar o peso das esferas. Todos estes parâmetros são ajustáveis e variáveis para um tipo de moinho e produto que se quer obter. [40] ,

2.3.3 Formas dos Pós

A morfologia dos pós é definida por duas características sendo: dimensão e a forma de seu contorno. São três classes: uni-dimensional, bi-dimensional, tri-dimensional, que diferem entre si pelo tamanho e forma de seu contorno conforme mostrado na Figura 11.[46, 36]

- Uni-Dimensional, sua característica se define em duas formas:
 - Superfície lisa e contorno lisa.
 - Superfície lisa e contorno irregular.
- Bi-Dimensional, naturalmente pequenos; sua superfície é irregular ou dendrítica.
- Tri-Dimensional, são as formas mais comuns dos pós. Apresentam diversos ângulos em seu contorno, deixando-o irregular. A forma mais comum na classe tri-dimensional é o esférico. [46]

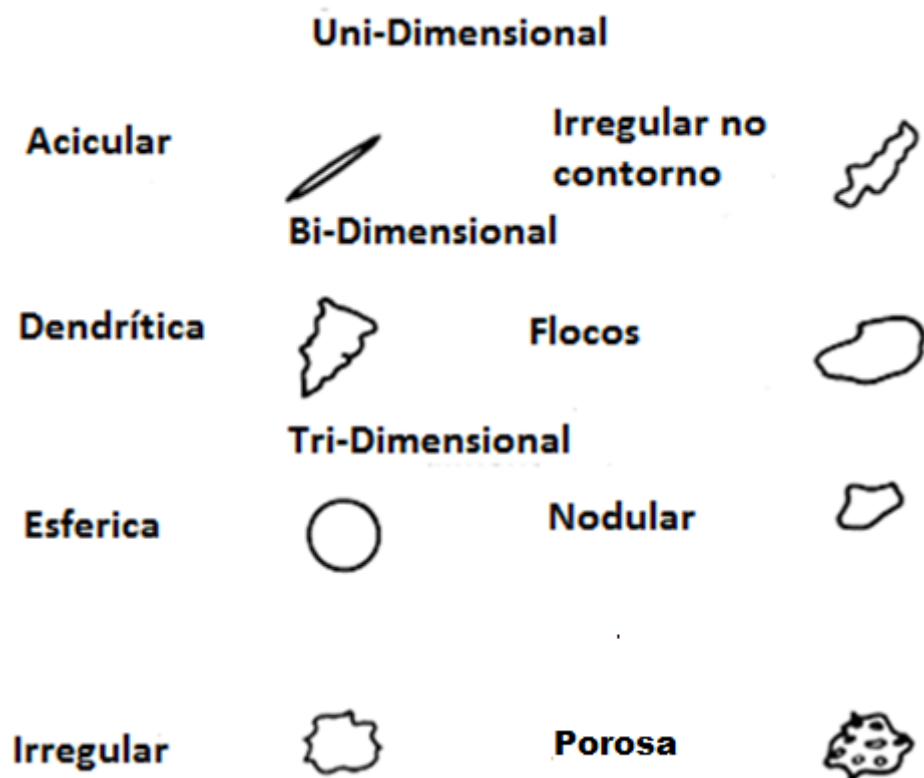


Figura 11: Classificação dos Pós e Suas Formas[46]

2.4 Carbetos

Compósitos define-se como um material da combinação de dois ou mais elementos que possuem diferentes propriedades físicas e químicas. O produto final desta combinação terá propriedades superiores ao único elemento. O reforço de metais, através de materiais cerâmicos, causa um aumento da resistência mecânica ao desgaste, redução de peso e densidade. Atualmente partículas nanométricas são utilizadas para aumentar a resistência mecânica através do bloqueio da movimentação das discordâncias.[56].

Existem várias formas de elevar a resistência mecânica dos materiais como:

- Adição de elementos de liga: Consiste na inserção de um elemento químico acima do limite de solubilidade da matriz, ocasionando assim a precipitação de uma outra fase.
- Tamanho de grão: Grãos menores possuem uma maior quantidade de contornos que são bloqueios para a movimentação de discordâncias. Com isto materiais de tamanho de grão elevados possuem menor quantidade de contornos com isto menor resistência mecânica.
- Tratamento térmico: Através da temperatura e tempo modifica-se a microestrutura ocasionando a elevação da resistência mecânica.
- Bloqueios para movimentação das discordâncias: Inserção de carbeto sementado na matriz metálica bloqueia a movimentação das discordâncias aumentando a resistência. [35].

Um dos primeiros carbetos cementado foi o Carbeto de Tungstênio (WC) por volta de 1920, utilizado para a produção de ferramentas para utilização em processos que necessitem de elevada resistência ao desgaste, alta tenacidade e resistência à corrosão em altas temperaturas [57].

Outro carbeto cementado amplamente utilizado é o carbeto de nióbio utilizado na indústria em matrizes especiais. Sua obtenção ocorre a partir da reação do $K_2O_3Nb_2O_5$ com o Carbono. Contudo somente em 1960 conseguiu-se a obtenção do novo carbeto de nióbio (NbC) utilizando temperaturas acima de 1450°C em fornos de alto vácuo [58].

Outro carbeto utilizado como reforço na matriz metálica é o carbeto de titânio (TiC), que possui alto ponto de fusão de 3160°C , baixa densidade $4,93\text{ g/cm}^3$ e elevada resistência ao desgaste. Pode ser sintetizado pela redução carbotérmica de cloretos, obtendo partículas nanométricas [59]. Alguns metais como: cobre (Cu), Níquel (Ni), Ferro (Fe) Cromo (Cr), vem

sendo estudados com a inserção de reforços cerâmicos para aumento da resistência mecânica [56].

2.5 Técnicas de Caracterização de Pós

As características dos pós como morfologia, tamanho e distribuição granulométrica das partículas, área superficial e densidade real, são algumas das características de extrema importância para se definir sua aplicação, pois; influência na qualidade do pó que será utilizado como matéria – prima para diversas aplicações, como a fabricação de peças pela rota da metalurgia do pó.

Técnicas de caracterizações dos pós são utilizadas para se quantificar e qualificar estas características como: Peneiramento, Microscopia eletrônica de varredura e Granulometria a laser.

O Peneiramento é uma técnica de caracterização que utiliza um conjunto de peneiras para determinar as frações granulométricas do pós.[60] A escala de tamanhos normalmente chega a 500 mesh ou 25 μm , sendo determinado pela abertura da malha que se denomina mehs. Mehs é o espaço entre os finos da malha da peneira por polegada linear. Quanto maior o número de mesh menor será o tamanho da partícula. [61]

Uma técnica através de imagens para se determinar o tamanho de partícula é a Microscopia de Varredura, através modulo SE – Modulo de Elétron Secundário, que por diferença de relevo da amostra gera a imagem, possibilita a avaliação do tamanho das partículas da amostra [62]. Esta técnica de avaliação do tamanho de partícula pelo MEV, não é tão precisa quanto à técnica de granulométrica a laser.

A granulometria a Laser é uma técnica utilizada para dimensionar o tamanho de partículas, normalmente de tamanho inferior a 500 mesh. A análise das partículas, ocorre em meio úmido, onde dois feixes de laser são projetados pelo recipiente que contem a amostra, se deparando com as partículas existentes sofrem desvios e são captadas por lentes responsáveis por gerar o resultado dimensional do pó analisado[63], caracterizando esta analise por via úmida e para cada material a ser analisado tem uma lente determinada[57].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados para a realização deste trabalho foram:

Aço AISI 52100 adquirido por doação da empresa Villares Metals, hoje Gerdau. Este material foi retirado da laminação a quente na forma de uma barra circular com aproximadamente de 100 mm de diâmetro. A tabela 1 mostra a composição do aço AISI 52100 utilizado.

Tabela 1: Composição química do AISI 52100 (Villares Metals)

Elemento químico	Carbono	Silício	Manganês	Cromo	Ferro
Porcentagem em peso	1,00	0,25	0,35	1,45	96,95

O carbeto de nióbio “NbC” foi obtido da empresa Hermann C. Starck com granulometria variando de 3-6 μ m.

O carbeto de titânio “TiC” foi obtido da empresa Hermann C. Starck com granulometria variando de 2 a 6 μ m.

As Figuras 12 a e b, mostram os cavacos obtidos após usinagem da barra do aço AISI 52100, com tamanho médio de 1,4 mm evidenciando regiões de cisalhamento devido à usinagem.

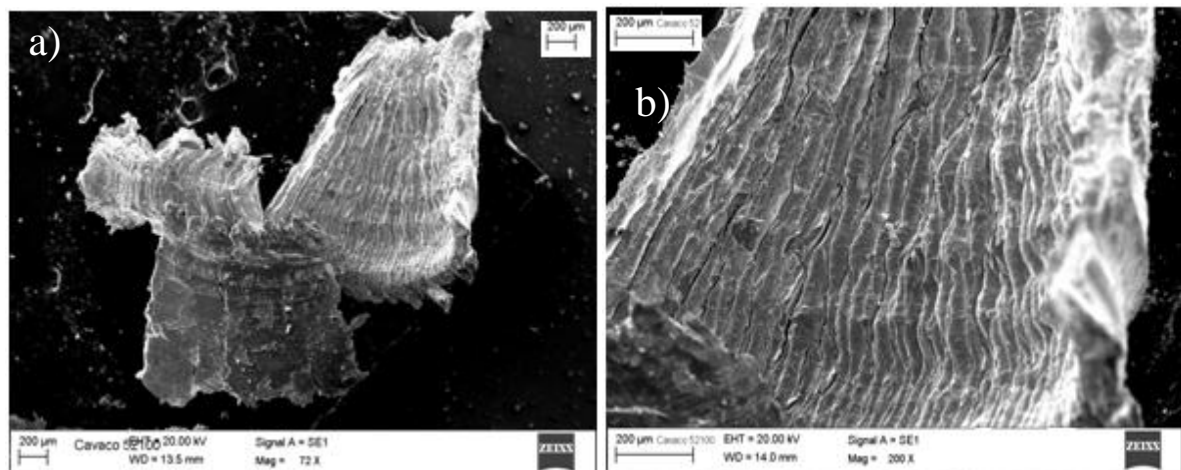


Figura 12: Fotomicrografia do cavaco do aço AISI 52100 após usinagem

As Figuras 13 a-b e 14 a-b, mostram a morfologia e tamanho dos pós precursores de NbC e TiC, onde é possível observar aglomerados de partículas de NbC com tamanhos variando de 1 a 5 μ m. As partículas de TiC possuem tamanhos maiores em torno de 8 μ m e menores quantidades de aglomerados, Figuras 14.

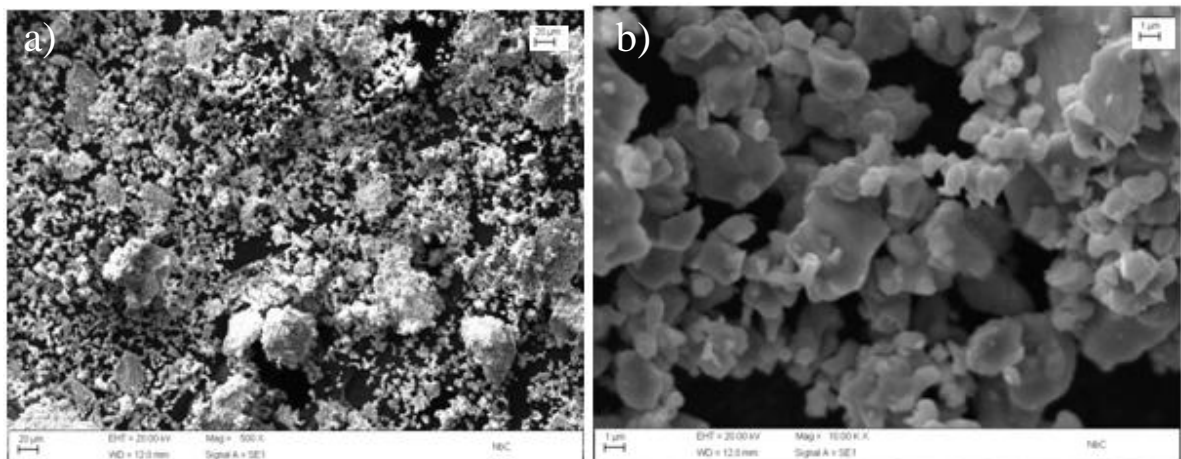


Figura 13: Fotomicrografia do pó de NbC como recebido.

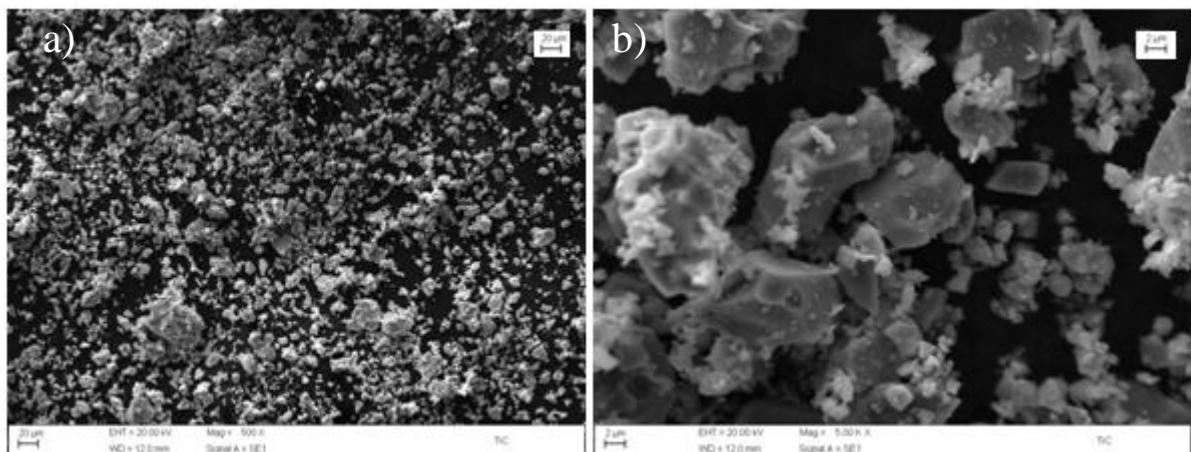


Figura 14: Micrografia do pó de TiC como recebido.

3.2 Métodos

A barra do aço AISI 52100 foi usinada em baixa rotação sem o uso de lubrificante para evitar a contaminação por oxigênio e óleo solúvel dos cavacos. Após usinagem os cavacos foram inseridos em um moinho convencional, modelo: moinho de bolas, sem marca, produzido pela UNIFEI no Instituto de Engenharia Mecânica e esta localizado no laboratório metalúrgico, como mostra a Figura 15. A massa utilizada para a moagem foi de 300 gramas de cavaco com uma relação de massa de bola de moagem e massa de material de 10/1. O aço foi moído por 20 horas sendo que de 5 em 5 horas foram retiradas amostras para avaliação da morfologia e tamanho das partículas. Este moinho possui baixa rotação (50 rpm), o que faz a energia proveniente das bolas de moagem ser baixa. Como a energia deste sistema é baixa a utilização de carbonetos seria inviável, pois para a obtenção de partículas do aço AISI 52100, levaria um tempo muito elevado.



Figura 15: Moinho convencional - (Laboratório da UNIFEI).

Para efeito de comparação com o resultado obtido com a moagem convencional, foi utilizado o moinho de alta energia, onde foram realizadas a moagem das seguintes composições:

- Aço AISI 52100 sem adição de carbetos;
- Aço AISI 52100 com adição de 1(3g), 2(6g) e 3(9g)% de NbC;
- Aço AISI 52100 com adição de 1(3g), 2(6g) e 3(9g)% de TiC.

Para a moagem de alta energia foi utilizado uma velocidade de rotação 400 rpm e uma relação também de 10/1, a massa de cavaco inserida em cada jarro foi de 30 gramas. Os vasos de moagem possuem 250 ml de seção circular e são constituídos de aço inoxidável temperado como mostra a Figura 16 a) . Foi utilizado um moinho planetário Noah-Nuoya modelo NQM 0,2L, com possibilidade de utilização de 4 jarros para a cominuição dos pós com velocidade máxima de rotação de 580 rpm, conforme Figura 16 b), localizado no laboratório de Metalurgia do Pó do Instituto de Engenharia Mecânica da UNIFEI.



Figura 16 a):Vaso com esferas do moinho de alta energia, **16 b)** Moinho de alta energia-Laboratório da UNIFEI

Para a pesagem dos pós do aço AISI 52100, carbonetos foi utilizado uma balança de precisão com 4 casas decimais, Marte Balanças /AY220, conforme Figura 17.



Figura 17: Balança de precisão-Laboratório da UNIFEI

Nos tempos de moagem de 5, 10 , 15 e 20 horas foram retiradas amostras para análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio da Carl Zeiss, modelo EVO MA15 conforme ilustrado na Figura 18, no módulo elétron secundário (ES) e elétron retroespalhado (ER), com o objetivo de avaliar a morfologia e a distribuição granulométrica. O modo EDX foi utilizado para a comprovação da presença do carbetos na matriz.



Figura 18: Microscópio eletrônico de varredura -Laboratório da UNIFEI

Devido ser o tempo mais longo de moagem do trabalho, foi retirado uma amostra no tempo de 20 horas para análise de Cintiometria a laser (Granulometria a laser). Foi utilizado Analisador de tamanho de partículas Malvern, modelo Mastersizer 2000, conforme ilustrado na Figura 19. A amostra foi preparada utilizando 0,5g do aço AISI 52100 com NbC, após a preparação, a amostra foi inserida no aparelho para ser analisada. Esta caracterização tem o objetivo de avaliar a distribuição granulométrica da amostra.



Figura 19: Analisador de Partícula Mastersizer 2000 – Laboratório da UNIFEI

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do Pó Obtido por Moagem Convencional

Os cavacos moídos no moinho convencional utilizando os tempos de 5, 10, 15 e 20 horas, não apresentaram expressivas modificações em sua morfologia e tamanho, mantendo as características morfológicas do cavaco precursor e tamanho superiores a 1 mm.

Como 5 horas de moagem, foi possível observar as regiões de encruamento proveniente da operação de usinagem e tamanho superior a 3mm, conforme é demonstrado na Figura 20 a-d.

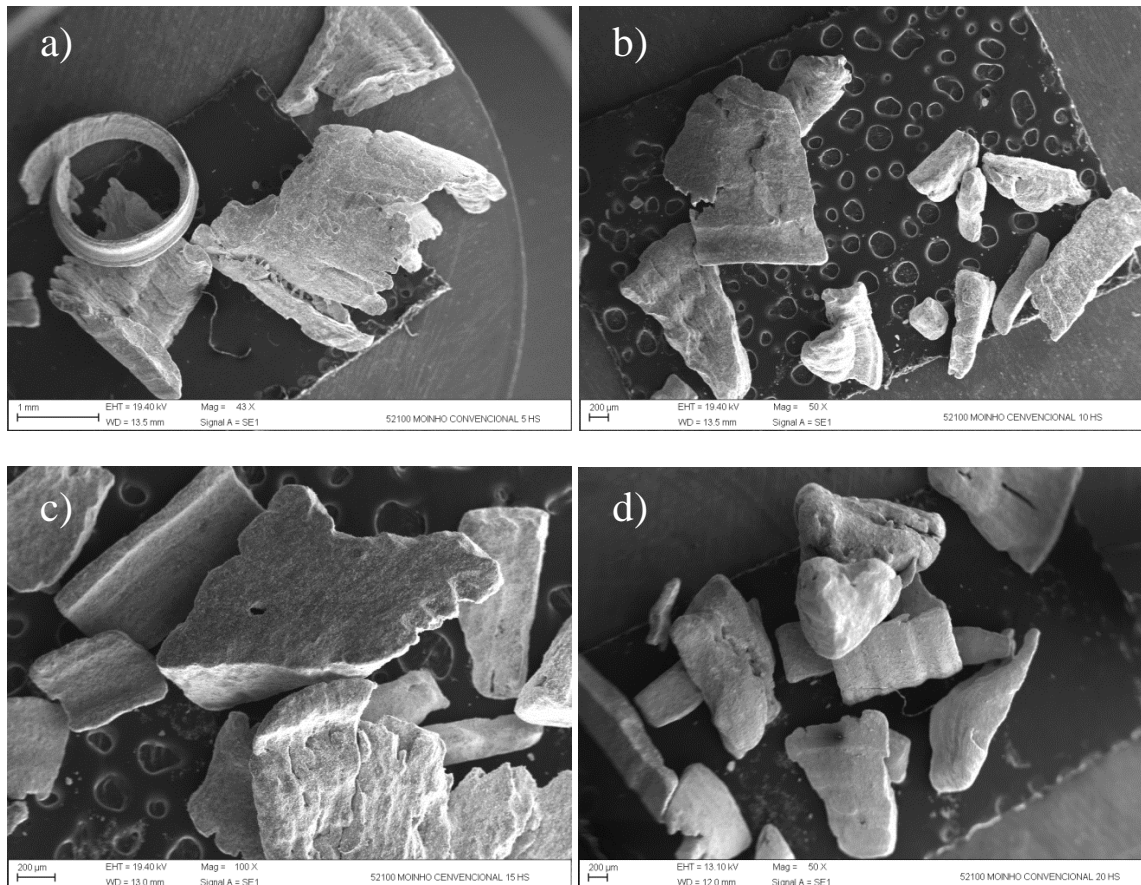


Figura 20: Fotomicrografia do cavaco do aço AISI 52100 moído por 5, 10, 15 e 20 horas em moinho convencional.

4.2 Moagem de Alta Energia dos Pós do Aço AISI 52100

Após usinagem os cavacos foram submetidos até 20 horas de moagem. Com 5 horas de moagem os cavacos praticamente não sofreram alteração na sua morfologia e dimensões, como mostra a Figura 21a, apresentou apenas pequenas partículas sobre os cavacos oriundas do cisalhamento de algumas regiões. Foi possível após 10 horas de moagem observar a fragmentação dos cavacos que foram transformados em partículas menores de geometria retangular com dimensões de 1mm, como mostra a Figura 21b. Os tempos acima de 10 horas de moagem, ou seja 15 e 20 horas, os cavacos foram transformados em partículas que apresentaram morfologia angular, onde as partículas possuem tamanhos de 10 a 40 μm , como mostra a Figura 21c e d.

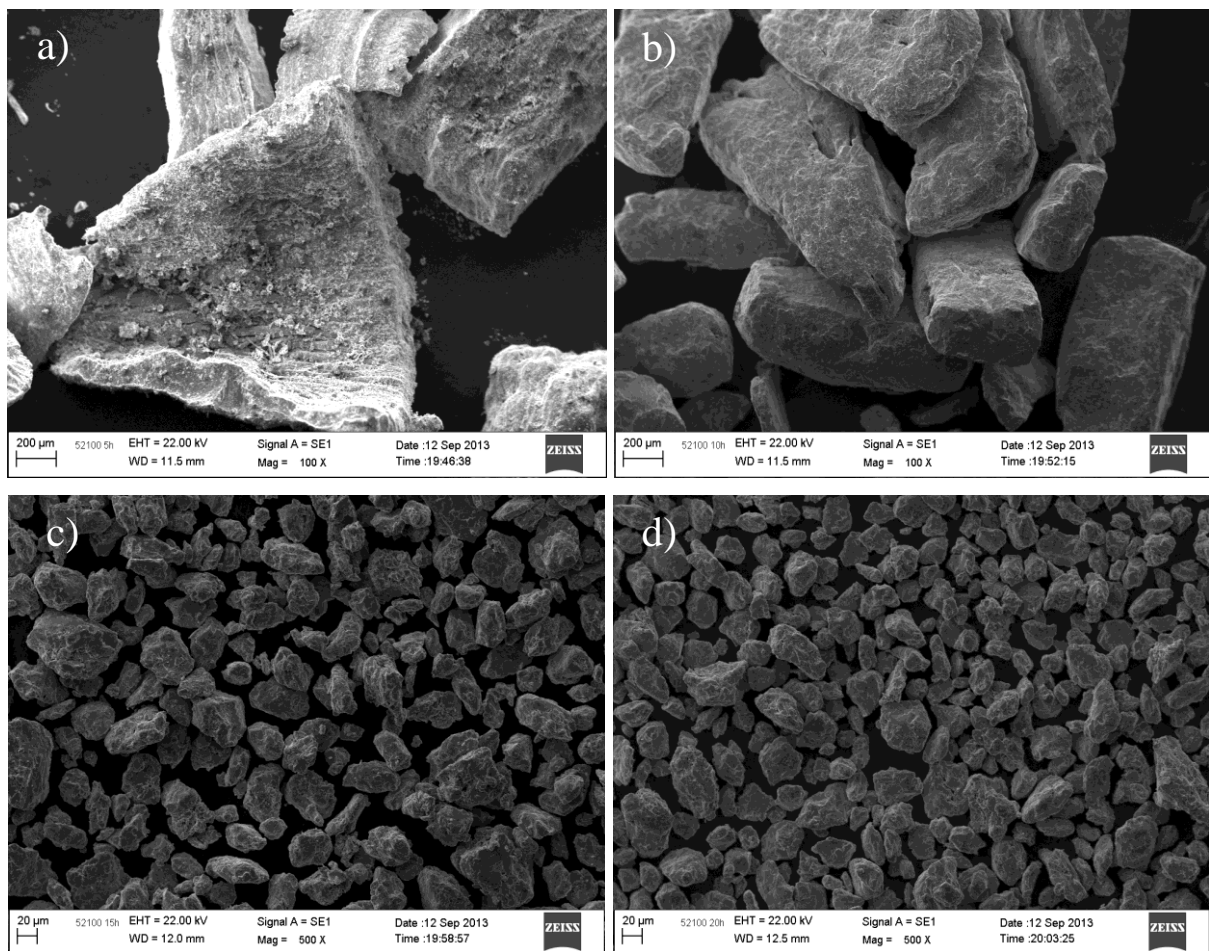


Figura 21: Fotomicrografia dos pós moídos por a) 5 horas, b) 10 horas, c) 15 horas e d) 20 horas

Ampliando as partículas obtidas com 10 e 15 horas de moagem, é possível observar pequenas partículas sobre partículas maiores, caracterizando a redução da partícula por fratura, como mostrado na Figura 22, e regiões com trincas, que surgiram durante o processo de moagem, causadas pelos severos impactos proveniente das bolas de moagem. É possível também notar a tendência das partículas para a forma arredondada, modificando as formas e tamanhos encontrados no tempo de 15 horas de moagem, Figura 23.

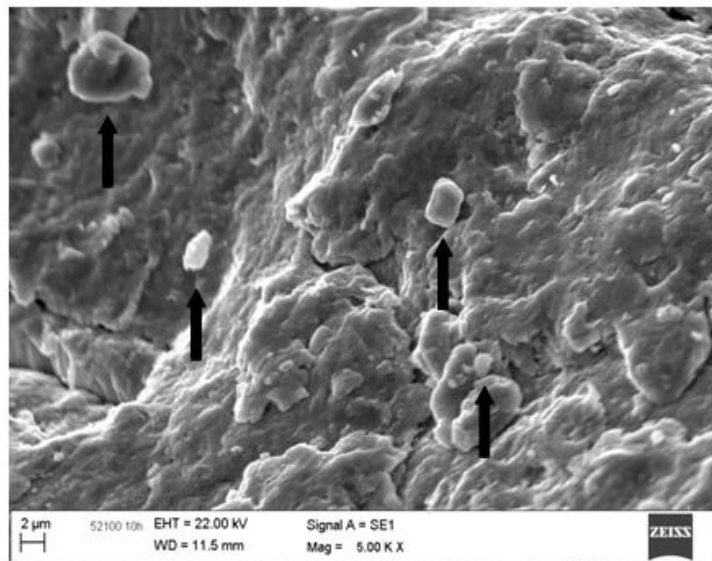


Figura 22: Fotomicrografia da superfície da partícula moída com 10 horas.

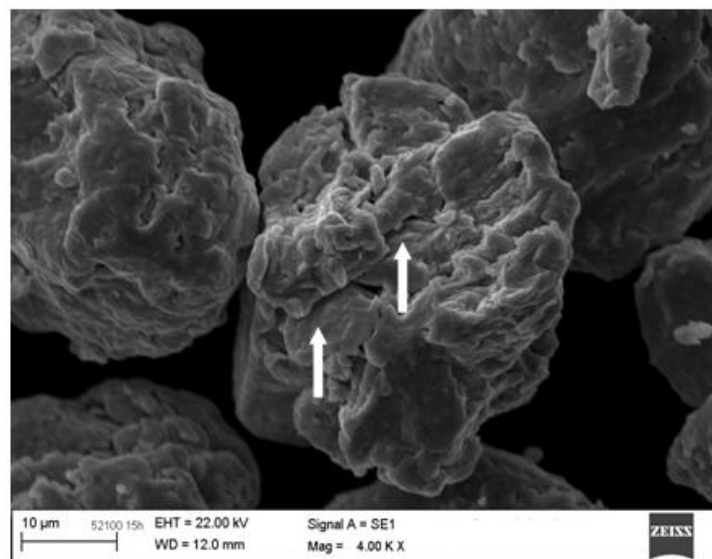


Figura 23: Fotomicrografia da superfície da partícula moída com 15 horas.

4.3 Moagem do Aço AISI 52100 Com Adição de Carbetos

4.3.1 Moagem do aço AISI 52100 com Adição de 1% de NbC

Observa-se nas Figuras 24a e 24b o pó do aço AISI 52100 com 1% de carbeto de nióbio (NbC), com 5 e 10 horas de moagem. As partículas de aço adquiriram forma de flocos com pequenas partículas distribuídas ao redor e sobre as partículas maiores. Observa-se que até 10 horas de moagem o efeito endurecedor do NbC sobre a matriz ainda não foi totalmente eficaz. Acima de 15 horas de moagem não observamos mais partículas em forma de flocos, como mostra a figuras 24c e 24d. Observamos aglomerados de partículas de tamanhos nanométricos o que fatalmente indica a ação do NbC sobre a matriz do aço AISI 52100. Também pode-se observar que para o tempo de moagem de 15 horas ocorre uma maior quantidade de aglomerados de partículas em relação ao tempo de 20 horas.

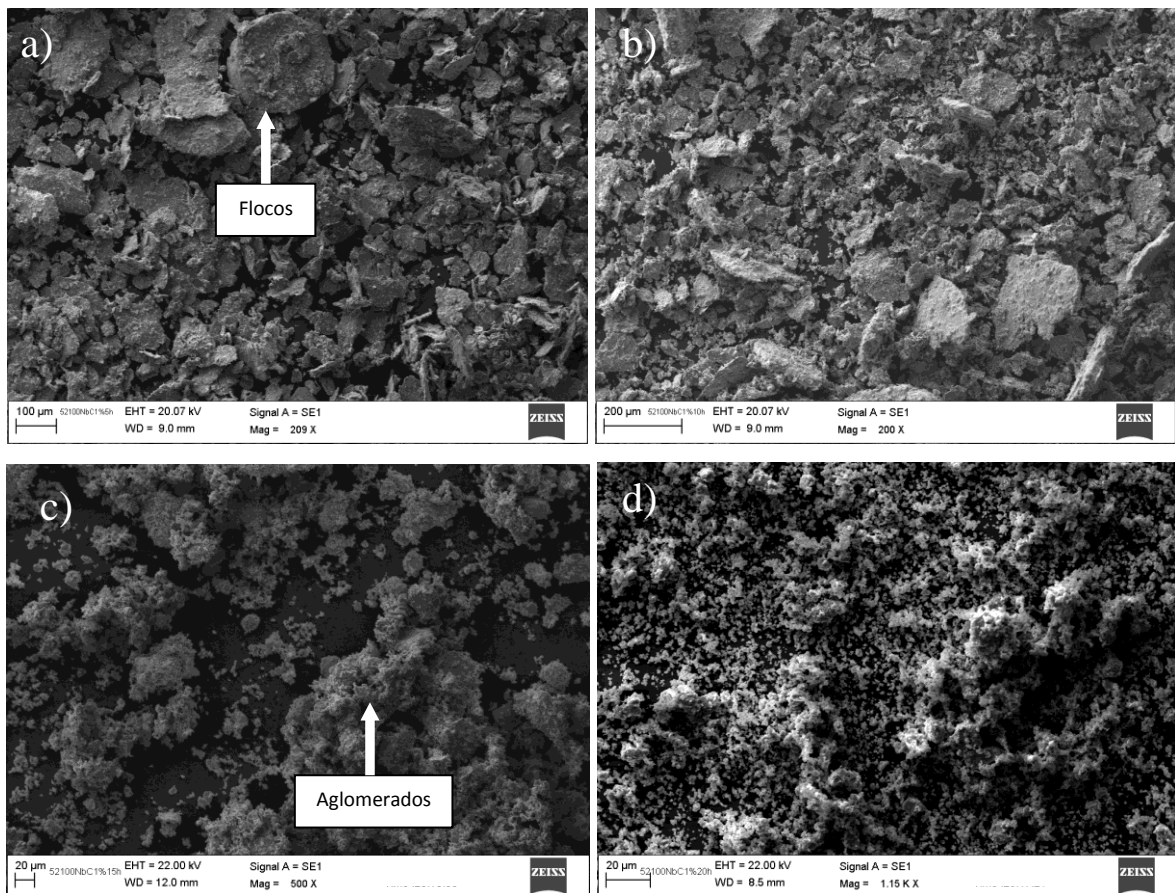


Figura 24: Fotomicrografias do pó do aço AISI 52100 com moagem de: a) 5 horas, b)10 horas, c)15 horas e d)20 horas com Adição de 1% de NbC

4.3.2 Moagem do Aço AISI 52100 com Adição de 2% de NbC

Nota-se uma maior redução do tamanho das partículas quando o teor de NbC utilizado é de 2%, como demonstrado na Figura 25. Com tempo de moagem de 5 horas pode-se observar partículas na forma de flocos com dimensões variando de 10 a 150 μm . Assim como na moagem com 1% de NbC quando utilizado o tempo de 10 horas de moagem pode-se observar partículas na forma de flocos com dimensão média de 40 μm , como mostrado nas Figuras 25a e 25b. Com tempos de moagem superior a 10 horas observa-se apenas a presença de agregados de partículas menores de tamanhos nanométricos sobre partículas maiores, como demonstrado nas Figuras 25c e 25d.

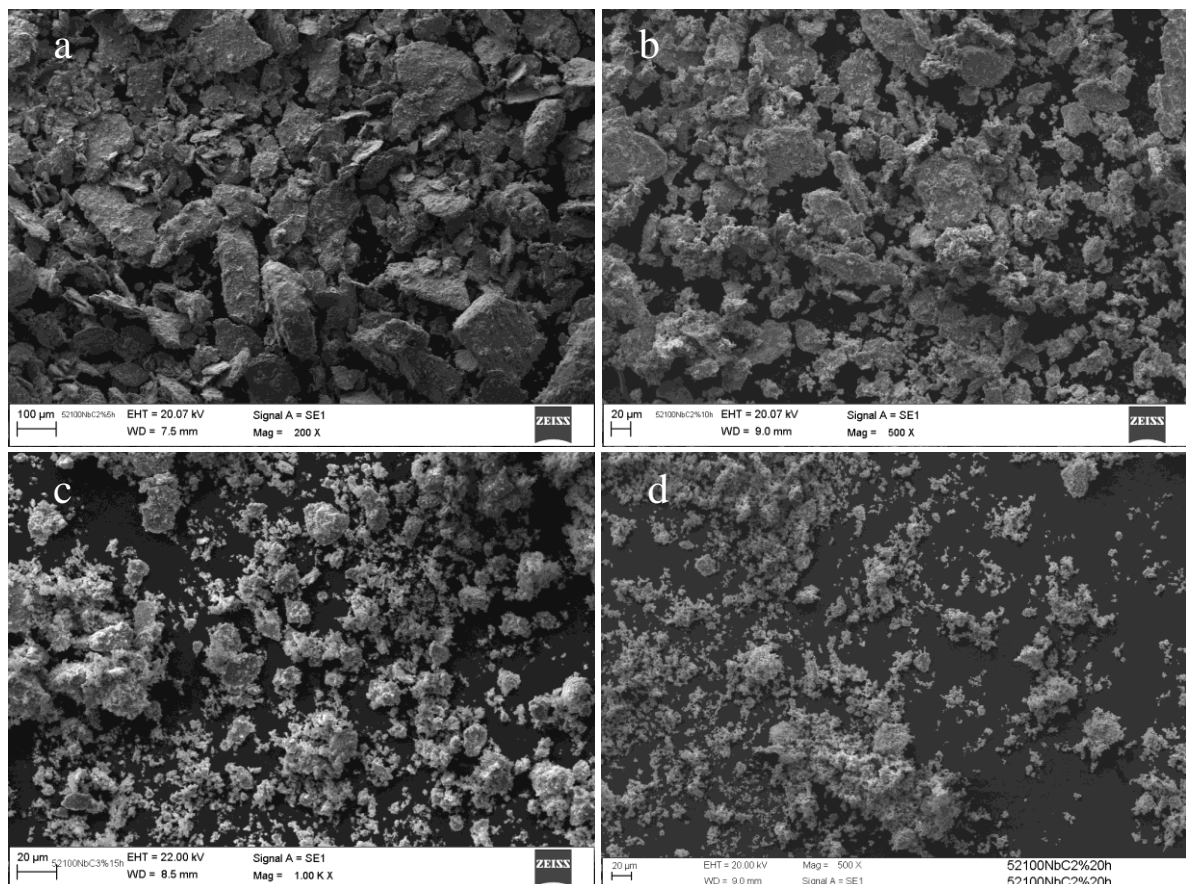


Figura 25: Fotomicrografias do pó do aço AISI 52100 com moagem de: a) 5 horas, b) 10 horas, c) 15 horas e d) 20 horas com Adição de 2% de NbC

4.3.3 Moagem do Aço AISI 52100 Com adição de 3% de NbC

Assim como nos pós moídos por 5 horas com 1 e 2% de NbC o pó com 3% de NbC apresentou grande quantidade de partículas em forma de flocos com dimensões em torno de $60\mu\text{m}$, como podemos observar na Figura 26a. Contudo, com 10 horas de moagem ao contrário das condições anteriores podemos observar uma quantidade inferior de partículas com forma de flocos e uma aumento de partículas aglomeradas, isto certamente devido a grande quantidade de NbC presente, mostrado na Figura 26b. A formação de aglomerados no processo de 1% e 2% de NbC se deu apenas com o tempo de 15 horas, indicando uma maior eficiência quando adicionado de 3% de NbC.

É possível observar nos tempos de 15 e 20 horas de moagem partículas nomométricas em grande quantidade, formação de aglomerados com tamanho em torno de 10 a $20\mu\text{m}$, conforme Figuras 26c e 26d.

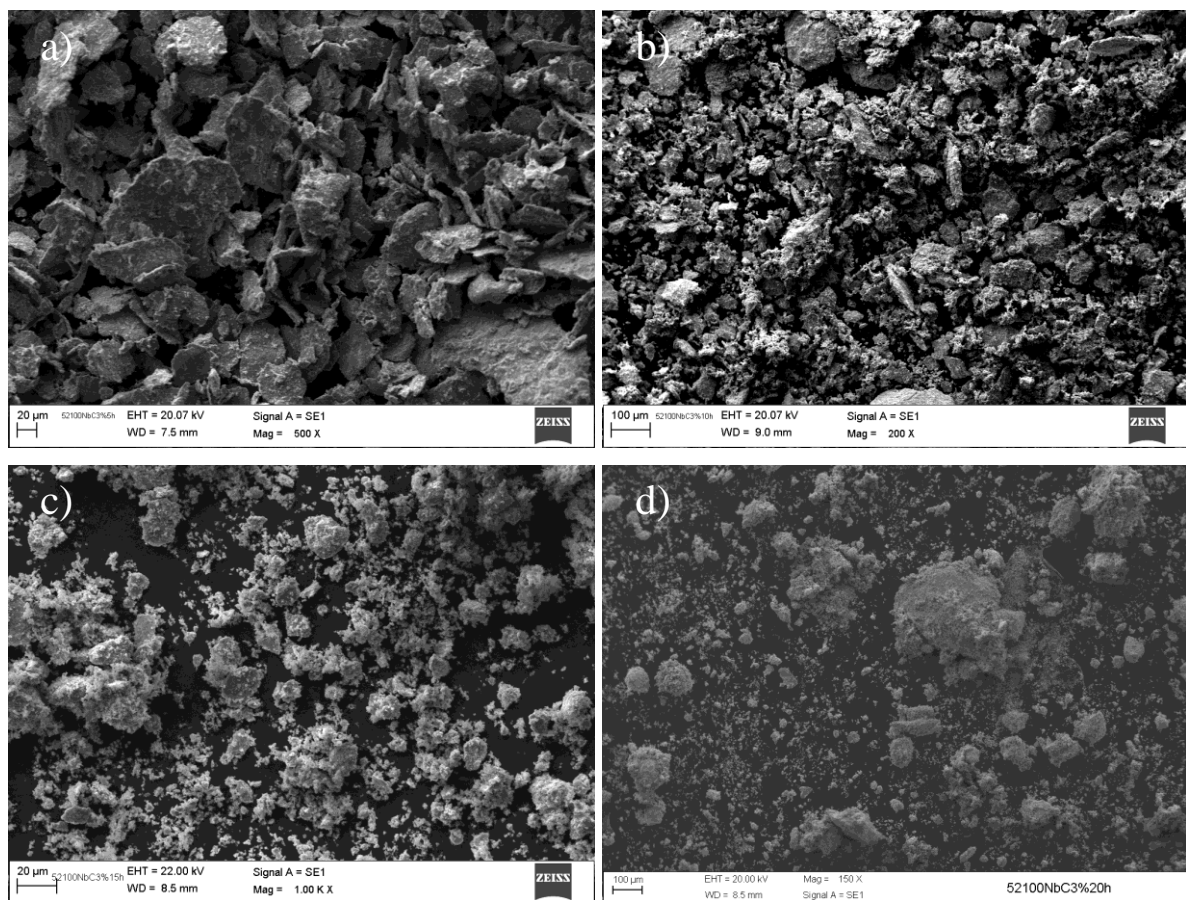


Figura 26: Fotomicrografias do pó do aço AISI 52100 com moagem de: a) 5 horas, b) 10 horas, c) 15 horas e d) 20 horas com Adição de 3% de NbC

4.3.4 Moagem do Aço AISI 52100 com Adição de 1% de TiC

Pode-se observar na Figura 27a com 5 horas de moagem as partículas adquiriram uma morfologia de flocos e com o aumento do tempo de moagem para 10 horas as partículas começaram a diminuir de tamanho começaram a formar aglomerados, (Figura 27b). Com 15 horas de moagem observou-se uma grande diminuição dos tamanhos das partículas e uma maior formação de aglomerados como mostra a Figura 27c e 27d.

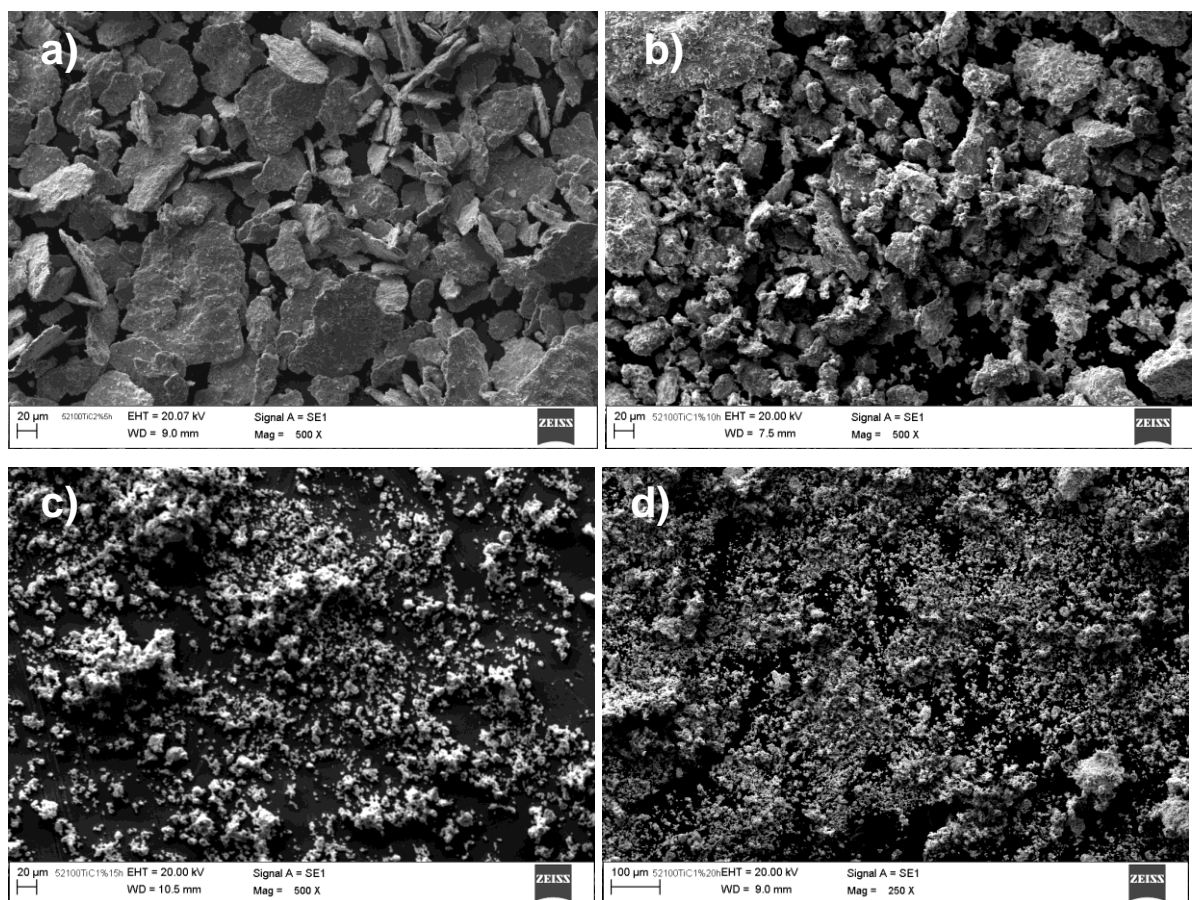


Figura 27: Fotomicrografias do pó do aço AISI 52100 com moagem de: a) 5 horas, b) 10 horas, c) 15 horas e d) 20 horas com Adição de 1% de TiC.

4.3.5 Moagem do Aço AISI 52100 com Adição de 2% de TiC

Com o aumento da quantidade de TiC para 2% podemos notar que com 5 horas as partículas se tornaram acicular e não na forma de flocos como ocorreu com 1 % de TiC, contudo o tamanho das partículas permaneceu entre 50 e 200 μm , (Figura 28a). No entanto, as partículas com 10 horas teve uma grande diminuição se comparado a de 10h, com 1% de TiC. Isto esta relacionado com a quantidade de carbeto de TiC adicionado, (Figura 28b). Nota-se a formação de agregados nos tempos de 15 e 20 horas de moagem, Figura 28c e 28d.

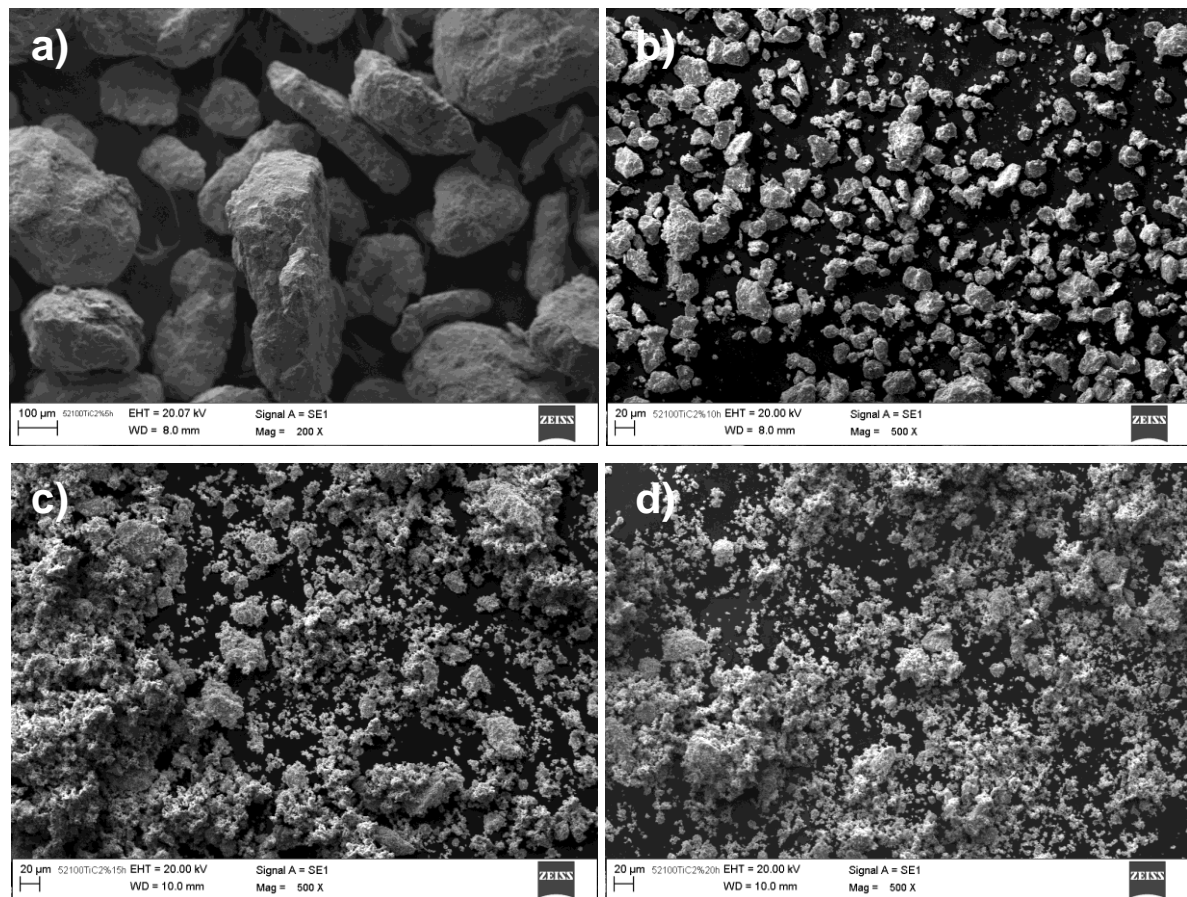


Figura 28: Fotomicrografias do pó do aço AISI 52100 com moagem de: a) 5 horas, b) 10 horas, c) 15 horas e d) 20 horas com Adição de 2% de TiC.

4.3.6 Moagem do Aço AISI 52100 com Adição de 3% de TiC

Com 5 horas de moagem e 3% TiC, as partículas aderiram a forma aciculares com dimensões de até 200 μm , (Figura 29a). Já com 10 horas de moagem pode-se observar a presença de agregados o que não ocorreu com 1 e 2 % de TiC, (Figura 29b). Nas Figuras 29c e 29d, observa-se partículas de tamanho nanométrico após moagem de 15 e 20 horas respectivamente. Pode-se verificar também Figuras 29c e 29d, a grande quantidade de partículas aglomeradas.

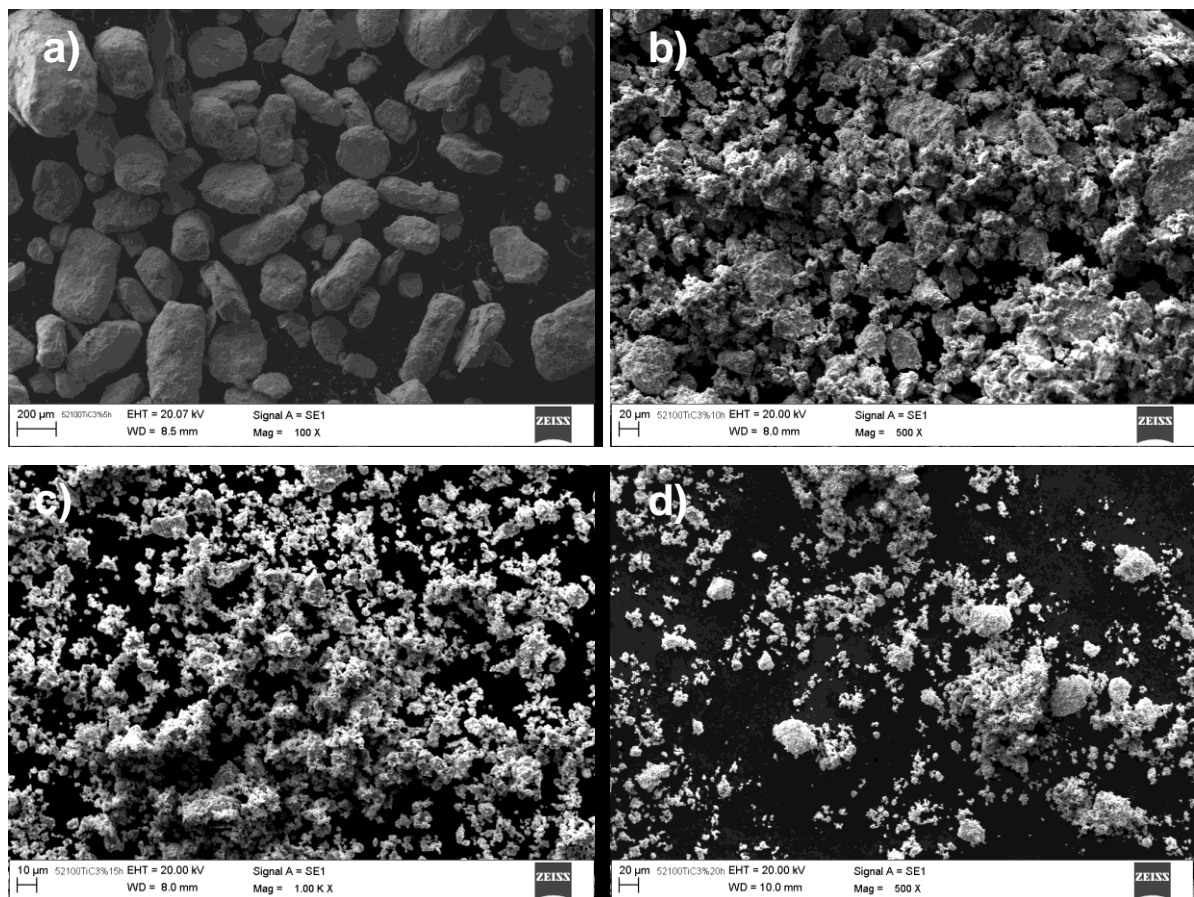


Figura 29: Fotomicrografias do pó do aço AISI 52100 com moagem de: a) 5 horas, b) 10 horas, c) 15 horas e d) 20 horas com Adição de 3% de TiC.

4.4 Análise comparativa das Amostras com e sem Adição de Carbetos

O aumento do tempo de moagem associado a adição de carbetos teve grande influência na redução das partículas do aço AISI 52100, assim como na morfologia final das partículas. Para efeito de comparação será mantido o tempo de moagem para as diversas composições. Foram avaliados todos os tempos de moagem 5, 10, 15 e 20 horas.

4.4.1 Comparativo entre as amostras com 5 horas de moagem.

Pode-se observar na Figura 30a, que com 5 horas de moagem não houve alteração da morfologia do cavaco, contudo com a adição de 1% de NbC o cavaco se transformou em partículas com morfologia de flocos, como mostra a Figura 30b. Com 2% de NbC as partículas ainda possuem uma morfologia de flocos com pequenas partículas sobre a superfície de partículas maiores, (Figura 30c). Aumentando o teor de NbC para 3% houve o aparecimento de uma maior quantidade de partículas depositadas sobre partículas maiores, contudo a morfologia das partículas não se modificou, (Figura 30d).

Quando adicionado o TiC na moagem dos cavacos do aço AISI 52100 o mecanismo de formação das partículas não foi o mesmo de quando adicionado NbC, com 1% de TiC as partículas tenderam a uma morfologia em flocos, (Figura 30e). Contudo com o aumento da quantidade de TiC de 2 e 3% as partículas adquiriram uma forma acicular com dimensões variando de 20 a 200 μm , não havendo a formação de partículas menores sobre partículas maiores (Figura 30f e 30g). Isto certamente ocorre pela maneira o qual, as partículas dos penetram nas partículas do aço AISI 52100.

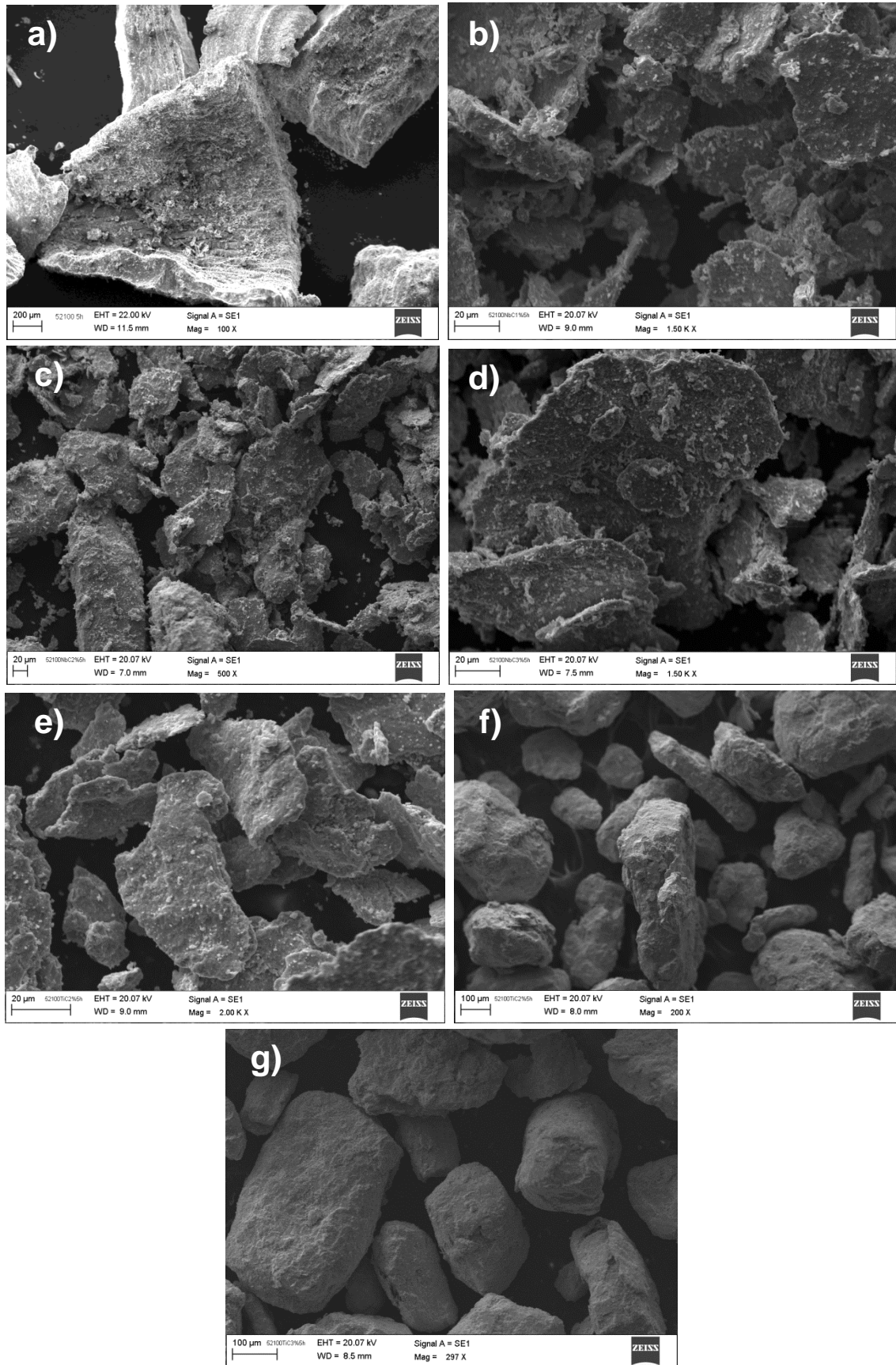


Figura 30: Fotomicrografia para as diversas composições: aço puro, com NbC e com TiC, com 5 horas de moagem.

4.4.2 Comparativo entre as amostras com 10 horas de moagem.

Verifica-se na (Figura 31a), do aço AISI 52100 com a adição de carbetos e moído por 10 horas as partículas assumem um formato acicular com dimensões de até 400 μm . Com a adição de 1 % de NbC, notar-se o aparecimento de quantidade apreciável de agregados, conforme Figura 31b. Com 2 e 3 % de NbC a quantidade de agregados aumenta assim como ocorreu com 5 horas de moagem nesta mesma proporção e algumas partículas ainda tem o formato de flocos, (Figura 31c e 31d).

Com a adição de 1 e 2 % de TiC as partículas não ocorre o aparecimento de grande quantidade de agregados e diferentemente se comparado as partículas moídas por 5 horas não tendem a forma acicular, como mostra a (Figura 31e, 31f). Com 3% de TiC as partículas formaram grande quantidade de agregados que consistem de partículas pequenas sobre as maiores, (Figura 31g).

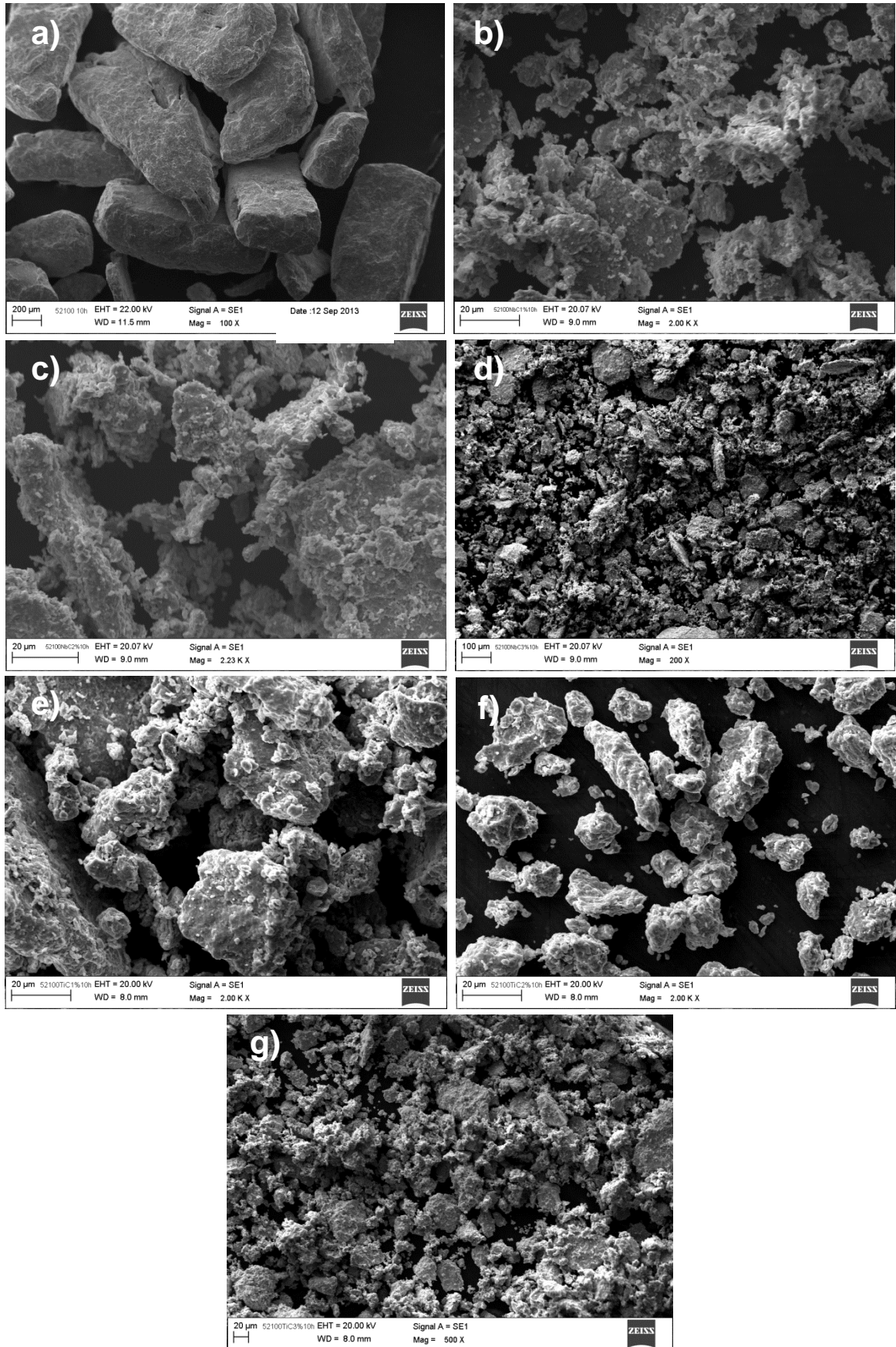


Figura 31: Fotomicrografia para as diversas composições composições: aço puro, com NbC e com TiC com 10 horas de moagem

4.4.3 Comparativo entre as amostras com 15 horas de moagem.

Com 15 horas de moagem podemos observar que as partículas de AISI 52100 sem adição dos carbeto tomam uma forma acicular com tamanhos na ordem de 5 a 40 μm , (Figura 32a). Para adições de 1, 2 e 3% de NbC nota-se que as partículas formaram aglomerados que consistem de partículas pequenas sobre partículas maiores, Figura 32b, 32c e 32d.

Quando adicionado partículas de TiC nas concentrações de 1, 2 e 3% a quantidade de aglomerados aumentou já na concentração de 1%, (Figuras 32e, 32f e 32g). Em comparação com a fotomicrografia da (Figura 32e), que corresponde a 1% de TiC com 15 horas de moagem, podemos observar a quase ausência de aglomerados indicando que com o aumento do tempo de moagem ocorre a modificação da morfologia e tamanho das partículas.

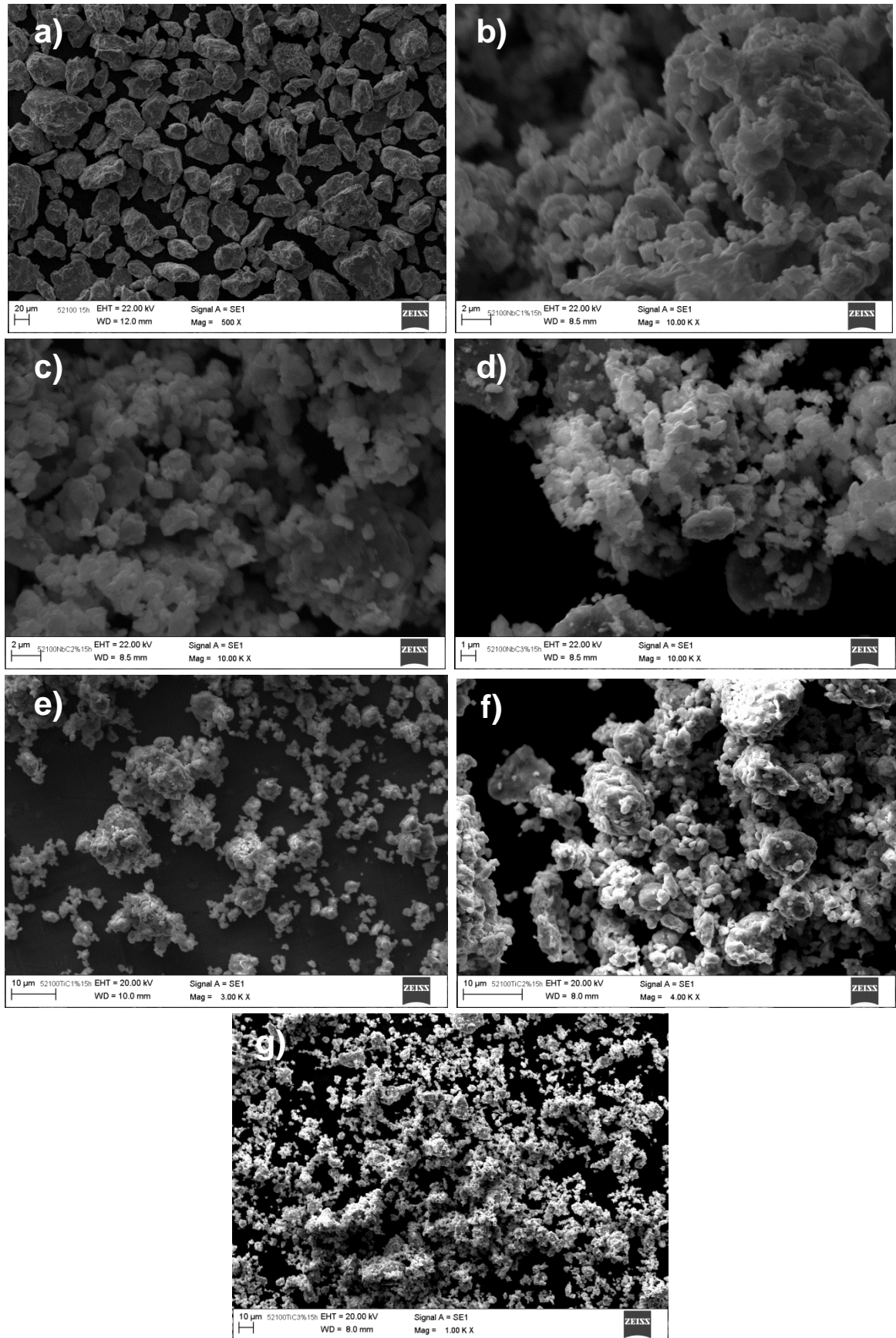


Figura 32: Fotomicrografia para as diversas composições: composições aço puro, com NbC e com TiC, com 15 horas de moagem

4.4.4 Comparativo entre as amostras com 20 horas de moagem

Pelas fotomicrografias das Figura 33a até 33g, podemos notar a grande influência dos carbetos na diminuição das partículas do aço AISI 52100. Com 20 horas de moagem sem a utilização dos carbetos, (Figura 33a), de NbC ou TiC não foi possível produzir partículas na escala nanométrica as partículas ficaram com dimensões que variavam de 2 a 20 μm .

Para a moagem do AISI 52100 com adição de carbetos foi possível obter partículas em escala nanométrica, isto certamente em função dos carbetos adicionados. Podes-se observar também que o TiC teve maior influência do que o NbC na obtenção de partículas nanométricas, (Figura 33 d e 33g).

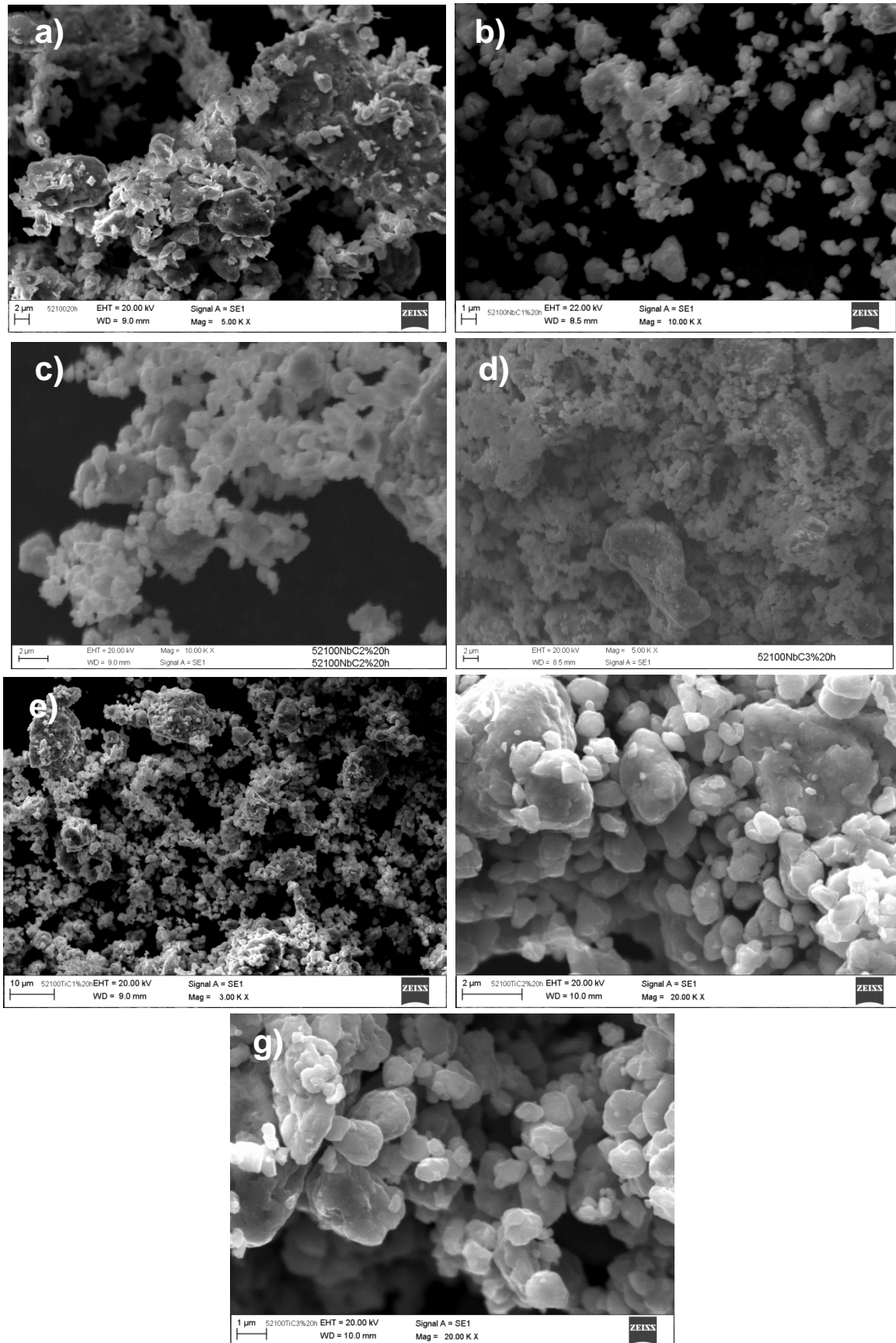


Figura 33: Fotomicrografia para as diversas composições: composições aço puro, com NbC e com TiC, 20 horas de moagem.

4.5 Mecanismo de redução do cavaco com a adição de carbonetos de NbC e TiC

A moagem do aço AISI 52100 com Carbeto, tem como produto final, pó do aço com partículas de carbeto de NbC ou TiC, incorporado na sua matriz. A característica deste processo de moagem é dúctil-frágil, onde o aço AISI 52100 tem comportamento de dúctil e o NbC e TiC, que são considerados materiais cerâmicos, têm características de matérias frágeis.

Como o aumento do tempo de moagem, o NbC e TiC também sofreram a redução do tamanho original, devido a ação da moagem. Nota-se nos tempos de 5 e 10 horas de moagem os carbetos ainda são visíveis como se pode verifica na (Figura 34). Nos tempos de 15 horas e 20 horas os carbetos não são mais visíveis, isto devido a incorporação do carbetos na matriz do aço. A incorporação dos carbetos pelo aço AISI 52100, ocorre devido ao tamanho reduzido das partículas carbonetos em relação ao tamanho da partícula do aço, e também pela ação mecânica proporcionada pelos impactos gerados pelas colisões da esferas com as partículas dúctil – frágil. Com os impactos repetitivos das esferas com as partículas do aço, de comportamento dúctil, incorpora as partículas frágeis dos carbetos de nióbio e titânio, deixando-os de serem vistos na superfície da partícula de aço AISI 52100.

O processo de moagem do aço com carbetos reduziu o aço em partículas nanométricas, o que não ocorreu com a moagem do aço AISI 52100 puro. Julga que o mecanismo de redução foi devido aos carbetos incorporados, que agem como agentes de concentração de tensões internas, que são provenientes das colisões do processo de moagem. Como o processo contínuo de colisões as partículas do aço AISI 52100 é cada vez mais encruada e o nível de tensão se eleva até que no ponto onde esta localizado os carbetos ocorre a nucleação de trincas, fraturando o material, reduzindo assim o tamanho das partículas até a escala nanométrica.

4.6 Identificação das Partículas de NbC e TiC

Para identificação dos carbonetos tanto de NbC ou TiC foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) modo elétrons retroespalhado (ER) que indica as fases presentes no material pelo peso atômico. Na fotomicrografia da figura 34 do aço AISI 52100 com 3% de NbC e 5 horas de moagem é possível observar pontos mais claros sobre partículas maiores e escuras onde foram relacionados as partículas de carbetos.

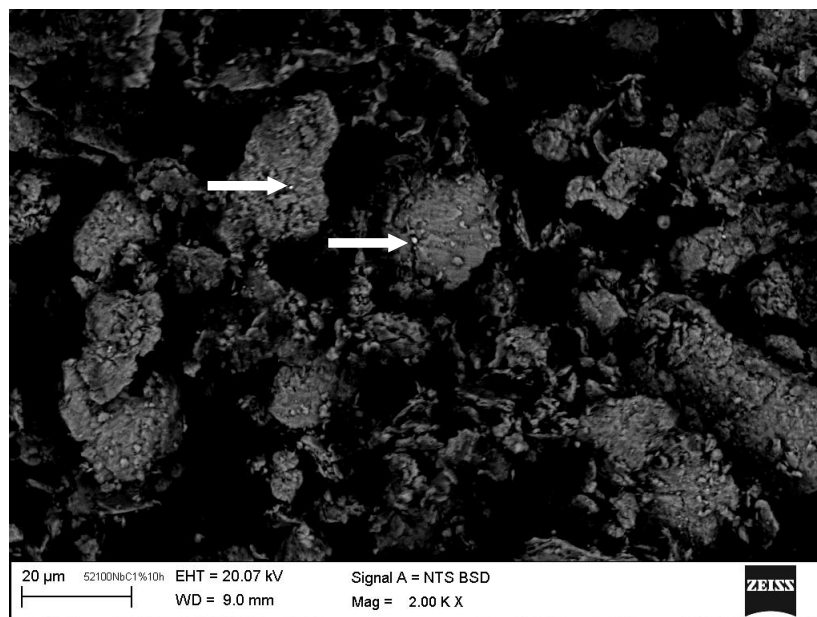


Figura 34: Fotomicrografia das partículas de AISI 52100 com partículas de NbC

Com o aumento do tempo de moagem as partículas de carbetos de NbC e TiC além de diminuir sua granulometria, também foram incorporadas pelas partículas do aço AISI 52100. Para efeito de comparação as Figuras 35a e 35 b, foram realizadas no modo SE e BSD para que fosse possível avaliar a os carbetos incorporados no aço AISI 52100. As fomicografias foram tiradas com 20 horas de mogem da composição AISI 52100 com 3% de TiC, tempo que melhor demonstrou a incorporação do carbeto pela materiz do aço. Regiões que apresentam uma diferença de coloração como indicado pelas setas na Figura 35b, indicam regiões que tiveram o carbeto incorporado.

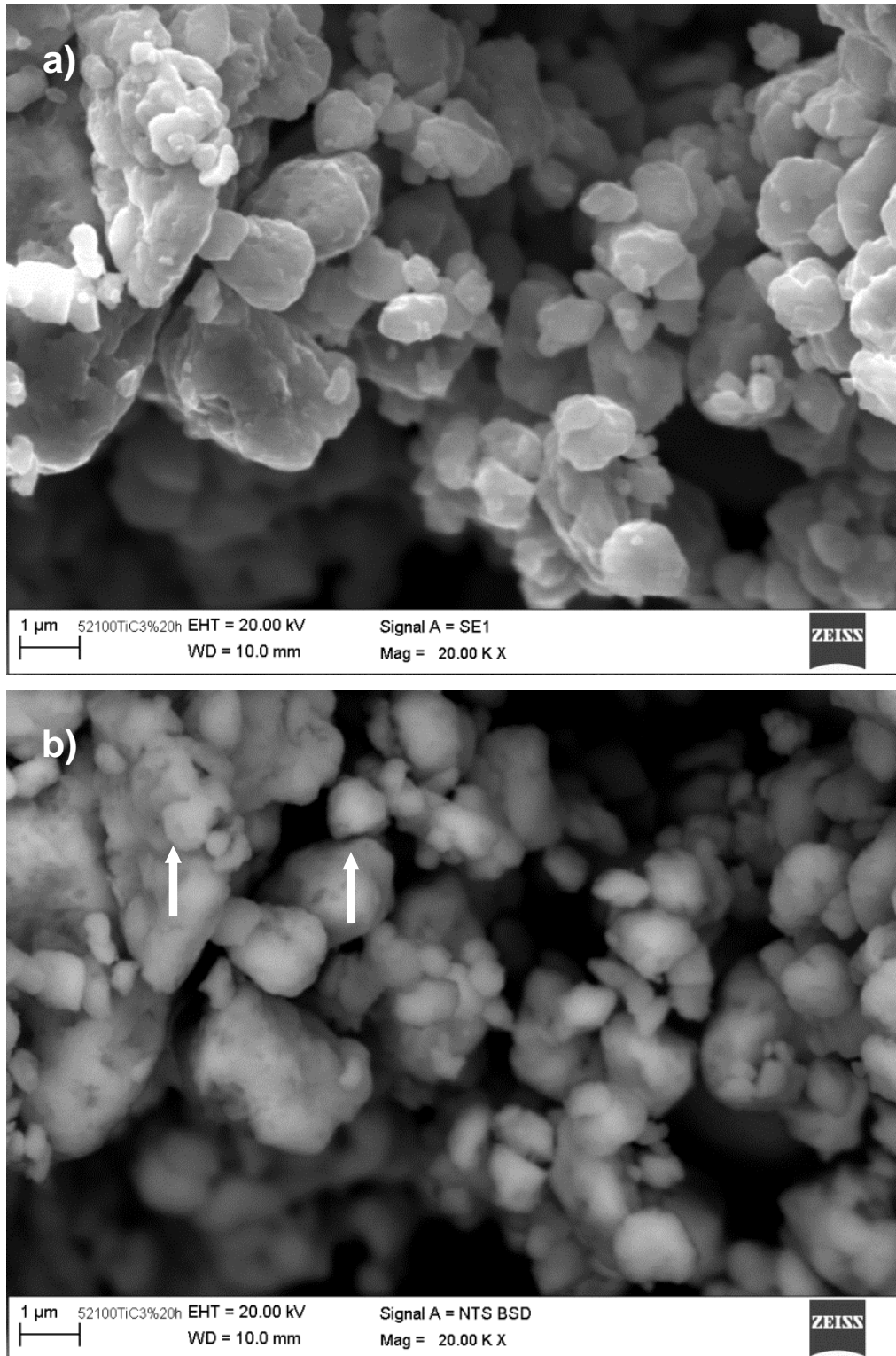


Figura 35: Fotomicrografia no modo RE com TiC moído por 20 horas. a) Modo do MEV SE, b) Modo do MEV BSD.

4.7 Utilização do raios X para Identificação dos Carbetos

Para a constatação da ausência dos carbeto de NbC e TiC na amostra pura do aço AISI 52100, como da sua presença após vinte horas de moagem foi utilizado a técnica de raios X do MEV. A Figura 36, mostra a região delimitada por um retângulo, região onde foi realizado a análise por raios X para a detecção dos elementos químicos da amostra com 20 horas de moagem do aço AISI 52100 sem adição de carbeto. O resultado da análise não detectou a presença de Nióbio ou titânio, foi apenas detectado a presença dos elementos constituintes do aço AISI 52100, mostrado na (Figura 37).

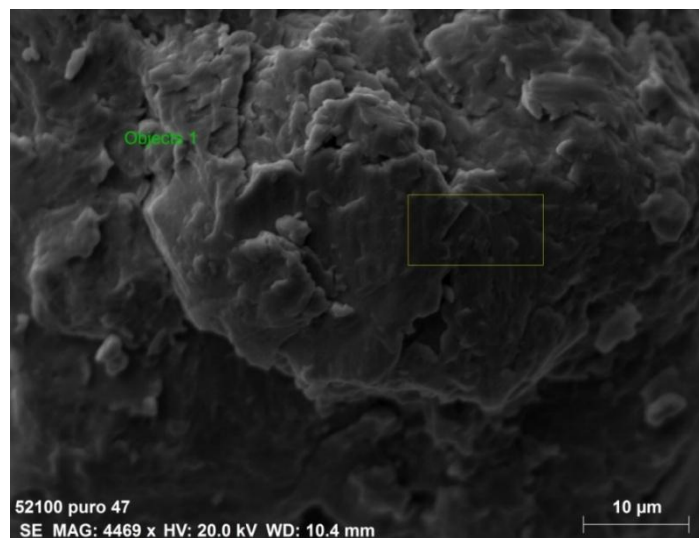


Figura 36: Fotomicrografia da região de análise do Aço AISI 52100 puro

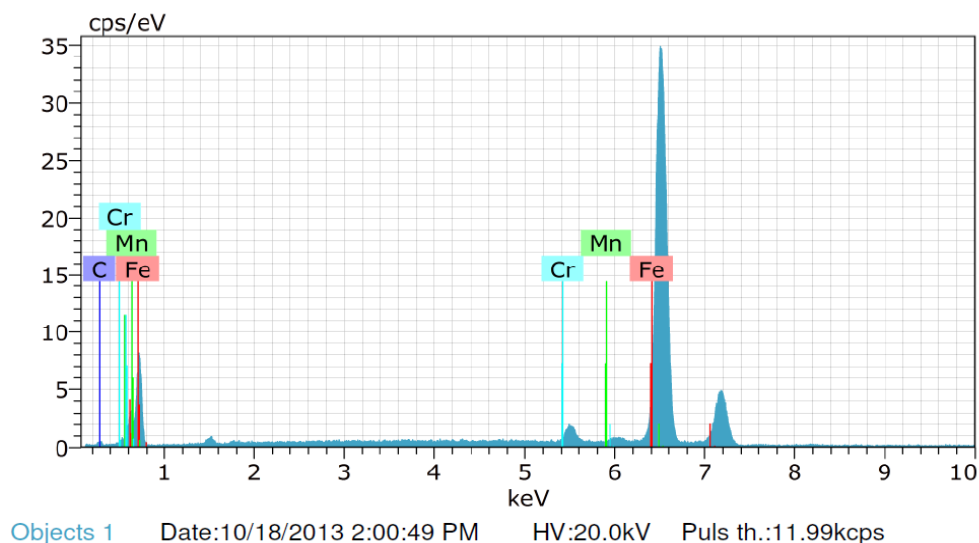


Figura 37: Análise química por raios X do aço AISI 52100 sem adição de carbeto

A amostra aço AISI 52100 com NbC, moído por 20 horas, (Figura 38), foi mapeada utilizando a análise de raios X, para de terminação dos elementos químicos. O resultado da análise de raios X, é mostrado na (Figura 39).

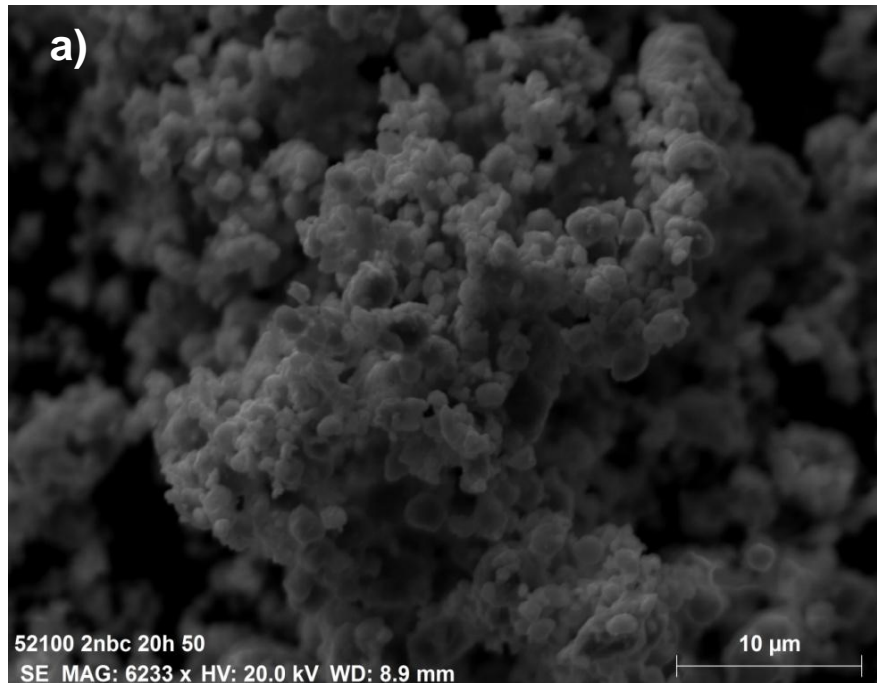


Figura 38: Fotomicrografia da região de análise do aço AISI 52100 moído por 20 horas com adição de NbC

Pode-se detectar com a análise do histograma gerado pela análise de raios x da amostra do aço AISI 52100 como adição do NbC, moída por 20 horas, a presença do pico de nióbio, que caracteriza a incorporação do NbC pelo aço AISI 52100, mostrado na (Figura 39).

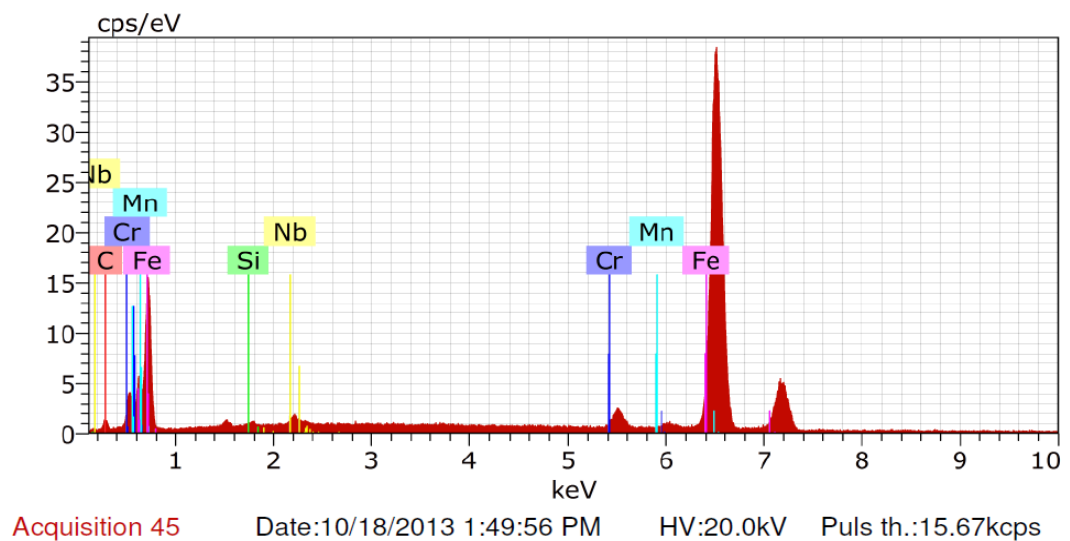


Figura 39: Análise química por raios X do aço AISI 52100 com NbC moído por 20 horas

A Figura 40, mostra a área onde foi utilizado a análise de mapeamento por raios X para de terminação dos elementos químicos da amostra do aço AISI 52100 com TiC moído por 20 horas.

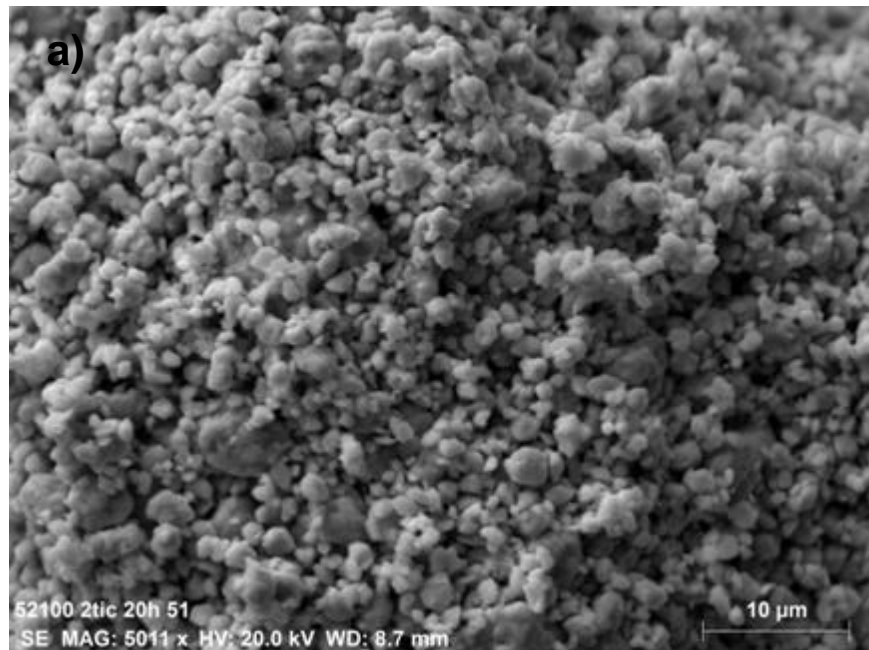


Figura 40: Fotomicrografia da região de análise do Aço AISI 52100 moído por 20 horas com adição de TiC

Como o histograma, (Figura 41), gerado pela análise de Raio X, da amostra AISI 52100 com TiC moído por 20 horas, foi possível verificar a presença do elemento químico Titânico, comprovando a incorporação do TiC, pelo aço AISI 52100 durante o processo de moagem.

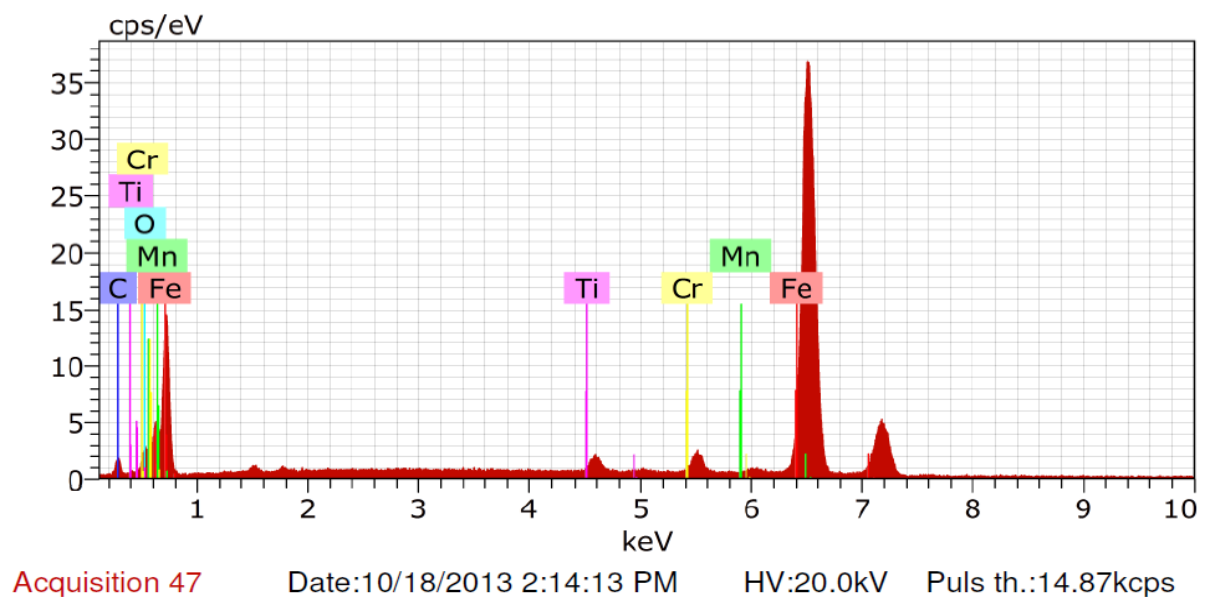


Figura 41: Análise química por raios X do aço AISI 52100 com Carboneto de Titânio

Para avaliação do tamanho de partícula do aço AISI puro com NbC, foi utilizado um a técnica da granulometria a laser ou sedígrafo a laser. Como mostrado na Figura 42, relativa a distribuição granulométrica das partículas do aço AISI puro moído por 20 horas, a distribuição teve grande concentração em volume das partículas, acima de 10 μ m.

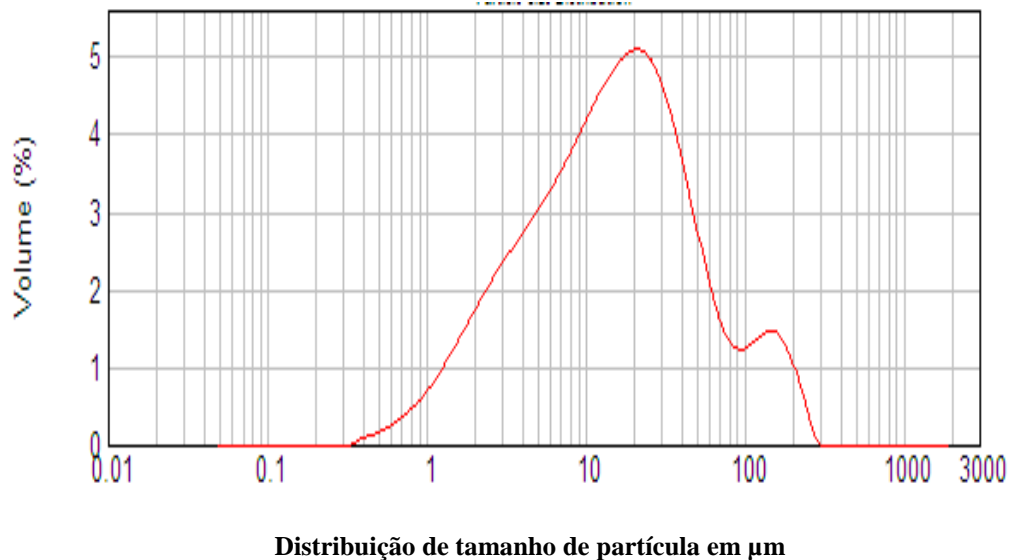


Figura 42: Distribuição do tamanho das partículas da amostra de Aço 52120 puro

A Figura 43 mostra a concentração por volume das partículas do aço AISI 52100 com adição de 3% NbC após 20 horas de moagem. Pode-se notar que o volume de partículas menores que 10 aumentou significativamente, mostrando a eficiência da adição de carbeto na moagem de alta energia do aço AISI 52100.

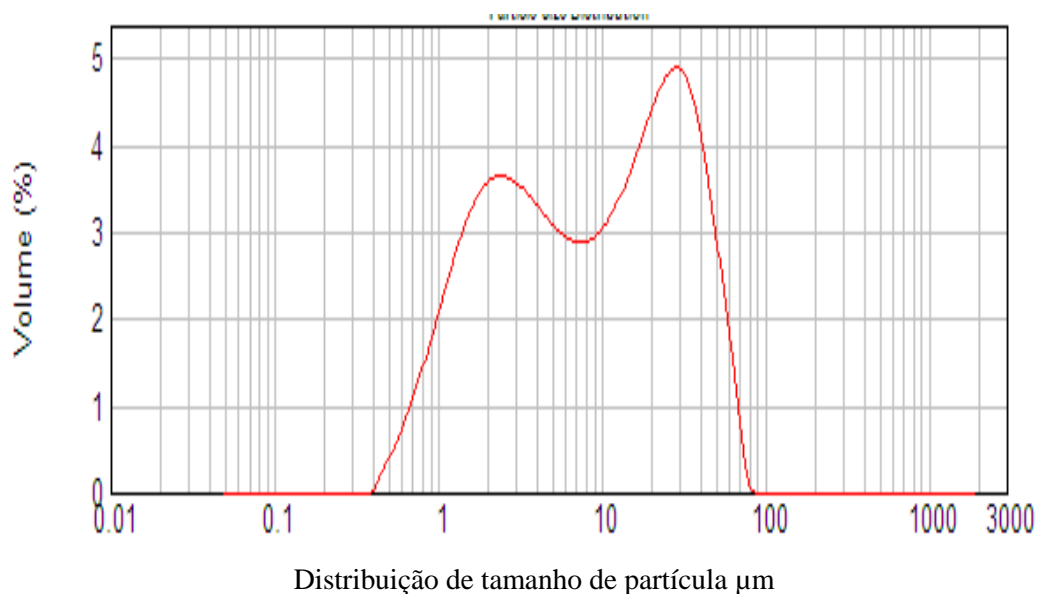


Figura 43: Distribuição do tamanho das partículas da amostra de Aço 52120 com 3% de NbC

Para efeito de comparação, a Figura 44, mostra a sobreposição dos valores obtidos para a moagem do AISI 52100 puro e com a adição de 3% de NbC, onde é percebido o aumento do volume de partículas menores que 10 μ m obtidos com a moagem do aço AISI 52100 como adição de NbC.



Figura 44: Comparação entre a distribuição do tamanho de partícula do aço AISI 52100 puro e com adição de 3% de NbC.

5. CONCLUSÃO

Após a realização deste trabalho podemos concluir:

- Pode-se constatar a possibilidade de transformação do cavaco proveniente da usinagem de uma barra do aço AISI 52100 em pó, utilizando a moagem de alta energia com a adição de carbetos;
- O aumento no tempo de moagem melhora a eficiência da moagem, obtendo partículas de tamanhos nanométricos em tempos maiores de moagem. Dos tempos empregados para a moagem de 5h, 10h, 15h e 20 horas, o tempo de 20 horas obteve o melhor resultado na formação de partículas nanométricas.
- Com o aumento do tempo de moagem e porcentagem de carbetos, houve a elevação da formação de aglomerados tanto para a moagem que utilizou do NbC e TiC. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o TiC, na obtenção de partículas nanométricas.
- Quanto maior a porcentagem de carbetos de NbC ou TiC inserido no aço AISI 52100 adicionados, mais eficiente se torna o processo de diminuição de partículas.
- Com o aumento do tempo de moagem do aço AISI 52100 os carbetos adicionados após 10 horas de moagem são envolvidos pelas partículas do aço aumentando assim a eficiência na diminuição do tamanho de partícula.

6. TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a temperatura e tempo de sinterização dos pós-obtidos do aço AISI 52100 com adição de NbC e TiC;
- Estudo das fases formadas após sinterização;
- Avaliar a densificação adquirida após sinterização reduzindo ao máximo a porosidade, através de estudo da prensagem isostática;
- Avaliar a resistência mecânica por compressão, tração e resistência ao desgaste.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICOS

- [1] Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico. Centro de gestão e estudos estratégicos, Brasília, http://www.abmbrasil.com.br/epss/arquivos/documentos/2011_4_18_16_42_43_32042.pdf > Acesso e: 03 Dezembro 2012.
- [2] Relatório de sustentabilidade 2008. Instituto Aço Brasil http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/sustentabilidade/downloads/Relatorio_2007.pdf Acesso em: 04 Dezembro 2012
- [3] Santos.L.M.M, Siderurgia para cursos tecnológicos, Editora ETFOP, ed:1, 2007.
- [4] H.K.D.H. Bhadeshia; Steels for Bearings; Progress em Materials Science; v.57; pp 268-435,2012
- [5] A. Ramesh, S.N. Melkote / International Journal of Machine Tools & Manufacture 48 (2008) 402–414
- [6] ASM International Handbook Committee. Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys; Volume 1 of the 10th, pp 986-992; published in 1990, Edition Metals Handbook.
- [7] C.A. Stickels, “Carbide Refining Heat Treatments for 52100 Bearing Steels” Metallurgical Transactions A, Vol. 5, 1974, pp 865-874.
- [8] Vicenti Chiaverine; Tratamentos térmicos das ligas ferrosas; São Paulo 1985
- [9] Marder AR, Bencoter AO. Microcracking in plate martensite of AISI 52100 steel. Metall Mater Trans B 1970;1:3234–7.
- [10] P. Acosta, Microstructural characterization of an ultrahigh carbon and boron tool steel processed by different routes; Materials Science and Engineering A206 (1996) 194-20
- [11] K.Tsubota, T.Sato, Y. Kato, K.Hiraoka, and R.Hayashi. Bearing steels in the 21 st century. In J.J C.Hoo and W.B.Green, Editors, Bearings Steels: into the 21st Century, pages 202-215, Pennsylvania, USA, 1998. American Society for testing of Materials.
- [12] Grange RA. The rapid heat treatment of steel. Metall Trans 1971;2:65–78.
- [13] J. Chakraborty; Department of Metallurgical and Materials Engineering, Indian Institute of Technology; India Scientific Services and Research and Development, Tata Steel, Jamshedpur 831 001, Jharkhand, India; Received 20 March 2009; revised 27 May 2009;
- [14] Monma K, Maruta R, Yamamoto T, Wakikado Y. Effect of particle sizes of carbides and amounts of undissolved carbide on the fatigue life of bearing steel. J Jpn Inst Met 1968;32:1198–204
- [15] C.V. Darragh, J.J. Done, and P.C. Weigel. New bearing steel combines high hardenability, low cost. Metal Progress, 100:74-75,1971
- [16] H.Brandis, F.Berentzen, S.Engineer, and W.Schmidt. Development of a new ball bearing steel. H`arterei-technische Mitteilungen, 39:173 – 179. 1984.
- [17] Anonymous. The effect of carbide network on the life of AISI 52100 in rolling contact fatigue. Technical report May 6, Federal-Mogul Corporation, Derbyshire, UK; 1982.
- [18] Gembalova P, Boruta J, Grycz E, Cmiel KM. Hot forming parameters research of bearing steel. Arch Civil Mech Eng 2007:721–8.

- [19] Chattopadhyay S, Sellars CM. Kinetics of pearlite spheroidisation during static annealing and during hot deformation. *Acta Metall* 1982;30:157–70.
- [20] Beswick JM. The effect of chromium in high carbon bearing steels. *Metall Mater Trans A* 1987;18:1897–906.
- [21] Wadsworth J, Sherby OD. Influence of chromium on superplasticity in ultra-high carbon steels. *J Mater Sci* 1978;13:2645–9.
- [22] Carter TL, Butler RH, Bear HR, Anderson WJ. Investigation of factors governing fatigue life with the rolling-contact fatigue spin rig. *Tribol Trans* 1958;1:23–32.
- [23] Beswick JM. Fracture and fatigue crack propagation properties of hardened 52100 steel. *Metall Mater Trans A* 1989;20:1961–73.
- [24] G.E. Hollox, R.A. Hobbs, e J.M. Hampshire, “Lower Bainite Bearings for Adverse Environments” *Wear*, Vol. 68, 1981, 229-240.
- [25] O’Brien JM, Hosford WF. Spheroidization of medium-carbon steels. *J Mater Eng Perform* 1997; 6: 69 –72.
- [26] LI Hong-juan, New Spheroidizing Technique of Ultra-High Carbon Steel With Aluminum Addition; *Journal of Iron and Steel Reserch, International*. 2006,13(3): 09-13
- [28] TORRES, C.S; SHAEFFER, L: Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do compósito WC-Ni: *Rem: Revista Matéria* 2010, vol.15 no.1
- [29] Sherif El-Eskandarany, Fabrication and characterizations of new nanocomposite WC/Al₂O₃ materials by room temperature ball milling and subsequent consolidation, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 391, Issues 1–2, 5 April 2005, Pages 228-235, ISSN 0925-8388.
- [30] M.Sherif El-Eskandarany , Amir A Mahday , H.A Ahmed , A.H Amer; Synthesis and characterizations of ball-milled nanocrystalline WC and nanocomposite WC–Co powders and subsequent consolidations; *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 312, Issues 1–2, 16 November 2000, Pages 315–325
- [31] W.B. James, G.T.West, *Ferrous powder metallurgy materials*, in: *Powder Metal Technologies and Applications*, ASM Handbook, vol. 07, ASM International,2002, pp. 751–768.
- [32] KEMPTON H.R. *Powder systems and applications*. ASTM, *Metals Handbook*, 9 ed., Ohio, p.568-574, 1988.
- [33] Zilnyk.K;Cintho.O.M Influência da Moagem de Alta Energia na porosidade de produtos da metalurgia do pó; 4ºEncontro de Engenharia e Tecnologia dos campos gerais,agosto de 2008
- [34] Knewitz F.L, Analise do efeito do tempo da moagem de alta energia na produção do compósito Mo-30% Cu: <http://www.ufrgs.br/ldtm/publicacoes/moinhoMoCu.pdf> Acesso em 29/01/2013 as 22:09.
- [35] William D. Callister, Jr. - John Wiley & Sons, Inc ; *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING An Introduction.*, New York, NY, 1991.
- [36] DELFORGE, Daniel Yvan Martin et al. Sinterização de uma mistura de cavaco de aço inoxidável com pó do mesmo material: uma nova tecnologia para a reciclagem de metais?. *Rem: Rev. Esc. Minas* [online]. 2007, vol.60, pp. 95-100.

- [37] Grupo Setorial de Metalúrgia do pó; A Metalurgia do pó: Alternativa econômica com menor impacto ambiental; 1ª ed, São Paulo-Sp, 2009
- [38] <http://www.essel.com.br/cursos/material/01/ProcessosFabricacao/65proc.pdf> Acesso em 12/11/2013 as 21:40.
- [39] <http://www.essel.com.br/cursos/material/01/ProcessosFabricacao/65proc.pdf> Acesso em 12/11/2013 as 21:40.
- [40] <http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06631/RedEletoAquosa.pdf> acesso em 12/11/2013 22:13.
- [41] Xiao-Tao Luo, Chang-Jiu Li, Guan-Jun Yang Correlations between milling conditions and iron contamination, microstructure and hardness of mechanically alloyed cubic BN particle reinforced NiCrAl matrix composite powders; Journal of Alloys and Compounds ;548 (2013) 180–187
- [42] C. C. Koch & J. D. Whittenberge; Mechanical milling/alloying of intermetallics; Intermetallics 4 (1996) 339-355 August 1995;
- [43] D.Z. Zhang, M.L. Qin, Rafi-ud-din, L. Zhang; Fabrication and characterization of nanocrystalline Nb–W–Mo–Zr alloy powder by ball milling International Journal of Refractory Metals and Hard Materials; Volume 32, May 2012, Pages 45–50,
- [44] Kwang-Min Lee; Solid state reaction between powders and foils by low-energy ball milling; Journal of Alloys and Compounds 241 (1996) 153-159
- [45] Suryanarayana, C.; Mechanical Alloying and Milling and milling Progress in materials Science; vol.46; P 1-184 -2001
- [46] Guofeng Yana, Ball milling-assisted sol–gel route to Li₄Ti₅O₁₂ and its electrochemical properties; Journal of Alloys and Compounds 470 (2009) 544–547
- [47] Koch CC. In: Cahn RW, editor. Processing of metals and alloys, vol. 15 of materials science and technology — a comprehensive treatment. Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1991. p. 193–245.
- [48] E.T. Kubaski; Obtaining NiAl intermetallic compound using different milling devices; Advanced Powder Technology; 2011
- [49] Powder Metal technologies and applications; ASM Metals Handbook, volum 7; pg 135-1998
- [50] WANG Ying¹; Effects of milling and crystallization conditions on microstructure of Nd₂Fe₄B₁a-Fe powder; School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China Received 28 March 2006; accepted 17 October 2006)
- [51] Borges.J; Hnedá,M; , Mössbauer analysis of high-energy mechanical-milled sand fraction of a magnetic soil developing on basalt; Hyperfine Interactions, 2011, Vol.203(1), pp.9-15
- [52] Janot.R; Ball-milling in liquid media Applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries; Progress in Materials Science 50 (2005) 1–92
- [53] Murty, BS; Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling; International Materials Reviews, 1998, Vol.43(3), pp.101-141; ISSN: 0950-6608
- [54] Borner.I; Eckert .J; Nanostructure formation and steady-state grain size of ball-milled iron powders; Materials Science and Engineering A226-228 (1997) 541-545

- [55] Alessandro Concas. Modelling of comminution processes in Spex Mixer/Mill. Received 3 August 2005; received in revised form 28 October 2005; accepted 9 January 2006, Chemical Engineering Science 61 (2006) 3746 – 3760
- [56] Jin-Ju Park, Sung-Mo Hong, Min-Ku Lee, Chang-Kyu Rhee, Effects of metal additions on refinement behavior of TiC particles during a very high speed milling process, Powder Technology, Volume 249, November 2013, Pages 126-133, ISSN 0032-5910
- [57] Marcus.D; Sinterização de matriz cerâmica à base de alumina reforçada por carbetos a partir de precursores poliméricos; UFRN;Natal,2009
- [58] Marciano F. Sinterização de aço inoxidável com partículas nanométricas de carbeto de nióbio –NbC; UFRN, Natal 2007.
- [59] Xiaoyan Yuan; Synthesis of TiC nanowires on porous ZrSiO₄ substrate and their field emission properties; Science and Technology on Thermostructural Composite Materials Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, China Vacuum 99 (2014) 294 -297).
- [60] Farinhas de trigo e soja pré-cozidas por extrusão para massas de pizza, Sin Huei Wang^I; Myriam Ferreira de Oliveira^I; Priscila de Souza Costa^I; José Luis Ramírez Ascheri^{II}; Aline Gomes Rosa, Pesq. Agropec.bras., Brasília, v.40, n.4, p.389-395, abr. 2005
- [61] ASTM E11; Standard Specification for Wire Cloth and sieves for testing purposes, 11-95
- [62]http://microscopy.zeiss.com/microscopy/en_de/products/scanning-electron-microscopes/evo-materials.html#Introduction; acesso em 27/11/2013; 00:39 h
- [63]http://www.fisicadosolo.ccr.ufsm.whoos.com.br/downloads/Disciplinas/FisicaSolo/SEM_granulometria_laser.pdf; Acesso em 28/11/2013; 01:04