

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA MECÂNICA

TESE DE DOUTORADO

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NbC, VC E WC NA
RECICLAGEM DOS CAVACOS DA LIGA DA SÉRIE X22 POR
METALURGIA DO PÓ

ROBERTA ALVES GOMES MATOS

Itajubá, março de 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA MECÂNICA

ROBERTA ALVES GOMES MATOS

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NbC, VC E WC NA
RECICLAGEM DOS CAVACOS DA LIGA DA SÉRIE X22 POR
METALURGIA DO PÓ

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ciências em
Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Projeto, Materiais e Processos

Orientador: Gilbert Silva
Co-Orientadora: Mírian L. N. M. Melo

Março de 2018
Itajubá

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a todas as pessoas
que acreditaram na minha capacidade
e que de alguma forma contribuíram
para a conclusão deste.*

AGRADECIMENTOS

*À Deus em primeiro lugar, pois Nele sempre encontro forças para nunca desistir,
À minha querida e amada mãe (em meu coração) por todo amor e exemplo de coragem e perseverança,
Ao meu querido Pai, Benedito Renato, pelo apoio em todos os momentos,
Ao meu amado filho Murilo, que é meu exemplo de ternura, amor e perdão,
Ao meu querido marido Adilson, pela paciência e compreensão nos momentos difíceis,
À minha irmã Renata por acreditar em mim,
Aos meus amigos da Engenharia Mecânica e Engenharia de Materiais da UNIFEI, por compartilharem conhecimentos e ajuda nos momentos de necessidade,
À minha querida amiga Bruna Kuffner por toda ajuda;
Ao meu amigo Lívio Valeriano, pelo apoio e incentivo desde os tempos da faculdade,
Aos técnicos do laboratório, em especial, Jonas Mendes e Marcos Cirilo, por toda ajuda durante estes quatro anos,
Ao professor Dr. Geovani Rodrigues pela confiança e aprendizado compartilhado,
Ao Dr. Carlos Alberto Rodrigues, por todo aprendizado, ideias, incentivo e apoio,
À Professora Dra. Mirian Mota Melo pela colaboração na conclusão deste,
Ao orientador Dr. Gilbert Silva, pela paciência, amizade, e “puxões” de orelha, que tornaram possível a finalização deste projeto.*

RESUMO

A proposta deste trabalho foi desenvolver uma rota de reciclagem dos cavacos do aço inoxidável martensítico X22CrMoV 12-1 utilizando metalurgia do pó e posterior sinterização. O material utilizado trata-se de um aço com aproximadamente 12% de cromo, utilizado principalmente em paletas de turbina a vapor. Os cavacos remanescentes de usinagem, foram moídos por 100 horas em moinho planetário em quatro diferentes condições (puro, com adição de carbeto de nióbio, de vanádio e de tungstênio) e a evolução da morfologia dos pós foi caracterizada utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e raios X. Constatou-se que após 60 horas o diâmetro médio das partículas não diminuía significativamente, tornando a moagem acima de 60 horas desnecessária. Portanto, para obtenção dos corpos de prova, o pó foi prensado e sinterizado neste tempo. Para que as propriedades mecânicas fossem próximas ao material conforme norma, a liga obtida por metalurgia do pó passou por tratamento térmico de têmpera e revenimento, cujos melhores resultados encontrados foram para a condição sem adição de carbetos e com adição de carbeto de vanádio. Para esta última realizou-se adicionalmente o ensaio de ganho de massa por oxidação por 1000 h à temperatura de 580 °C. Os resultados com adição de carbeto de nióbio e carbeto de tungstênio não foram satisfatórios, apresentando ao final da moagem, tamanho de partículas maiores quando comparados com a condição pura, além de alta taxa de porosidade devido à baixa taxa de difusão.

PALAVRAS-CHAVE: AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO. X22CrMoV 12-1. METALURGIA DO PÓ

ABSTRACT

The purpose of this work was to develop a recycling route for the X22CrMoV 12-1 martensitic stainless steel scraps using powder metallurgy and subsequent sintering. The material used is a steel with approximately 12% chromium, mainly used in steam turbine blades. The scraps remaining from machining were milled through 100 hours in a planetary ball mill in four different conditions (pure and with addition of niobium, vanadium and tungsten carbides) and the evolution of the powders morphology was characterized using the techniques of scanning electron microscopy and x-ray diffraction. It was found that after 60 hours the mean diameter of the particles did not decrease significantly, making the milling over 60 hours unnecessary. Therefore, to obtain the specimens, the powder was pressed and sintered at this time. Intending that the mechanical properties were close to the material as standard, the alloy obtained by powder metallurgy was submitted to the thermal treatments of quenching and tempering, whose best results were for the conditions without addition of carbides and with addition of vanadium carbide. For the latter, the test of mass gain by oxidation was performed during 1000 h at 580 °C. The results were not satisfactory for the conditions with addition of niobium carbide and tungsten carbide, presenting at the end of the milling, higher particles size when compared with the pure condition, besides high porosity rate due to the low diffusion rate.

KEYWORDS: MARTENSITIC STAINLESS STEEL. X22CrMoV 12-1. POWDER METALLURGY

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química (% massa) normatizada do aço X22CrMoV12-1 (EN 10269:2014).....	27
Tabela 2– Composições usadas no processo de moagem de alta energia	51
Tabela 3 – Parâmetros usados na moagem do cavaco do aço X22CrMoV 12-1.....	52
Tabela 4 - Composição química (% em peso) aço X22CrMoV 12-1 como recebido	57
Tabela 5 – Microdureza Vickers da amostra bulk do aço X22CrMoV 12-1 (Carga utilizada: 1,96 N).....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Microestrutura da super liga Fe-Ni – Envelhecida 840 °C.....	20
Figura 2 - Microestrutura da super liga a base de Níquel.....	21
Figura 3 - Microestrutura da super liga a base de Cobalto.....	22
Figura 4- Microestruturas típicas da liga MAR-M247: a) como recebidas e resfriada taxa de b) 0.25 K/s; c) 1 K/s, e d) 5 e 10 K/s.	24
Figura 5 - Micrografia de MEV mostrando a microestrutura de (a) 11C e (b) 15C após tratamento térmico.....	24
Figura 6 - Carbonetos MC decorados por discreto M ₆ C e partículas de M ₂₃ C ₆ : (a) M ₂₃ C ₆ localizado na ponta de um carboneto M ₆ C, (b) M ₂₃ C ₆ localizado perto MC e carbonetos M ₆ C.	25
Figura 7 - Microestrutura da superliga X22CrMoV 12-1.....	26
Figura 8 – Diagrama de fases Fe-Cr-C.....	27
Figura 9 - Etapas da moagem	31
Figura 10 - Tamanho médio de partículas versus tempo de moagem de uma superliga processada por metalurgia do pó.	33
Figura 11- Esquema de moinho agitador.....	37
Figura 12- Esquema de moinho planetário.....	38
Figura 13- Esquema de moinho de atrito.....	39
Figura 14- Etapas da prensagem uniaxial.....	41
Figura 15- Etapas da prensagem isostática a frio	41
Figura 16 - Exemplo de sinterização para duas partículas esféricas	42
Figura 17 – Etapas do processo de sinterização	43
Figura 18 – Etapas do processo de sinterização	43
Figura 19 - Morfologia inicial do pó de WC	45
Figura 20 - Morfologia inicial do pó de VC.....	46
Figura 21- Morfologia inicial do pó de NbC.....	47
Figura 22 – Cavacos da liga X22CrMoV 12 -1 remanescentes de usinagem	48
Figura 23 – Liga X22CrMoV 12-1 bruta de solidificação	49
Figura 24 – Fluxograma do procedimento experimental.....	50
Figura 25 - Microestrutura material no estado como recebido - Bulk.....	58
Figura 26 - Tamanho de partículas x Fração volumétrica.....	59

Figura 27 - Análise da dimensão das partículas de pó puro em 60 horas de moagem	60
Figura 28 - Tamanho de partículas x Fração volumétrica	61
Figura 29 - Análise da dimensão das partículas de pó com adição de NbC em 60 horas de moagem	62
Figura 30 – Tamanho de partículas x Fração volumétrica	63
Figura 31 - Análise da dimensão das partículas de pó com adição de VC em 60 horas de moagem	64
Figura 32 - Tamanho de partículas x Fração volumétrica	65
Figura 33 - Microscópio eletrônico de varredura – após 10 h de moagem. A) Puro; B) Com adição NbC; C) Com adição de VC; D) Com adição de WC.....	66
Figura 34 - Microscópio eletrônico de varredura – após 30 h de moagem. A) Puro; B) Com adição NbC; C) Com adição de VC; D) Com adição de WC.....	67
Figura 35 - Microscópio eletrônico de varredura – após 60 h de moagem. A) Puro; B) Com adição NbC; C) Com adição de VC; D) Com adição de WC.....	69
Figura 36 – Pó X22CrMoV 12-1 sem adição de carbetos (A); Com adição de NbC (B); Com adição de VC (C); com adição de WC (D); após 60 horas de moagem obtido por MO	70
Figura 37 - Mapeamento do pó puro em 60 horas de moagem	71
Figura 38: Análise pontual do pó puro em 60 horas de moagem	72
Figura 39 - Mapeamento do pó com NbC em 60 horas de moagem	73
Figura 40 - Análise pontual do pó com NbC em 60 horas de moagem.....	74
Figura 41 - Mapeamento do pó com VC em 60 horas de moagem	75
Figura 42 - Análise pontual do pó com VC em 60 horas de moagem.....	76
Figura 43 - Mapeamento do pó com WC em 60 horas de moagem	77
Figura 44 - Análise pontual do pó com WC em 60 horas de moagem.....	78
Figura 45 - Distribuição dos elementos Fe e W nas partículas de pó do aço de X22CrMoV 12-1 com adição de WC.....	79
Figura 46 - Densidade a verde x Sinterizado.....	80
Figura 47 - Micrografia do corpo sinterizado de X22CrMoV 12-1 sem adição de carbetos obtida por MEV	81
Figura 48 - Micrografia do corpo sinterizado de X22CrMoV 12-1 sem adição de carbetos obtida por MEV (contorno de grão)	82
Figura 49 - Porosidade da amostra X22CrMoV 12-1 sinterizada sem adição de carbetos	83
Figura 50 – Microscopia óptica da amostra X22CrMoV 12-1 sinterizada com adição de NbC	84

Figura 51 - Porosidade da amostra X22CrMoV 12-1 sinterizada com adição de NbC.....	85
Figura 52 – Microscopia óptica da amostra X22CrMoV 12-1 sinterizada com adição de VC	86
Figura 53 - Porosidade da amostra X22CrMoV 12-1 sinterizada com adição de VC.....	86
Figura 54 – Microscopia óptica da amostra X22CrMoV 12-1 sinterizada com adição de WC88	
Figura 55 - Porosidade da amostra X22CrMoV 12-1 sinterizada com adição de WC.....	89
Figura 56 - Porosidade versus taxa de retração volumétrica	90
Figura 57 - Line Scan: X22CrMoV 12-1 sem adição de carbetos, temperado e revenido	91
Figura 58 - Análise Pontual: X22CrMoV 12-1 sem adição de carbetos, temperado e revenido	92
Figura 59 - Mapeamento: X22CrMoV 12-1 sem adição de Carbetos, temperado e revenido .	93
Figura 60 - Análise Pontual: X22CrMoV 12-1 com adição de NbC, temperado e revenido ...	94
Figura 61 - Mapeamento: X22CrMoV 12-1 com adição de NbC, temperado e revenido	95
Figura 62 - Análise Pontual: X22CrMoV 12-1 com adição de VC, temperado e revenido	97
Figura 63 - Análise Pontual: X22CrMoV 12-1 com adição de VC, temperado e revenido	98
Figura 64 - Line Scan: X22CrMoV 12-1 com adição de VC, temperado e revenido	99
Figura 65 - Mapeamento: X22CrMoV 12-1 com adição de VC, temperado e revenido	100
Figura 66 - Line Scan: X22CrMoV 12-1 com adição de WC, temperado e revenido	101
Figura 67 - Análise Pontual: Com adição de WC, temperado e revenido.....	102
Figura 68 - Mapeamento: X22CrMoV 12-1 com adição de WC, temperado e revenido.....	103
Figura 69 - Difratoograma de raios X: Condição: X22CrMoV 12-1 sem adição de carbetos .	104
Figura 70 - Difratoograma de raios X: Condição: X22CrMoV 12-1 com adição de NbC.....	105
Figura 71 - Difratoograma de raios X: Condição: X22CrMoV 12-1 com adição de VC.....	106
Figura 72 – Difratoograma de raios X: Condição: X22CrMoV 12-1 com adição de WC	107
Figura 73 – Difratoograma de raios X: Comparação das condições após sinterização.....	108
Figura 74 - Difratoograma de raios X: Comparação condições após tratamento térmico	109
Figura 75 - Ganho de massa versus tempo de permanência na temperatura 580°C.....	110
Figura 76 – Corpo de prova sinterizado - sem adição de carbetos – após compressão 10 tf .	111
Figura 77 - Corpo de prova sinterizado – com adição de NbC – após compressão 10 tf.....	111
Figura 78 - Corpo de prova sinterizado – com adição de VC – após compressão 10 tf.....	112
Figura 79 - Corpo de prova sinterizado – com adição de WC – após compressão 10 tf.....	112
Figura 80 - Ensaio de compressão das amostras sinterizadas	114
Figura 81 - Retração linear após ensaio de compressão	114
Figura 82 - Dureza HRF	115

LISTA DE SIGLAS

MAE	Moagem de alta energia
NbC	Carbeto de nióbio
VC	Carbeto de vanádio
WC	Carbeto de tungstênio
CFC	Cúbica de faces centradas
HC	Hexagonal compacta
CrO	Óxido de cromo
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
MC	Carbeto metálico
MA	Mechanical alloying
MM	Mechanical milling
MP	Metalurgia do pó
ACP	Agente controlador de processo
cdp	Corpo de prova
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SE	Elétrons secundários
BSE	Elétrons retro espalhados
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia
MO	Microscopia óptica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	OBJETIVO	16
2	REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1	Aços ferríticos, martensíticos e austeníticos.....	17
2.2	Ligas para alta temperatura.....	19
2.2.1	Superliga à base de ferro e níquel.....	20
2.2.2	Superliga a base níquel.....	21
2.2.3	Superliga a base de cobalto	22
2.3	Fases presentes nas superligas	23
2.3.1	“Gama” (γ).....	23
2.3.2	“Gama linha” (γ_1).....	23
2.3.3	“Gama duas linhas” ($\gamma_{1,2}$).....	23
2.4	A Superliga X22CrMoV 12-1.....	25
2.5	Composição da superliga X22CrMoV 12-1	26
2.5.1	Elementos constituintes e precipitados.....	27
2.6	Metalurgia do Pó.....	29
2.6.1	Parâmetros de moagem.....	32
2.6.2	Agentes controladores de processo.....	34
2.6.3	Mecanismos de Moagem.....	34
2.6.4	Tipos de Moinhos	36
2.7	Prensagem.....	39
2.7.1	Prensagem uniaxial.....	39
2.7.2	Prensagem isostática à frio	41
2.8	Sinterização.....	41
2.9	Influência dos Carbetos	43
2.9.1	Carbeto de Tungstênio (WC).....	44

2.9.2	Carbeto de Vanádio (VC).....	45
2.9.3	Carbeto de Nióbio (NbC)	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
3.1	Materiais	48
3.2	Métodos	49
3.2.1	Limpeza dos cavacos	51
3.2.2	Composição química	51
3.2.3	Moagem de alta energia.....	51
3.2.4	Peneiramento	52
3.2.5	Compactação do pó	52
3.2.6	Densidade à verde.....	52
3.2.7	Sinterização do pó compactado	53
3.2.8	Preparação dos corpos de prova	53
3.3	Caracterizações	53
3.3.1	Tamanho médio de partículas.....	53
3.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)	54
3.3.3	Difração de raios X.....	54
3.3.4	Densidade das amostras sinterizadas.....	54
3.3.5	Microscopia óptica	55
3.3.6	Dureza.....	55
3.3.7	Ganho de massa por oxidação	55
3.3.8	Ensaio de compressão.....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	Análise química da liga X22CrMoV 12-1	57
4.2	Determinação da densidade do material	57
4.3	Análises da amostra como recebida (Bulk)	57
4.3.1	Análise de microdureza Vickers.....	57

4.3.2	Caracterização microestrutural da amostra como recebida	58
4.4	Caracterização dos pós.....	58
4.4.1	Análise granulométrica do diâmetro médio de partículas	58
4.4.2	Análises da evolução da morfologia dos pós com o tempo de moagem	65
4.4.3	Análise dos pós embutidos e analisados via microscopia óptica após 60 horas de moagem70	
4.4.4	Análises por EDS para os pós em 60 horas de moagem	70
4.5	Análises após sinterização	79
4.5.1	Densidade do corpo à verde <i>versus</i> corpo sinterizado.....	79
4.5.2	Análise por microscopia e porosidade dos corpos sinterizados	80
4.5.3	Porosidade versus taxa de retração volumétrica (%).....	89
4.6	Resultados após tratamento térmico das amostras sinterizadas.....	90
4.6.1	X22CrMoV 12-1 sem adição de carbetos, temperado e revenido.....	90
4.6.2	Com adição de NbC, temperado e revenido	93
4.6.3	Com adição de VC, temperado e revenido	95
4.6.4	Com adição de WC, temperado e revenido	101
4.7	Análise por difração de raios X	103
4.7.1	X22CrMoV 12-1 sem adição de carbetos.....	103
4.7.2	X22CrMoV 12-1 com adição de NbC.....	104
4.7.3	X22CrMoV 12-1 com adição de VC.....	105
4.7.4	X22CrMoV 12-1 com adição de WC.....	106
4.8	Comparação entre as condições após sinterização.....	107
4.9	Comparação entre as condições após tratamento térmico	108
4.10	Ganho de massa por oxidação.....	109
4.11	Ensaio de compressão	110
4.12	Dureza aparente.....	115
5	CONCLUSÕES.....	116

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 117

1 INTRODUÇÃO

A demanda por materiais que suportem operações sob elevadas temperaturas e alta pressão de vapor principalmente em usinas de geração de energia elétrica, estimulou o aperfeiçoamento de materiais que atendessem à estas exigências.

O vapor de água que circula no interior desses sistemas expõe estes equipamentos a pressões e temperaturas próximas de 20 MPa e 600 °C respectivamente. A eficiência das turbinas a vapor pode ser melhorada pelo aumento da pressão e temperatura de funcionamento. Por isso, há uma tendência no desenvolvimento de materiais com maior eficiência (HU, 2012). Outra combinação crítica são as de altas temperaturas com contaminantes do ambiente e combustíveis de baixo teor de sódio, tais como: enxofre, vanádio e cloro, manifestada no gás ambiente de turbinas, a qual requer atenção especial, pois leva ao fenômeno da corrosão a quente. Esta forma de corrosão consome o material a uma alta taxa. A natureza corrosiva do ambiente gasoso pode causar uma rápida degradação do material e resultar em falha prematura dos componentes. O uso de resíduos combustíveis em fornos da refinaria de petróleo, caldeiras e turbinas a gás é também limitada pela severa degradação de materiais (MAHESH et al., 2008).

Assim, os aços inoxidáveis martensíticos com teor de cromo entre 9-12% foram desenvolvidos, pois oferecem a melhor combinação de alta resistência à fluência, alta resistência contra fadiga térmica, alta resistência à oxidação, baixo custo e boa usinabilidade. (CLARKE et al., 2003; HALD, 2010; VIGNERON et al., 1988).

O aço X22CrMoV 12-1 trata-se de um aço inoxidável, martensítico, utilizado como constituinte de componentes de turbinas de geração de energia a vapor. Sua resistência à fluência supera a de aços ferrítico e martensíticos de gerações anteriores. É utilizado por longos períodos de trabalho, sem que haja mudança nas suas propriedades mecânicas devido à estabilidade de sua microestrutura, mesmo em contato constante com vapores superaquecidos, enquanto que a elevada resistência à oxidação é devido sua composição química (ENNIS & FILEMONOWICZ, 2002). A partir de levantamentos bibliográficos, não foram encontrados trabalhos de reciclagem via metalurgia do pó utilizando cavacos da liga X22CrMoV 12-1.

Os cavacos remanescentes de produtos metálicos são geralmente reciclados por fusão, processo pelo qual destrói a microestrutura e consome uma quantidade substancial de energia. Por outro lado, se eles são transformados em pós metálicos por moagem mecânica, sem passar por fusão, seguido pela consolidação do pó em materiais ou em peças, a quantidade de energia consumida no processo de reciclagem pode ser significativamente reduzida. Além disso, a microestrutura homogênea, e muitas vezes refinada, do material original pode ser mantida e

utilizada no produto final. Além destes benefícios, devido à deformação plástica durante a usinagem e moagem mecânica é possível conseguir partículas de pó com estrutura ultrafina ou nanoestrutura. Assim, consegue-se fontes favoráveis e de baixo custo de materiais em pó para a fabricação de materiais metálicos e peças com propriedades avançadas tais como alta resistência e boa ductilidade (LIANG et al., 2014).

Diante destes fatos e propriedades, a reciclagem dos cavacos deste material via metalurgia do pó torna-se uma rota alternativa com menor custo se realizado em larga escala.

A moagem de alta energia é uma técnica de processamento na qual os pós no estado sólido são processados permitindo a síntese de uma variedade de ligas no equilíbrio e não equilíbrio partindo de pós elementares e ao mesmo tempo, através da redução do tamanho de cristalito dos materiais de partida. Este processo caracteriza-se por envolver repetidas soldagem e fratura de partículas de pó possibilitando a síntese de soluções sólidas supersaturadas, metaestáveis, fases quasicristalinas, nanoestruturas e ligas amorfas (FURLANI et al., 2014).

1.1 OBJETIVO

A proposta deste trabalho foi estudar a viabilidade no desenvolvimento de uma rota de processamento na qual os cavacos do aço da série X22 provenientes de usinagem fossem reciclados via metalurgia do pó.

Objetivos específicos:

- Avaliar a influência da adição de carbeto de nióbio, vanádio e tungstênio na redução do tamanho das partículas e no tempo de moagem.
- Comparar o resultado de módulo de elasticidade do material sinterizado com o material segundo norma (DIN 10269, 2014).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Aços ferríticos, martensíticos e austeníticos

Os aços com teor Cr entre 9-12% em peso vêm sendo desenvolvidas desde 1940 para o uso em diversas aplicações em turbinas a vapor (BECKERS, 2002). As mais modernas estações de energia a vapor atuais, operam com eficiência global de funcionamento de 42% com temperaturas de vapor de 600 °C e pressões de 250-300 bars. As próximas centrais de geração de energia a vapor devem ser capazes de operar com vapor a 625-650°C, aumentando a eficiência térmica para cerca de 45%. Para isto as temperaturas de operação e pressões crescentes impõem cada vez mais rigorosos requisitos sobre os materiais de construção, assim, a melhoria da resistência à fluência destes aços é um destes requisitos (ENNIS & FILEMONOWICZ, 2002).

Estas ligas são caracterizadas por uma microestrutura composta de martensita temperada e austenita no arranjo lamelar. Uma vez que a espessura da lamela é muito pequena, estes aços são chamados "aços microduplex". Estes aços contêm um elevado teor de Mn e Ni, de modo a estabilizar a fase austenítica e são ligados ao nitrogênio. Eles passam por têmpera e revenimento (KLOTZ, 2008).

Goshchitskii et al., 2002, afirmam que o intuito do aprimoramento desses aços seria resolver os problemas mecânicos e de corrosão nas indústrias, pois os aços ferrítico-martensíticos com 9-12% de Cr cumprem exigências mecânicas, porém apresentam problemas de deterioração por oxidação.

Para os aços austeníticos, a principal propriedade requerida é resistência à corrosão (FRANGINI&MASCI, 2004; TSCHIPTSCHIN et al., 2006; KAMACHI et al., 2004).

Os aços inoxidáveis martensíticos com 12 a 18% em Cr são essencialmente ligas de cromo e carbono ferromagnéticas e endurecíveis por tratamento térmico enquanto que o teor carbono pode ser tão elevado quanto 1,2%. A porcentagem cromo/carbono é equilibrada para garantir uma estrutura martensítica após o endurecimento. Estes aços inoxidáveis por sua vez, são escolhidos pela sua boa resistência à fluência e à fadiga, em combinação com a resistência à corrosão e ao calor moderados (SUGIURA et al., 2007).

Para que se consiga uma microestrutura totalmente martensítica, e evitar a formação de ferrita delta, é necessário um equilíbrio entre os elementos formadores de austenita (Ni, Mn, Cu, Co e N) e os formadores de ferrita (Cr, Si, Mo, W, V e Nb). Posteriormente, estes aços são tratados termicamente. Este tratamento térmico consiste na austenitização do material (HALD,1996), com o objetivo de solubilizar os carbonetos e nitretos e obter uma microestrutura

totalmente austenítica (TCHIZHIK,1998), seguido de têmpera, para produzir a transformação martensítica. Faz-se em seguida um tratamento de revenimento para transformar a martensita em martensita revenida e, permitir a precipitação de carbonetos de maneira uniforme (KANEKO et al., 2004). Se ainda houver ferrita após a austenitização, é geralmente designada como ferrita delta (BHADESHIA, 2001).

Nestas condições obtém-se um material com excelentes propriedades e adequado para aplicações onde a resistência à altas temperaturas é necessária (QUADAKKERS et al., 2005).

Ainda com o intuito de melhorar a resistência mecânica a temperaturas elevadas adicionou-se elementos de liga aos aços. A adição de elementos de liga, tais como Mo, W, V, Nb e N, entre outros, proporciona a estes aços o aumento da sua resistência à fluência, oxidação e corrosão em altas temperaturas (FUJITA, 1992).

Os elementos formadores de carbonetos (Cr, Mo e V), introduzidos em ligas com baixo teor de carbono, são especialmente empregados onde a fadiga e a fluência são as principais causas de falhas. A adição de molibdênio promove o endurecimento por solução sólida, aumentando a resistência a fluência. Em contrapartida sua ductilidade é afetada, limitando a utilização em temperaturas elevadas, pois acima de 500 °C a presença de Mo acarreta a decomposição dos carbonetos de ferro. Assim, foi necessário o desenvolvimento de aços ligados ao cromo e molibdênio. A utilização destas ligas em temperaturas acima de 500 °C foi possível devido a adição de cromo, pois este elemento forma carbonetos mais estáveis, e também promove aumento da resistência à oxidação e corrosão. (VON HENGE & BENDICK, 2001; DANIELSEN & HALD, 2009^a).

Portanto, estes aços têm sido utilizados com sucesso em várias aplicações industriais, tais como a indústria petroquímica, em plantas químicas, turbinas a gás em usinas de geração de energia elétrica, componentes de reatores de fusão nuclear entre outros. No entanto, a sua principal aplicação é para a fabricação de alguns componentes utilizados na construção de turbinas a gás, caldeiras, turbinas a vapor, usinas de energia e a construção de rotores para turbinas a vapor (SCHMIDT et al., 2013).

Para Kannan et al., 2013 os aços com alto teor de cromo devem aliar boas propriedades mecânicas, alta condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica. Em sistemas contendo vapor de água, a resistência à corrosão sob tensão, é uma propriedade requerida.

Já Masuyama, 2001, afirma que as ligas com alto teor de cromo são também usadas para os rotores de alta pressão. Contudo, é difícil usar estes materiais convencionais para turbinas que operam em pressão e temperaturas supercríticas, sendo necessário usar aços mais fortes por causa do estresse extra causado pela força centrífuga do rotor, das lâminas, e outras partes

rotativas, e como também tensões internas de pressão mais elevados na carcaça e em outras peças internas. Portanto, a resistência à fadiga térmica e à fluência se torna a propriedade mais importante do material. Para reduzir as tensões térmicas, é desejável a utilização de materiais com elevada condutividade e um baixo coeficiente de expansão térmica, pois reduzirá a diferença de expansão entre as partes rotativas e estacionárias. Deste ponto de vista, aços ferríticos são melhores do que os aços austeníticos.

2.2 Ligas para alta temperatura

Silva e Mei, 2013 ressaltaram que para usos acima de 600 °C, normalmente, são considerados três grupos de materiais – aços austeníticos para alta temperatura, superligas endurecidas por solução sólida e superligas endurecidas por precipitação. Para aplicações estruturais, o limite atual da tecnologia de superligas é de aproximadamente 950 °C enquanto, para aplicações sem solicitações mecânicas, temperaturas de até 1200 °C podem ser aceitas. Para aplicações acima desses limites, outros materiais são normalmente considerados, como cerâmicas, compostos intermetálicos (Ni₃Al, por exemplo) e metais de ligas refratárias.

Superligas são ligas resistentes ao calor e que combinam resistência mecânica e resistência à corrosão bem como boa resistência à fadiga e a fluência, ductilidade e rigidez. Estas ligas possuem como elemento base níquel, níquel-ferro ou cobalto. São utilizadas principalmente em turbinas a gás, instalações de conversão de carvão e indústrias de processos químicos, e também para aplicações especializadas que requerem temperaturas elevadas e/ou resistência à corrosão. Tradicionalmente, são consideradas as ligas para emprego a temperaturas superiores a aproximadamente 540 °C (ASM, 1990; SILVA & MEI, 2013; MEETHAM & VAN DE VOORDE, 2000).

Para Mahesh et al., 2008, a degradação de superligas por oxidação a alta temperatura consiste em um dos principais modos de falha dos componentes de seção a quente em turbinas a gás. Estas superligas não possuem simultaneamente alta resistência mecânica e resistência à corrosão em temperaturas elevadas. Para resolver este problema um dos métodos mais comuns utilizados para combater problemas de corrosão a quente em turbinas a gás envolve a utilização de revestimentos de superfície.

Dentre as superligas existentes, as de níquel são as mais utilizadas devido a estabilidade microestrutural provocada pela estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC) da matriz de níquel que garante uma grande solubilidade de outros elementos em sua rede cristalina (DONACHIE & DONACHIE, 2002). Uma característica notável das ligas à base de níquel é a

sua utilização em aplicações de suporte de carga a temperaturas em excesso de 80% de sua temperatura de fusão, uma fração maior do que para qualquer outra classe de ligas de engenharia (ASM, 1990).

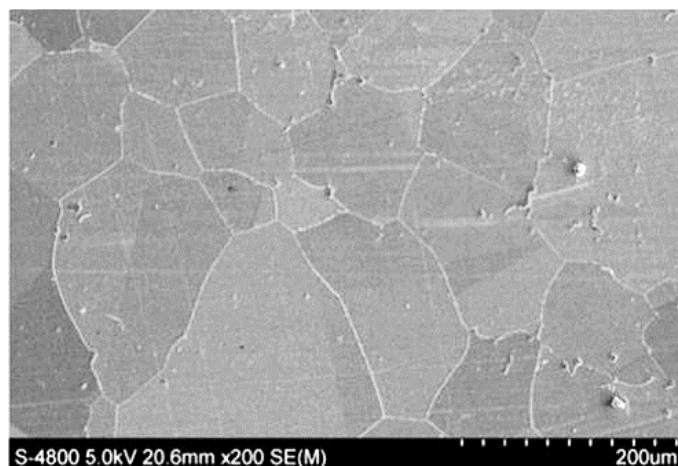
DONACHIE e DONACHIE, 2002 afirmam que as superligas à base de cobalto são as mais indicadas para temperaturas mais elevadas, porém devido ao custo sua utilização fica limitada. Já as ligas de Fe-Ni possuem o custo mais baixo dentre as três superligas, porém deve ser utilizada em temperaturas mais baixas dependendo da aplicação e resistência mecânica requerida.

2.2.1 Superliga à base de ferro e níquel

Uma família dessas ligas foi desenvolvida a partir dos aços inoxidáveis austeníticos. Para Wei, 2010, o teor de cromo é balanceado para se obter resistência à oxidação e/ou corrosão, e o teor de níquel deve ser suficiente para garantir a estabilidade da austenita a temperaturas elevadas. O uso do nióbio e titânio evita a formação de carbonetos de cromo nos contornos de grão. Além disso, endurecimento por precipitação de carbonetos pode ser utilizado, como em alguns aços inoxidáveis. Elementos como molibdênio e tungstênio 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). Um exemplo dessa microestrutura é mostrado na Figura 1, a qual apresenta precipitados primários do tipo MC e $M_{23}C_6$ nos contornos de grão após endurecimento por precipitação.

Figura 1 - Microestrutura da super liga Fe-Ni – Envelhecida 840 °C



Fonte: Zhao et al., 2016

2.2.2 Superliga a base níquel

Segundo Lay, 1985, nesta classe o Cr também é adicionado para promover resistência à oxidação e corrosão por meio da formação de uma película de óxido de cromo. A degradação deste óxido ocorre em temperaturas acima de 1000 °C promovendo a volatilização do CrO sendo necessário a adição de alumínio para utilização em elevadas temperaturas.

Klein et al., 2011, afirmam que a adição de alumínio promove a formação do óxido de alumínio (Al_2O_3) e, zonas ricas deste composto tem o potencial de melhorar a oxidação consideravelmente.

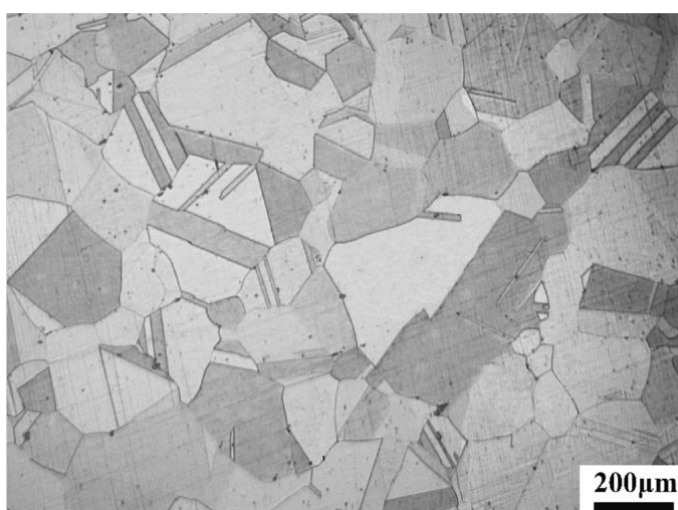
Para Sato et al., 2011, a capacidade para formar uma camada de Al_2O_3 é melhor nas regiões interdendríticas, e a região dendrítica é mais propensa a oxidação interna.

Yi-Lung et al., 2013, afirma que a adição de metais refratários como tungstênio (W) e tântalo (Ta) aumenta o ponto de fusão da superliga através do fortalecimento da solução sólida.

Já Barbosa et al., 2005, diz que o teor de carbono nas superligas a base de níquel deve ser suficiente para permitir a formação de carbonetos, os quais melhoram a resistência a fluência.

Tang et al., 2016, estudaram a microestrutura da superliga à base de Ni após testes de compressão a quente. A microestrutura da superliga antes da deformação é composta por grãos equiaxiais com um tamanho médio de 135 μm . A Figura 2 mostra a microestrutura da superliga a base de níquel.

Figura 2 - Microestrutura da super liga a base de Níquel



Fonte: Tang et al., 2016

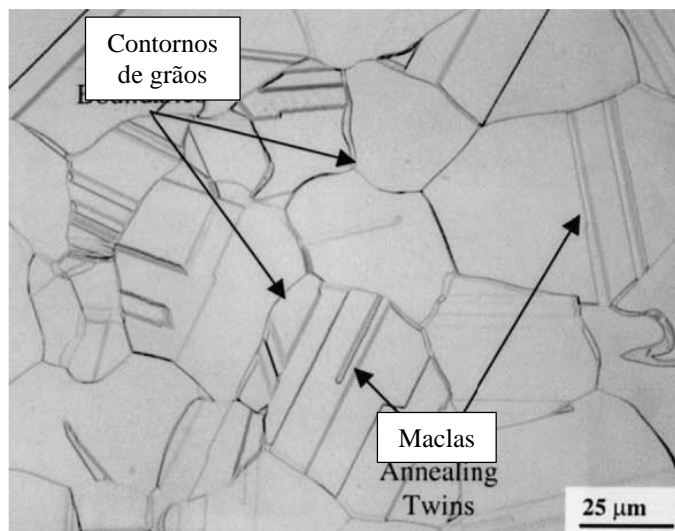
2.2.3 Superliga a base de cobalto

Ligas forjadas a base de cobalto, ao contrário de outras superligas, não são endurecidas por um precipitado coerente, ordenado. Estas superligas são caracterizadas por uma solução sólida austenítica (CFC) reforçada da matriz, onde se encontra uma pequena quantidade de carbonetos distribuída (para ligas de cobalto fundidas, esta quantidade de carbonetos é bem maior). O cobalto possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) abaixo de 417°C. Em temperaturas mais elevadas, transforma-se em CFC. Para evitar esta transformação, é adicionado níquel para estabilizar a estrutura cúbica entre a temperatura ambiente e o ponto de fusão (ASM, 1990).

Yan et al., 2014, notaram que a precipitação de fases de carbeto em superligas a base de cobalto contribui significativamente para sua resistência, inibindo deslizamento nos contornos de grão. No entanto, grandes blocos de carbonetos oxidados agem como concentradores de tensão e podem iniciar trincas por fadiga, prejudicando as propriedades mecânicas a uma temperatura elevada.

Jiang et al., 2001, estudaram a superliga comercial ULTIMET®, Figura 3, a qual possui boa resistência tanto ao desgaste como à corrosão. A microestrutura desta superliga na condição como recebida exibiu uma única fase com estrutura cúbica de face centrada com grãos finos e uniformes e maclas de recozimento.

Figura 3 - Microestrutura da super liga a base de Cobalto



Fonte: JIANG et al., 2001

2.3 Fases presentes nas superligas

A microestrutura das superligas a base de Fe-Ni e Ni são semelhantes, com poucas diferenças, porém, as ligas a base de cobalto não são endurecidas por precipitados intermetálicos. O aspecto em comum destas ligas está baseado na matriz austenítica que é endurecida por solução sólida e por precipitação de carbeto (ASM, 2004).

2.3.1 “Gama” (γ)

Esta fase consiste na matriz de níquel CFC com estabilidade desde a temperatura ambiente até seu ponto de fusão (REED, 2006).

2.3.2 “Gama linha” (γ')

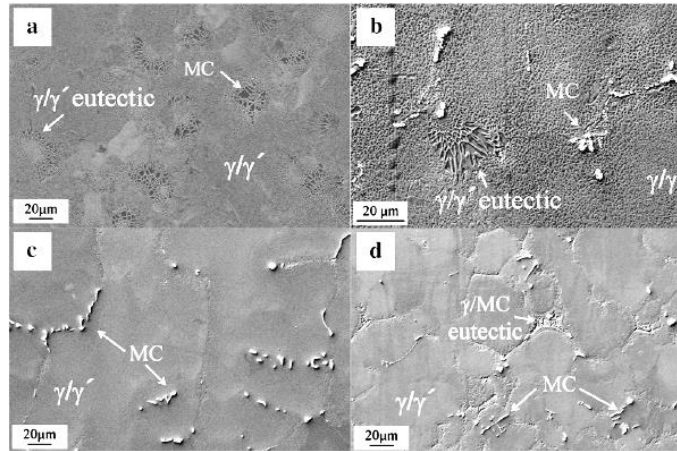
Consiste numa fase com fórmula geral $Ni_3(Al, Ti, Ta, Nb)$, com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), onde os átomos de níquel estão localizados nas faces do cubo e os elementos Al, Ti, Ta e Nb nos vértices. Esta ordenação da estrutura cristalina permanece em temperaturas próximas ao ponto de fusão da liga (1140 °C), além do que esta fase precipita de forma coerente com a matriz conferindo confiabilidade na utilização em situações extremas (Sims & Hagel, 1972).

2.3.3 “Gama duas linhas” (γ'')

Esta fase se apresenta em ligas do sistema Ni-Cr-Fe. É uma fase com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado e tem como composição o intermetálico Ni_3Nb . Seu efeito endurecedor é maior do que o da fase γ' , porém possui instabilidade em temperaturas acima de 650 °C (SLAMA & ABDELLAOUI, 2000).

Milenkovic et al., 2012 estudou o efeito da velocidade de arrefecimento sobre a microestrutura de superligas à base de níquel (MAR- M247) e concluiu que a microestrutura variou com a taxa de resfriamento. A microestrutura inicial consistia de uma solução sólida rica em Ni, dispersão de precipitados da fase γ' , discretas partículas de carbeto metálico (MC) e poças do eutético γ/γ' (Figura 4A). Quando a taxa de resfriamento foi baixa, a microestrutura permaneceu com as mesmas características da amostra como recebida (Figura 4B). Porém, quando a taxa de resfriamento foi quatro vezes maior, os autores observaram a mudança de crescimento celular para dendrítico (Figura 4C). Para maiores taxas de resfriamento continha dendritas primárias, carbonetos e poças eutéticas γ / MC resultantes a partir da reação de $L \rightarrow \gamma + MC$ no qual o líquido transforma-se em duas fases sólidas, γ e MC (Figura 4D).

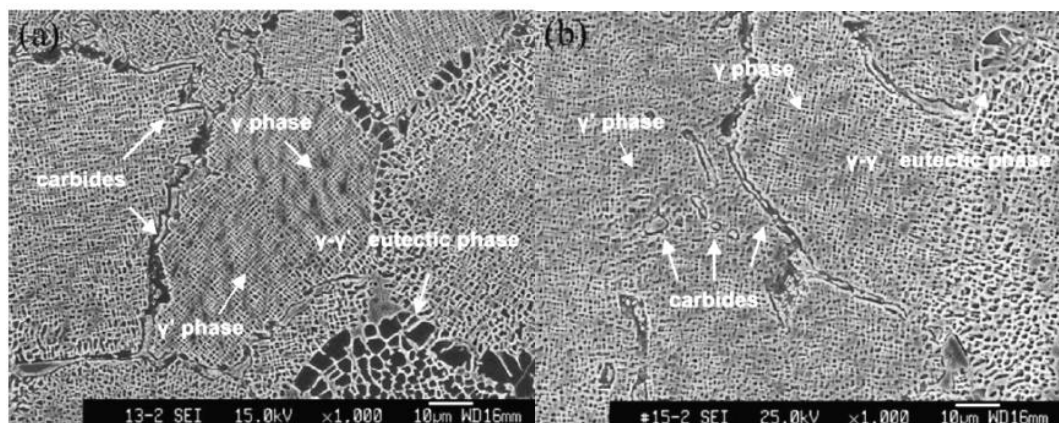
Figura 4- Microestruturas típicas da liga MAR-M247: a) como recebidas e resfriada taxa de b) 0.25 K/s; c) 1 K/s, e d) 5 e 10 K/s.



Fonte: Milenkovic et al., 2012

Wei et al., 2010 investigaram como a quantidade de carbono afeta a microestrutura de grãos finos e à tração em elevadas temperaturas da superliga CM-681LC. Os resultados experimentais indicaram que o aumento do teor de carbono de 0,11-0,15% em peso aumenta consideravelmente a fração de carbonetos na área total. No entanto, as duas ligas apresentam formas e tamanhos de carboneto semelhantes, provavelmente porque o tempo de solidificação foi curto no processo de formação de grãos finos limitando o crescimento de carbonetos conforme Figura 5.

Figura 5 - Micrografia de MEV mostrando a microestrutura de (a) 11C e (b) 15C após tratamento térmico



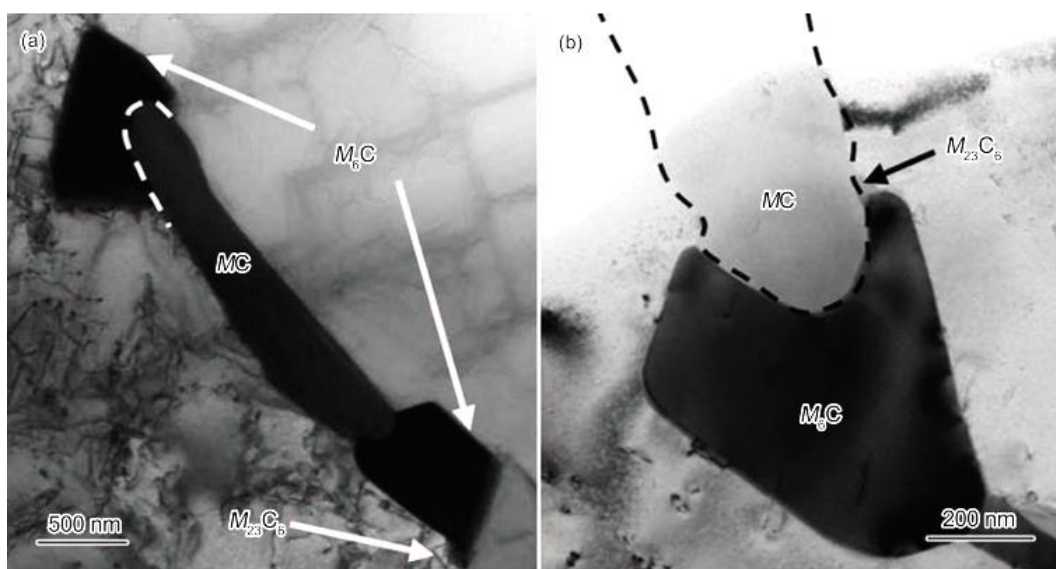
Fonte: Wei et al., 2010

O tipo de carboneto mais estável em aços com 9-12% Cr é o $M_{23}C_6$, este carboneto precipita preferencialmente nos contornos de grãos da austenita primária e nas fronteiras das

ripas de martensita. Em sua composição encontram-se Cr e C, em microestrutura cúbica, porém pode conter traços Fe, Mo, W e B (XU et al., 2016).

Dong et al., 2012 estudaram a variação da vida em fadiga e microestrutura dos contornos de grão da liga à base de níquel SRR99. Os autores identificaram três diferentes morfologias de carbeto, sendo elas, MC, M_6C e $M_{23}C_6$. A microestrutura destes compostos está representada na Figura 6.

Figura 6 - Carbonetos MC decorados por discreto M_6C e partículas de $M_{23}C_6$: (a) $M_{23}C_6$ localizado na ponta de um carboneto M_6C , (b) $M_{23}C_6$ localizado perto MC e carbonetos M_6C .



Fonte: Dong et al., 2012

2.4 A Superliga X22CrMoV 12-1

Os aços 12CrMoV foram introduzidos em usinas de geração de energia em meados dos anos 1960. Foram desenvolvidos para os componentes da central energética de paredes finas e grossas. A sua resistência à fluência baseia-se no endurecimento por precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ (onde M=metal). Assim, este aço tem sido aplicado com sucesso em estações de energia ao longo de várias décadas (MASUYAMA, 2001).

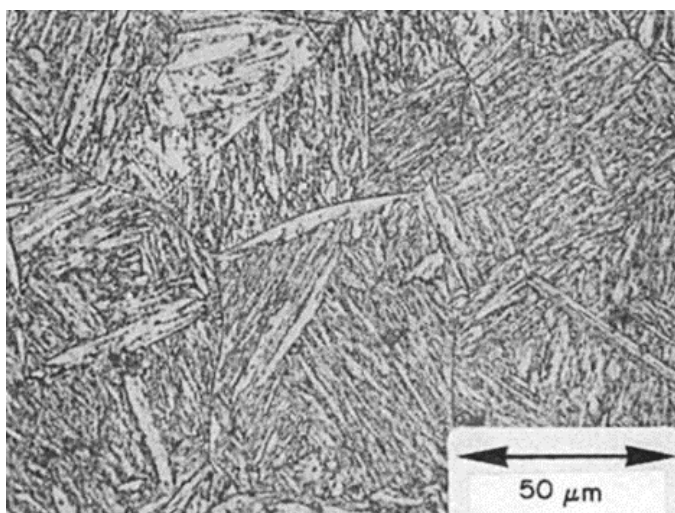
Para obtenção da microestrutura do aço X22CrMoV, este aço passa por tratamento térmico de austenitização entre 1020 – 1070 °C, ocorrendo assim a solubilização de precipitados. Em seguida procede-se o resfriamento ao ar, óleo ou água. O revenimento é feito entre 660 – 740°C. De acordo com a norma EN 10269:2014, o revenimento desta liga pode ser feito em dois intervalos distintos, onde em QT 1, é realizado entre 680-740 °C, já em QT 2, a temperatura de tratamento está entre 660 e 720 °C (EUROPEAN STANDARDS, 2014).

Ao final do tratamento a microestrutura é composta de carbonetos de cromo e vanádio, na matriz de martensita revenida em ripas. Esta microestrutura em ripas é a principal responsável pela dureza do aço X22CrMoV 12-1 porém, devido à alta temperatura durante a fluência, esta microestrutura evolui para uma fina microestrutura de subgrãos ferríticos. Para Armaki et al., 2010, estes contornos de subgrãos é que passam a ser determinantes no mecanismo de endurecimento, pois estes representam obstáculos à movimentação das discordâncias durante a fluência.

Este material é indicado para aplicações em altas temperaturas, em torno de 565 °C principalmente em componentes de turbina a gás em usinas de geração de energia a vapor (BAKIC et al.; ISIK et al., 2015).

A Figura 7, mostra a microestrutura da liga X22CrMoV na microscopia óptica encontrada por EGGELER, 1989.

Figura 7 - Microestrutura da superliga X22CrMoV 12-1



Fonte: EGGELER, 1989

2.5 Composição da superliga X22CrMoV 12-1

A Tabela 1, denota a composição química dos principais elementos constituintes da liga X22CrMoV12-1, com a mínima e máxima porcentagem mássica de cada elemento, podendo ainda conter elementos residuais não citados pela norma, tais como W, Nb, Ti, dentre outros.

Tabela 1 – Composição química (% massa) normatizada do aço X22CrMoV12-1 (EN 10269:2014)

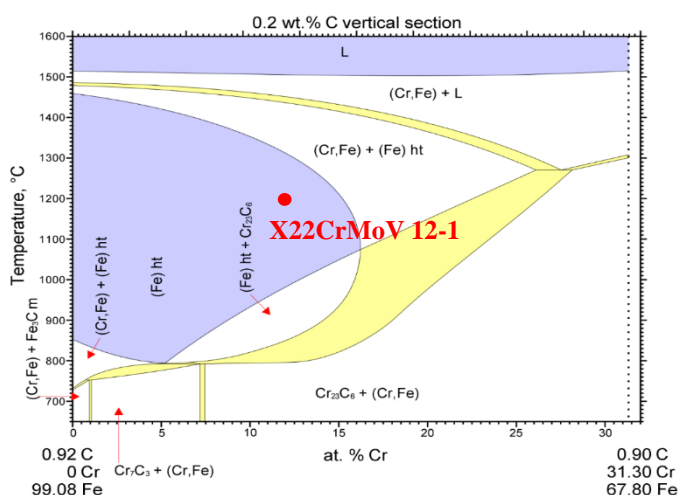
	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	V
MÍNIMO	0,18	0,40	-	-	-	0,30	11,00	0,80	0,25
MÁXIMO	0,24	0,90	0,025	0,015	0,50	0,80	12,50	1,20	0,35

Fonte: EUROPEAN STANDARDS, 2014

Este aço possui boa tenacidade devido ao seu baixo teor de carbono. Por este motivo, sua resistência ao desgaste por abrasão é limitada. O carbono também é utilizado como estabilizador da austenita, o que amplia seu campo no diagrama de fases (ASM, 1995).

A Figura 8 representa um diagrama Fe-Cr-C próximo a composição da liga X22CrMoV 12-1. Em 1200 °C (temperatura de sinterização utilizada no presente trabalho), o material se encontra no campo austenítico.

Figura 8 – Diagrama de fases Fe-Cr-C



Fonte: ASM International, 2006

2.5.1 Elementos constituintes e precipitados

Os aços martensíticos alto teor de Cr contém vários tipos de barreiras ao movimento de discordâncias. Podendo ser sub-contornos, discordâncias livres dentro de subgrãos e partículas $M_{23}C_6$, Fe_2M e MX . Átomos de soluto, tais como Mo e W também pode contribuir para a resistência à fluência (ELARBI & PALOTÁS, 2007).

Estas combinações de elementos, também chamadas de compostos intermetálicos possuem características de grande interesse nas indústrias, como elevação do ponto de fusão em relação a materiais metálicos, aumento da resistência mecânica e corrosão em temperaturas elevadas. (ASM, 1990). Os intermetálicos à base de carbonetos constituem a principal forma

de aumento da resistência à tração e deformação de superligas à base de níquel. Estas propriedades podem ser melhoradas por adição de uma quantidade adequada de carbono através da precipitação de um carboneto apropriado que aumenta a força de coesão nos contornos de grão dificultando seu deslizamento (TSA Y et al., 2014; PATEL & SMITH, 2001).

As propriedades que se deseja obter, depende exclusivamente dos elementos de liga que serão adicionados. Assim, a composição da liga tem uma grande influência sobre as fases formadas e as sequências de precipitação. Uma das principais razões de utilizar esses elementos é para estabilizar as fases que são benéficos para a resistência à fluência ou suprimir as fases que são prejudiciais. Alguns são adicionados para reforço da solução sólida a longo prazo ou para melhorar a resistência à corrosão da liga. A influência sobre microestrutura dos principais elementos da liga X22CrMoV 12-1 serão descritos abaixo.

Cromo: Este é um elemento estabilizador da ferrita e formador de carbonetos. Grandes adições Cr, 9-12%, promovem o aumento da resistência à oxidação e corrosão. A melhoria na resistência mecânica decorre da precipitação de carbonetos. Ennis et al., 1998 verificou que adições maiores do que 11% de Cr aumentam significativamente a resistência à corrosão a 650 °C. Contudo, a alta concentração de Cr promove a formação de ferrita delta (ABE & NAKAZAWA, 1992). Além disso, vários autores têm demonstrado que altos teores de Cr (cerca de 12%) aumentam a força motriz para precipitação da fase-Z (Cr(Nb, V)N), o que diminui a resistência à fluência (CIPOLLA et al., 2010; DANIELSEN et al., 2007; GOLPAYERGANI et al., 2008).

Molibdênio: Mo é um elemento estabilizador da ferrita e também forma carbonetos (BAKER & NUTTING, 1959). Adições de Mo pode estabilizar a fase M_2X e a fase $M_{23}C_6$ (MIYATA & SAWARAGI, 2001). Adições maiores que 1% formam carbonetos do tipo M_6C , a fase Laves ((Fe, Cr)₂(W, Mo)) e ferrita-delta em aços com teor de cromo em 9% (AGHAJANI et al., 2009).

Vanádio: é um elemento estabilizador da ferrita e forte formador de carboneto (ONIZAWA et al., 2008). Pode ainda combinar com C e N para formar carbonetos e carbonitreto ricos em V (precipitados do tipo MX) causando uma melhoria significativa da resistência à fluência a longo prazo (TANEIKE et al., 2003).

Nióbio: Este elemento também estabiliza a fase ferrítica e forma poças do precipitado MX com C e N (FUJITA & TAKAHASHI, 1979). O efeito de Nb depende da temperatura austenitização que regula a quantidade de precipitados MX que é tomado em solução (MIYATA et al., 1999; FUJITA et al., 1981).

Geralmente, tanto o vanádio (V) quanto o nióbio (Nb) contribuem para melhorar a resistência em altas temperaturas de aços alto Cr através da precipitação de carbonetos e/ou nitretos.

Tungstênio: W é um forte formador de carboneto que promove a formação de fases de Laves e estabiliza a ferrita (KNEZEVIC et al., 2008). O tungstênio é também conhecido por aumentar a resistência a altas temperaturas através de endurecimento por solução sólida (KLOTZ et al., 2008; ABE, 2004^c). Adições de tungstênio foram relatadas por melhorar a resistência à fluência de aços ferríticos resistentes ao calor (ABE et al., 2004^b).

Com o intuito de diferenciar a morfologia dos compostos intermetálicos, diversos trabalhos vêm sendo realizados para identificar estas fases presentes na microestrutura das superligas.

Dois tipos de precipitados podem ser diferenciados, sendo eles, precipitados primários os quais não se dissolvem ou não se formam durante austenitização e os precipitados secundários que se formam dentro da estrutura martensítica. Os precipitados secundários nucleiam preferencialmente nas fronteiras de grão e subgrãos. No entanto, uma fração destes precipitados também nucleia no interior dos subgrãos. Num primeiro estágio, precipitam-se carbonetos/nitretos dos tipos $M_{23}C_6$, M_2X , e MX , onde, (M: elemento metálico, X: C, N). Posteriormente, a precipitação de intermetálicos $(Fe, Cr)_2(W, Mo)$, e a fase-Z, pode ocorrer. O tipo de fases precipitadas, seu coalescimento e dissolução dependem dos elementos de liga e do tratamento térmico (GÖTZ & BLUM, 2003; DANIELSEN HALD, 2004).

O maior grupo de intermetálicos foi descrito por Laves, Witte e colaboradores, onde são descritas mais de 1400 diferentes composições para a fase de Laves (STAIN et al., 2004).

Carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e a fase de Laves precipitam predominantemente nas fronteiras dos subgrãos e, portanto, restringem o seu movimento. M_2X e MX contribuem significativamente para a resistência à deformação, impedindo o movimento de discordâncias livres no interior subgrãos. M_2X é considerado menos estável do que MX . A fase-Z precipita nos limites subgrãos e causa a dissolução dos precipitados MX e M_2X , afetando assim, a resistência a deformação (ABE, 2004^a; YAN et al., 2015).

2.6 Metalurgia do Pó

A metalurgia do pó (MP) é utilizada para a produção de componentes com geometria complexa reduzindo 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 elementares ou previamente ligados (WONG-ÁNGEL et al., 2014). Os componentes obtidos por MP são porosos e, assim, aqueles que serão submetidos a cargas de impacto durante o seu funcionamento são fabricados a partir de aços produzidos por um vazamento contínuo. Compactados produzidos por MP com a capacidade de tolerar tensões elevadas podem ser obtidos através de endurecimento por sinterização, resultando em microestruturas como martensita ou bainita. Para produzir componentes de boa qualidade utilizando MP, a distribuição de porosidade deve ser homogênea, porque heterogeneidade é um efeito negativo sobre as propriedades (WARKE et al., 2011; SHARMA et al., 2011).

Suryanarayana, 2001, descreve dois diferentes termos para indicar o processamento de partículas de pó em moinhos de bolas de alta energia. *Mechanical alloying* (MA) descreve o processo quando misturas de pós de diferentes metais ou ligas são moídos em conjunto. Neste processo ocorre transferência de material para obter uma liga homogênea. Por outro lado, moagem de pós de composição uniforme (muitas vezes estequiométrico), tais como metais puros, intermetálicos, ou pós de ligas, onde a transferência de material não é necessária para a homogeneização, foi denominado *mechanical milling* (MM).

Bergmark e Alzati, 2004 afirmam que a porosidade de componentes produzidos por MP é geralmente na gama de 5-15%, dependendo na compressibilidade do pó da liga e do teor de carbono e do lubrificante adicionado. Os poros possuem um potencial para inicialização de sítios de trincas, podendo propagá-las por todo o material. Uma microestrutura forte pode ser obtida através da incorporação de pequenas quantidades de elementos de liga para compensar as microfissuras formadas pelos poros.

A moagem de alta energia (MAE) é uma técnica de processamento do pó envolvendo processos repetidos de soldagem, fratura, e resoldagem de partículas de pó em um moinho de bolas de alta energia. Oferece um custo efetivo na obtenção de materiais nanoestruturados e amorfos. O elevado tempo de moagem dos pós resulta na formação de soluções sólidas supersaturadas, compostos intermetálicos ou compostos como carbetos, boretos, nitretos e silicatos. O tipo de produto formado durante a moagem depende da composição dos pós e das condições de moagem (SURYANARAYANA, 2001; TRAPP EKIEBACK, 2013). É uma técnica promissora, pois oferece a oportunidade não só para o refinamento microestrutural mas também para a obtenção de materiais de alta homogeneidade estrutural (WEN-BIN et al., 2011).

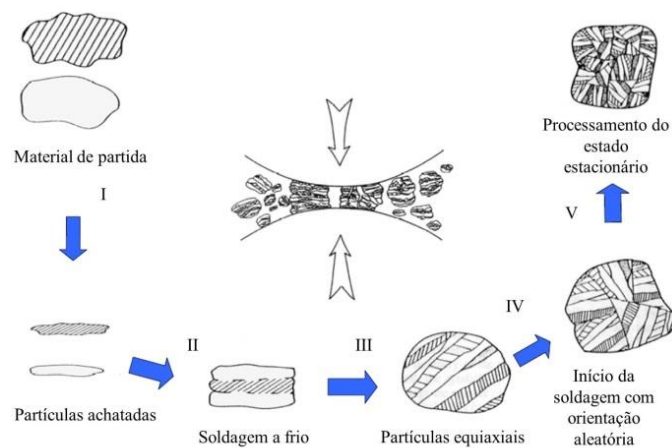
O processo de moagem de alta energia começa com a mistura dos pós na proporção correta e carregamento do moinho com a mistura em pó juntamente com as esferas de aço. Esta mistura é em seguida moída para o tamanho desejado durante um intervalo de tempo até que o estado estável seja atingido ou quando a composição de cada partícula de pó é a mesma que a

proporção dos elementos na mistura. O pó moído é em seguida consolidado numa forma a granel e tratado termicamente para obter a microestrutura e as propriedades desejadas. Um excelente desempenho do processo pode ser produzido por meio do controle das variáveis do processo de MP, tais como tamanho das esferas de moagem, o tempo de moagem e a razão de massa de bola/pó (SURYANARAYANA, 2001; ZHAO et al., 2014).

Para Li et al., 2014; a MP é utilizada para pré-tratar as misturas em pó para a síntese de solução sólida super saturada e de compostos intermetálicos, e também para facilitar a sua distribuição dispersiva após prensagem a quente. Resultados comparativos detalhados demonstraram a influência da metalurgia do pó na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas posteriormente sinterizadas.

Para Benjamin e Volin 1974, o processo de moagem de alta energia pode ser dividido em cinco fases: o período inicial; o período de predominância de soldagem; o período de formação de partículas equiaxiais; o início de soldagem com orientação aleatória; e processamento de estado estacionário. A Figura 9 representa as etapas do processo de moagem.

Figura 9 - Etapas da moagem



Fonte: BENJAMIN e VOLIN, 1974.

Diferentes tipos de equipamentos de moagem de alta energia são utilizados para a produção dos pós, diferindo na capacidade, eficiência de moagem e arranjos adicionais para aquecimento, resfriamento, etc (SURYANARAYANA, 2001).

Para Bhadeshia, 1997, o processo de moagem de alta energia é um método de fabricação relativamente difícil. Variações nas condições de processamento (que raramente são revelados) podem mudar completamente as propriedades da liga.

O processo de metalurgia do pó, envolve diversas etapas, o que implica uma otimização das variáveis do processo para alcançar a fase e/ou microestrutura do produto desejado. Como variáveis do processo, podemos citar: tipo de moinho; velocidade de moagem; tempo de moagem; razão entre massa de material e massa de bola; atmosfera de moagem; agente controlador de processo.

2.6.1 Parâmetros de moagem

2.6.1.1 Velocidade de moagem

É fácil de perceber que quanto mais rápido o moinho roda, maior seria a entrada de energia no pó. Mas, dependendo do tipo do moinho existem certas limitações à velocidade máxima que poderia ser utilizada. No moinho de esferas convencional, aumentando a velocidade de rotação, a velocidade com que as bolas se movem também aumentará. Acima de uma velocidade crítica, as bolas vão ser presas às paredes internas do frasco e não cairão para exercer qualquer força de impacto. Portanto, a velocidade máxima deve ser logo abaixo deste valor crítico, de modo que as esferas caiam a partir da altura máxima para produzir o máximo de energia de colisão. Outra limitação à velocidade máxima é que a altas velocidades (ou intensidade de moagem) promovem um aumento na temperatura do frasco, podendo chegar a um valor alto. Isto pode ser vantajoso, em alguns casos em que a difusão é necessária para promover a homogeneização nos pós da liga, mas em outros casos, este aumento de temperatura pode ser uma desvantagem porque acelera o processo de transformação e resulta na decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou outras fases metaestáveis formadas durante a moagem (KALOSHKIN et al., 1997). Para controlar o aumento da temperatura na obtenção de partículas nanométricas de carbeto de titânio, Hong et al., 2015 utilizaram tolueno líquido ao processo de moagem devido a sua eficiente capacidade de extração de calor, obtendo-se assim um aperfeiçoamento na obtenção das partículas nanométricas.

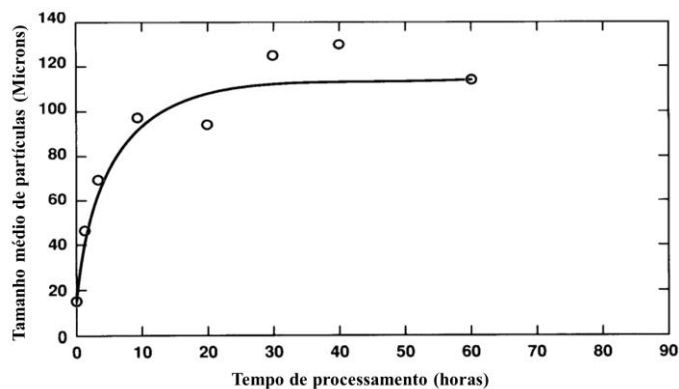
2.6.1.2 Tempo de moagem

O tempo de moagem é o parâmetro mais importante na moagem de alta energia. Normalmente, o tempo é escolhido para alcançar um estado de equilíbrio entre a fratura e a soldagem a frio das partículas de pó. Os tempos necessários variam dependendo do tipo de moinho utilizado, intensidade de moagem, a razão de bola para pó, e temperatura de moagem. Estes tempos são decididos mediante a combinação das variáveis citadas e para o sistema em

pó em particular. Mas, deve entender-se que o nível de contaminação aumenta e algumas fases indesejáveis formam-se se o pó for moído por mais tempo do que o necessário. Portanto, é desejável que o pó seja moído apenas durante o tempo necessário e não por mais tempo.

TORRES et al., 2009 investigaram a influência do tempo de moagem na morfologia, tamanho, e compressibilidade do compósito Mo-Cu. À medida que o tempo de moagem aumenta, a compressibilidade e tamanho diminuem, e as partículas tornam-se achatadas e com partículas de menor tamanho aglomeradas. A Figura 10 mostra claramente esta aglomeração encontrada por Benjamin, 1992.

Figura 10 - Tamanho médio de partículas versus tempo de moagem de uma superliga processada por metalurgia do pó.



Fonte: Benjamin, 1992.

2.6.1.3 Razão entre massa de material e massa de bola

A razão entre o peso das bolas para o pó, por vezes referido como razão de carga, é uma variável importante no processo de moagem. De um modo geral, uma proporção de 1:10 é mais utilizado quando a moagem do pó é feita em um moinho de pequena capacidade, tal como um moinho SPEX. Mas quando a moagem é realizada num moinho de grande capacidade, como num moinho de atrito, a proporção pode ser superior a 1:50 ou mesmo 1:100. A razão massa bola tem significativo efeito sobre o tempo necessário para alcançar a granulometria desejada. Quanto maior for a razão, mais curto é o tempo (SURYANARAYANA, 2001).

Ghayour et al., 2016 concluíram que um aumento do número de esferas tem um impacto mínimo na energia de moagem sobre incremento massa/pó, por duas razões: primeiro, o peso das esferas levou a uma diminuição da sua energia cinética e uma conseqüente redução da eficiência da moagem. Em segundo lugar, o grau de enchimento do moinho foi elevada causando uma perda da mobilidade das esferas comprometendo a energia cinética das bolas.

2.6.1.4 Atmosfera de moagem

O principal efeito da atmosfera de moagem está na contaminação do pó. Portanto, os pós são moídos em jarros que tenham sido evacuados com um gás inerte tal como argônio ou hélio. (Nitrogênio reage com os pós metálicos e, conseqüentemente, não pode ser utilizado para prevenir contaminação durante a moagem, a menos que o produto de interesse seja a produção de nitretos.) O argônio é o mais comum para prevenir a oxidação e/ou a contaminação do pó (SURYANARAYANA, 2001).

Para Auger et al., 2016 apesar do argônio ser amplamente utilizado, atmosferas de hélio e hidrogênio tem apresentado melhorias nas propriedades mecânicas ao final do material consolidado. Todos estes gases utilizados como atmosfera de moagem previnem a oxidação do material durante o processo de fabricação, contudo, a formação de bolhas pode ser observada no material final quando Ar ou He é utilizado na moagem do pó.

2.6.2 Agentes controladores de processo

As partículas de pó são soldadas a frio umas às outras, especialmente se forem compostas de material dúctil, devido à grande deformação plástica durante a moagem. Porém a verdadeira ligação entre partículas de pó só pode ocorrer quando o equilíbrio é mantido entre soldagem a frio e quebra de partículas. Um agente controlador de processo (ACP), também referido como lubrificante ou agente tensoativo, é adicionado a mistura de pós durante a moagem para reduzir o efeito de soldagem a frio. O ACP pode ser sólido, líquido ou gás. Eles são na sua maioria, mas não necessariamente, os compostos orgânicos, que atuam como agentes tenso-ativos. A porcentagem em massa de agentes controladores de processo na mistura varia de 0,5 a 5%. A utilização destes agentes pode levar a uma diminuição do tamanho de partículas para até um vigésimo do tamanho, caso não fosse utilizado. Contudo deve-se avaliar o problema de contaminação quando se optar pela sua utilização.

O ACP é adsorvido sobre a superfície das partículas de pó e minimiza a soldagem a frio entre as partículas de pó e, assim inibe a aglomeração, além de reduzirem a tensão superficial do material sólido (IVANOV & SURYANARAYANA, 2000).

2.6.3 Mecanismos de Moagem

Durante a moagem de alta energia, quando ocorre a colisão entre duas esferas, uma certa quantidade de pó é preso entre elas. Normalmente, cerca de 1000 partículas com peso total de cerca de 0,2 mg são presas durante cada colisão. Ocorre então uma deformação plástica nas

partículas de pó devido à força do impacto conduzindo ao encruamento e fratura. As novas superfícies criadas permitem que as partículas se aglomerem conduzindo a um aumento no tamanho de partícula. Uma vez que nas fases iniciais de moagem, as partículas são macias (se estiver usando uma combinação de materiais dúctil-dúctil ou dúctil-frágil), sua tendência para juntar e formar partículas grandes é elevado. Uma ampla gama de tamanhos de partícula se desenvolve, com tamanho três vezes maior do que as partículas de partida. As partículas compostas nesta fase têm uma estrutura característica em camadas que consiste em várias combinações de constituintes. Com a deformação permanente, ocorre a fratura por um mecanismo de falha por fadiga e/ou por fraturas frágeis. Fragmentos gerados por este mecanismo pode continuar a diminuir de tamanho em ausência de fortes forças de aglomeração. Nesta fase, a tendência para fraturar predomina sobre a soldagem a frio. Devido ao impacto contínuo de bolas de moagem, a estrutura das partículas é continuamente refinada, mas o tamanho das partículas continua a ser o mesmo.

O processo de metalurgia do pó pode ser realizado utilizando três diferentes combinações de metais e ligas, sendo eles: dúctil-dúctil; dúctil-frágil; e frágil-frágil.

2.6.3.1 Dúctil-dúctil

Suryanarayana, 2001 afirma que este sistema é a combinação ideal de materiais para *mechanical alloying*.

A descrição da moagem mecânica moagem de componentes dúcteis foi apresentada pela primeira vez por Benjamin e Volin (1974). Eles relacionam o fenômeno à uma competição entre soldagem à frio e fratura. Para isto, dividiram o processo de *mechanical alloying* em cinco sequências utilizando análise de microscopia óptica dos pós em várias fases de moagem.

Na primeira fase, os pós dúcteis são achatados por micro-forjamento em placas e os componentes mais frágeis transformados em partículas mais finas. Nesta primeira etapa predomina a soldagem a frio com estrutura laminar, composta de componentes dúcteis na forma de placas.

Em seguida, as partículas de pós são mais refinadas e os espaçamentos lamelares diminuem, e as lamelas tornam-se distorcidas.

Na terceira fase, inicia-se o processo de liga, auxiliado por qualquer fonte de aquecimento que pode ser introduzido por meio de moagem. Ocorre então uma melhora na difusão devido aos defeitos de rede criados pela deformação, encurtando os espaços lamelares, que se tornam mais finos. Com moagem contínua, os componentes exibem uma mistura de

solubilidade sólida também a nível atômico, isto é, uma verdadeira liga é formada (YADAV et al., 2012).

2.6.3.2 Dúctil-frágil

Os pós frágeis e quebradiços são fragmentados durante a moagem devido às colisões entre pó, paredes do recipiente e esferas de moagem. Estes fragmentos são retidos nas fronteiras entre os pós dúcteis. A moagem prossegue e a proximidade entre as partículas dúcteis levam a soldagem à frio, e, finalmente, se misturam. Uma fina dispersão da fase frágil, se for insolúvel, resulta em uma matriz dúctil (YADAV et al., 2012; SURYANARAYANA, 2001; ARIF et al., 2011).

2.6.3.3 Frágil-frágil

Para que ocorra a união de partículas durante a moagem de alta energia, é necessário que haja pelo menos 15% de material dúctil. Isto porque esta união é devido às repetidas fraturas e soldagem a frio que ocorrem durante o processo. Sendo assim é necessário a existência de pelo menos um componente dúctil para que ocorra a moagem. No caso de um sistema frágil-frágil, o componente menos frágil, terá comportamento dúctil, embebendo os componentes fragmentados da fase frágil. A temperatura para que ocorra a difusão é fator crítico neste sistema devido a maior distância difusional entre os grânulos frágil-frágil formados, diferentemente da geometria lamelar do sistema dúctil-dúctil (YADAV et al., 2012; SURYANARAYANA, 2001).

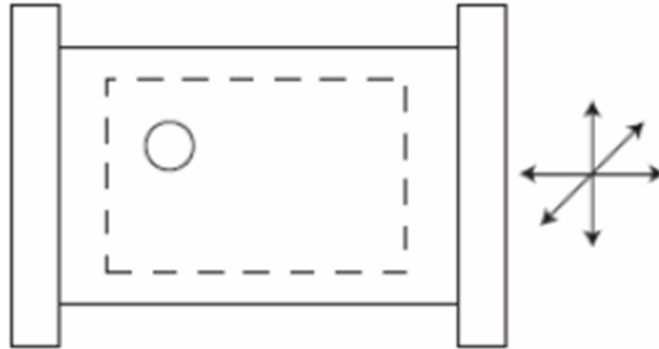
2.6.4 Tipos de Moinhos

2.6.4.1 “Shaker Mills” ou moinhos agitadores

São moinhos com capacidade de 20 ± 10 g de pó por vez. São comumente usados para investigações laboratoriais e para ligas com fins de triagem. Consiste num frasco contendo a amostra e as bolas, acoplado a uma braçadeira a qual garante uma agitação energética para trás e para frente milhares de vezes por minuto. O movimento de agitação vai-e-vem é combinado com os movimentos laterais das extremidades do tubo. A cada balanço do frasco ocorre o impacto das esferas contra a amostra promovendo a mistura e moagem simultaneamente. Devido à amplitude (cerca de 5 cm) e a velocidade (cerca de 1200 rpm) do movimento de aperto, as velocidades de esferas são elevadas (na ordem de 5 m/s) e conseqüentemente, a força do impacto da bola é extraordinariamente grande. Portanto, estes moinhos podem ser

considerados como a variedade de alta energia (SURYANARAYANA, 2001). A Figura 11 mostra o esquema deste moinho.

Figura 11- Esquema de moinho agitador



Fonte: SURYANARAYANA, 2001

Gavrilov e colaboradores, 1999 estudaram a movimentação das esferas no interior do moinho tipo “*shaker*” e concluíram que as esferas se movem ao longo da trajetória parabólica em um campo gravitacional, segundo a equação:

$$u(t) = u_0 + v_0 t + \frac{gt^2}{2} = v_0 + gt \quad Eq.1$$

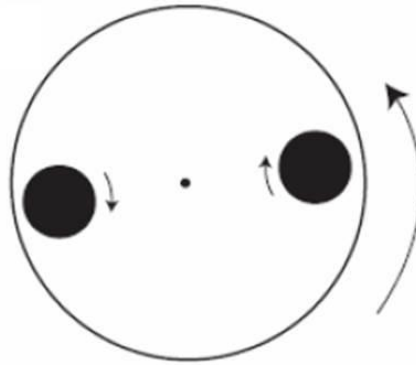
Onde: $u = (u_x, u_y, u_z)^T$ é o vetor posição, $v = (v_x, v_y, v_z)^T$ é o vetor velocidade e $g = (0, 0, g)$ é o vetor gravidade.

2.6.4.2 Moinho de bolas planetário

Este nome é devido ao movimento dos frascos semelhante ao movimento dos planetas, conforme Figura 12.

Os jarros são dispostos sobre um meio de rotação de disco com suporte e um mecanismo de acionamento especial os faz girarem em torno do seu próprio eixo. A força centrífuga produzida pela rotação dos frascos em torno de seu próprio eixo e a produzida pelo disco de suporte rotativo atuam sobre o conteúdo do jarro, consistindo de material a ser moído e as bolas de moagem. Uma vez que os frascos e o apoio de rotação do disco giram em direções opostas, a força centrífuga alternadamente com a rotação promovem a moagem semelhante ao um moinho de bolas convencional, porém com uma velocidade e intensidade extremamente maior (SURYANARAYANA, 2001).

Figura 12- Esquema de moinho planetário



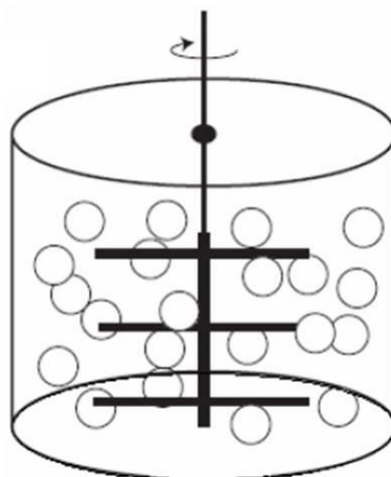
Fonte: SURYANARAYANA, 2001

Zhang et al., 2014 estudaram a lei de distribuição de tamanho de bola no moinho planetário através do método dos elementos discretos. Os resultados mostraram que a energia de impacto pode ser adquirida quando a taxa de enchimento é 24%, por outro lado a maior força média de contato e maior índice de utilização de energia das bolas pode ser adquirido quando a taxa de velocidade é de 1,5. A força de contato média aumenta com o aumento da proporção das bolas grandes, o que significa que a distribuição de tamanho bola tem algum efeito sobre a britagem e o processo de moagem.

2.6.4.3 Moinho de atrito

O moinho de atrito é um tipo de moinho de esferas capaz de gerar maior energia. É constituído por um cilindro vertical com uma série de rotores dentro dele, dispostos progressivamente em ângulos retos entre si, os impulsores energizam a carga de esferas, fazendo com que ocorra a redução do pó devido ao impacto entre as esferas, a parede do recipiente e o eixo do agitador. Um motor potente gira as turbinas, que por sua vez agitam as esferas de aço no tambor, conforme Figura 13 (SURYANARAYANA, 2001).

Figura 13- Esquema de moinho de atrito



Fonte: SURYANARAYANA, 2001

Silva et al., 2014, utilizaram o moinho atritor para moer alumina variando a velocidade de rotação de 300 a 500 rpm, e concluíram que mantendo-se o tempo constante, consegue-se um menor tamanho de partículas, quando a velocidade empregada é maior.

2.6.4.4 Moinhos Comerciais

Os discos de turbinas a gás são componentes das aeronaves onde a temperatura de trabalho chega em torno de 650°C. Os motores atuais requerem ligas de alto rendimento (ASM, 1990). Assim, a fim de melhorar a estabilidade e propriedades mecânicas destes materiais, novas rotas de produção estão sendo desenvolvidas, como a produção de superligas por metalurgia do pó, as quais substituíram ligas forjadas como discos de turbina, incluindo ACEL 76, LC Astral, IN-100 e René 95. Em geral, a resistência destas ligas é uma função direta do fração de γ' . O processamento de pó permite a produção de um tamanho de grão fino, o que dá a capacidade de formar ligas superplásticas como PratteWhitney. As ligas são caracterizados por uma alta concentração homogênea de elementos em solução sólida e elementos que formam a fase γ' . Esse fator limitaria a forjabilidade das ligas fundidas e forjadas (ASM, 1990; JOHNSON & GERMAN, 2001; CAI et al., 2007).

2.7 Prensagem

2.7.1 Prensagem uniaxial

Após o processo de moagem, é necessário a compactação para posterior sinterização.

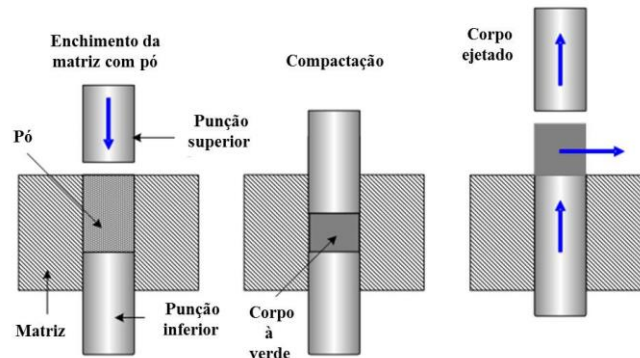
Para Enneti et al., 2013, a prensagem uniaxial é um processo de conformação significativo, o qual tem o objetivo compactar o pó entre as faces rígidas das punções e as paredes da matriz para se obter o chamado corpo à verde que mais tarde será sinterizado para formar a ligação metálica entre as partículas de pó. A compactação a frio tem por objetivo a obtenção da máxima densidade à verde compatível com a complexidade geométrica da peça.

A prensagem consiste de três etapas principais: enchimento com o pó, compactação e a ejeção das partes compactadas. A prensagem uniaxial pode ser através de uma compactação de ação única, onde apenas uma punção exerce uma pressão sobre o molde ou dupla ação na qual o pó é pressionado por duas punções opostas (CHUA et al., 2010; RIEDEL & CHEN, 2012).

Cristofolini et al., 2016, afirmam que a densificação durante a compactação a frio é afetada pela compressibilidade do pó que depende da composição química, do conteúdo intersticial, da liga, da distribuição de tamanho e forma, bem como do lubrificante misturado para reduzir o atrito entre o pó e a superfície da matriz. Tal atrito provoca uma diminuição da força de compactação da coluna de pó ao longo da distância das superfícies de compactação, isto é, entre as superfícies em contato (parede da matriz e punções), e uma consequente distribuição axial não homogênea da densidade verde ao longo da altura do corpo à verde. O coeficiente de atrito entre o pó e a superfície da matriz é, em princípio desconhecido, devido à natureza particular do material a ser compactado. A real superfície de contato entre a coluna de pó e as paredes da matriz mudam com o aumento da compactação devido à deformação das partículas. Além disso, o lubrificante é sólido no início, e depois derrete devido ao calor friccional espalhando sobre os espaços entre partículas, aumentando sua eficiência durante a compactação.

Usualmente a compactação de metais é feita aplicando-se uma pressão entre 450 e 600 MPa. Neste intervalo é possível chegar a uma densidade 90% próximo à teórica, para pós de ferro. Apesar de se conseguir uma alta porcentagem de densidade a verde, ela não é uniforme ao longo do volume das peças em decorrência da perda de carga por atrito entre as partículas de pó, punções e parede da matriz (LENEL, 1980). A Figura 14 mostra as etapas da prensagem uniaxial.

Figura 14- Etapas da prensagem uniaxial

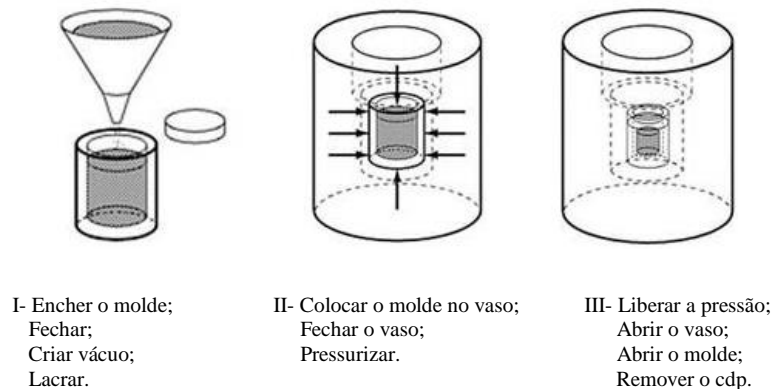


Fonte: Adaptado de LENEL, 1980

2.7.2 Prensagem isostática à frio

Este tipo de prensagem é um processo onde a densificação ocorre sob uma condição de pressão isostática ou semi-isostática, conforme Figura 15. Neste método, um molde elastomérico é utilizado para selar o pó e, em seguida, a pressurização ocorre por um líquido com pressão hidrostática. A maior vantagem é que a compactação ocorre em todas as direções uniformemente, promovendo uma densidade uniforme e sem defeitos na fase de ejeção quando comparado com peças prensadas uniaxialmente (RIEDEL E CHEN, 2012).

Figura 15- Etapas da prensagem isostática a frio



Fonte: PRICE, 1998

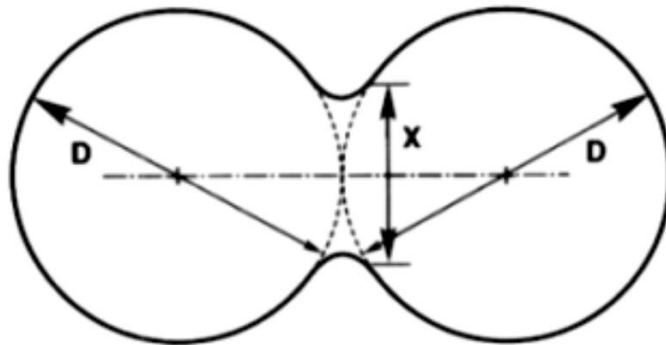
2.8 Sinterização

Após o processo de compactação, é feito a sinterização do corpo a verde.

A sinterização é um processo termodinâmico irreversível onde o corpo a verde se torna sólido. Esta transformação ocorre devido à diminuição da energia livre superficial específica das partículas. Primeiramente, as partículas percorrem curtas distâncias e, sob o efeito de

rotação, se reposicionam para maximizar os pontos de contatos entre elas ocorrendo a formação de contornos de grãos devido a reações químicas e posterior formação dos pescoços interpartículas ocorrendo assim a densificação. Este processo é mostrado na Figura 16. Pode-se conseguir um aumento de densidade relativa de até 92%. Estas etapas são decorrentes de mecanismos de transporte de material, ocorrendo a difusão entre os átomos devido a energia térmica (KING, 2005; GERMAN, 1994).

Figura 16 - Exemplo de sinterização para duas partículas esféricas



Fonte: German, 1996.

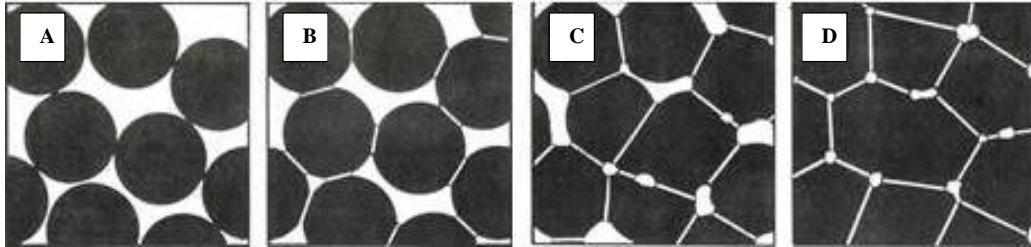
O objetivo da sinterização é promover a união entre as partículas através da difusão. A temperatura de sinterização deve ser inferior ao ponto de fusão de pelo menos um dos elementos constituintes de maior concentração na liga (GERMAN, 1998).

O processo de sinterização pode ser afetado por diversos fatores, os quais influenciam na densificação final do material. Dentre estes são: distribuição de tamanho de partículas do pó; composição química do material; microestrutura e fases presentes na sinterização; atmosfera de sinterização, temperatura e tempo. Os patamares de tempo e temperatura, variam de acordo com o tipo de material a ser sinterizado. Para os aços, a faixa de temperatura varia de 1150 a 1350 °C (GERMAN & BOSE, 1997).

Na Figura 17 encontra-se representado as etapas da sinterização. Em A, o material encontra-se na forma de particulado. Em B, ocorre a primeira etapa da sinterização, onde a relação entre o comprimento do contato entre as partículas pelo diâmetro da partícula é inferior a 0,3. Nesta fase, os contatos estão na forma de microplanos e o tamanho é dependente da pressão de compactação. A compactação nesta fase é pequena, os poros irregulares, assim, as partículas permanecem com seu formato original após compactação. No estágio intermediário, (C) a relação do tamanho de contato é maior que 0,3 assim como ocorre o aumento do seu tamanho. A partir daí as partículas começam a perder suas formas originais. No último estágio

(D), a compactação chega a valores próximos a 90 e 95% da densidade teórica, pois os poros isolados se tornam esféricos (GERMAN, 1991).

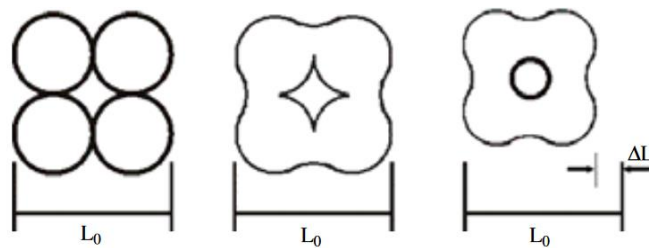
Figura 17 – Etapas do processo de sinterização



Fonte: GERMAN, 1991.

Para Gomes, 1995, o processo de sinterização pode ser dividido em três estágios, sendo eles: inicial, intermediário e final. No primeiro, tem-se uma microestrutura com grande curvatura, onde a taxa de formação do pescoço e a contração são pequenas. No segundo estágio ocorre a densificação do corpo compactado e diminuição do diâmetro dos poros. No terceiro estágio ocorre eliminação dos poros, conforme Figura 18.

Figura 18 – Etapas do processo de sinterização



Fonte: GOMES, 1995

2.9 Influência dos Carbetos

Para Gubernat & Zych, 2014 carbetos são os compostos onde ocorre uma ligação química direta entre átomo de carbono e átomos metálicos. Há três grupos de carbetos, isto é, os carbetos de sais, carbetos tipo diamante e carbetos metálicos. Neste último, os átomos de carbono estão localizados nos vazios octaédricos. Existe uma combinação única de três tipos de ligações na estrutura dos carbetos metálicos, isto é, metálica, covalente e as ligações iônicas. Os carbetos deste grupo apresentam uma gama de propriedades valiosas tais como elevada dureza, pontos de fusão muito altos (próximo à 4000 °C) e boa condutividade térmica e elétrica. Assim, tem havido um aumento do interesse em materiais com elevada resistência térmica e,

portanto, o interesse nos carbeto metálicos, principalmente, do 5B grupo da tabela periódica de elementos.

Carbeto não estequiométricos, especialmente VC e NbC, são usados como inibidores de crescimento de grãos em metais duros e são elementos importantes na estrutura de aços ligados (KURLOV & GUSEV, 2014).

Neste trabalho a adição de carbeto foi utilizada com intuito de diminuir o tempo de moagem com redução no diâmetro das partículas.

2.9.1 Carbeto de Tungstênio (WC)

O carbeto de tungstênio encontra potenciais aplicações, devido às suas propriedades específicas, tais como alto ponto de fusão (2275 °C), densidade (19,25 g/cm³), dureza superior (2000 - 2300 HV), baixo coeficiente de atrito, alta resistência à oxidação e boa condutividade elétrica (GERMAN, 2005; SHANMUGAM et al., 2005). É usado principalmente para ferramentas de corte e peças resistentes ao desgaste (JIN et al., 2007).

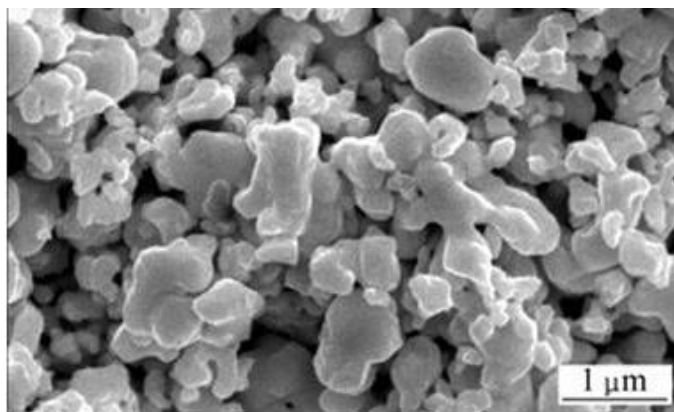
Na verdade, mais do que 60% do consumo mundial de tungstênio é, sob a forma de carboneto de tungstênio. O consumo total de tungstênio para metais duros excede 60.000 toneladas por ano, onde cerca de 45-50% consiste em carboneto de tungstênio com tamanho de partículas submicrométrico (POLINI et al., 2016).

Há uma série de processos para a síntese de pós de WC e cada processo varia nas características do pó produzido, incluindo carburação direta do pó de tungstênio, redução do efeito de carburação, moagem mecânica, e rotas poliméricas precursoras utilizando alcóxidos de metais (WANG, 2004). Na maioria dos casos, o pó de WC é produzido por carburação direta de pó de tungstênio (SCHWARTZKOPF & KIEFFER, 1953). O W em pó é misturado a seco com cerca de 6,3 em peso de carbono preto. A mistura é passada através de tubo de carbono de alta frequência em fornalhas, nas temperaturas de 1400 - 1600 ° C, num fluxo com atmosfera de hidrogênio por 2-10 h (GIRANDON et al., 2000).

WC em pó também pode ser preparado pela carburação de materiais metálicos em atmosfera de gás carbonáceo (mistura CH₄-H₂) a uma temperatura relativamente baixa (XIAO et al., 2002). Embora a tecnologia seja utilizada em grande escala, esse processo pode resultar na deposição de quantidades indesejáveis de carbono livre, e a formação de carboneto de di-tungstênio (W₂C), juntamente com a síntese de WC (MCINTYRE et al., 2002).

Na Figura 19 tem-se a morfologia das partículas de WC encontrada por XIAO e colaboradores.

Figura 19 - Morfologia inicial do pó de WC



Fonte: XIAO et al., 2002

2.9.2 Carbeto de Vanádio (VC)

O VC geralmente é obtido através da reação entre pós de V e C em um intervalo de temperatura entre 1100 e 1500 °C (ZHANG & LI, 2005).

O carbeto de vanádio é atrativo por causa de suas excelentes propriedades físicas e mecânicas, tais como dureza elevada, excelente resistência ao desgaste, boa resistência à corrosão, excelente resistência à alta temperatura, alta estabilidade química e estabilidade térmica, mesmo a altas temperaturas. É comercialmente usado em brocas e ferramentas de corte (HOSSEIN-ZADEH et al., 2016).

Possui como características estrutura cúbica de corpo centrado quando na sua forma metálica; peso atômico 50,942 g/mol, densidade igual a 5,71 g/cm³; temperatura de fusão em torno de 2700 °C, parâmetro de rede de 3,0231Å e dureza de 2800 a 2950 HV (SCUSSEL, 1992).

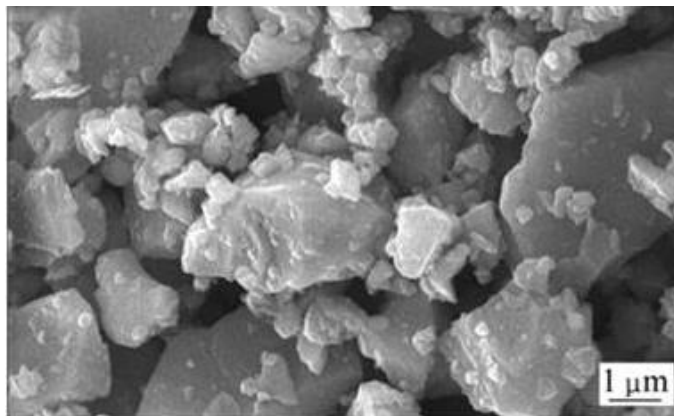
O VC que atua como inibidor de crescimento de grãos, melhorando a resistência à oxidação e aumentando a estabilidade térmica.

Para Kumar & Singh, 2016, o controle do crescimento de grão é feito utilizando uma quantidade bem reduzida de VC utilizando uma taxa de aquecimento isotérmica e muito rápida num curto intervalo de tempo.

Uma das principais características de utilização do vanádio em aços, é devido à alta solubilidade do carbeto e carbonitretos quando comparada a outros elementos. Tal característica, permite a dissolução de todos carbetos e carbonitretos de vanádio em temperaturas 1150 a 1250°C. Assim, o endurecimento por adição de vanádio é proporcional à quantidade de vanádio adicionada. Desta forma, é possível determinar a quantidade de vanádio que deve ser adicionada para que se consiga um aumento na resistência que se deseja

(GLODOWSKI, 2000). Xiao e colaboradores identificaram as partículas de VC representadas na Figura 20.

Figura 20 - Morfologia inicial do pó de VC



Fonte: XIAO et al., 2009

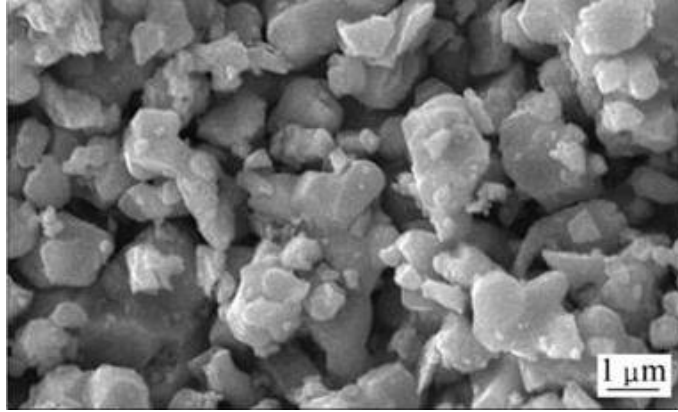
2.9.3 Carbetos de Nióbio (NbC)

O NbC possui estrutura cúbica e densidade $7,8 \text{ g/cm}^3$. Suas propriedades de dureza Vickers (2400 HV) (KEOWN, 1981), alto ponto de fusão ($3600 \text{ }^\circ\text{C}$), alta estabilidade química e condutividade, o tornam um dos carbetos mais atrativos em processos onde é utilizado como inibidor de crescimento de grãos em processo de sinterização em fase líquida (HUANG et al., 2008; SCUSSEL, 1992; XIAO et al., 2009).

Também é utilizado em aplicações como fase de reforço na matriz de ferro e revestimentos duro para melhorar a resistência ao desgaste do material, ou como película fina para aplicação contato elétrico (FARAH et al., 2001).

Carbetos de nióbio podem ser produzidos por reação direta à alta temperatura, reação de auto-propagação ou carburação de óxido de nióbio. O NbC em proporções estequiométricas adota estrutura sal-gema, onde um átomo de nióbio forma os retículos cúbicos e o átomo de carbono ocupa as posições intersticiais na estrutura octaédrica (WU et al., 2013). Na Figura 21, têm-se a micrografia das partículas de NbC encontradas por Xiao et al., 2009.

Figura 21- Morfologia inicial do pó de NbC



Fonte: XIAO et al., 2009

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O material utilizado neste trabalho trata-se de cavacos remanescentes de usinagem do aço X22CrMoV 12-1. Inicialmente os cavacos se encontravam nas formas de espiral e lascas, conforme Figura 22. Este material é proveniente de processo de usinagem de palhetas de turbinas a gás, para geração de energia, fornecido pela empresa Siemens.

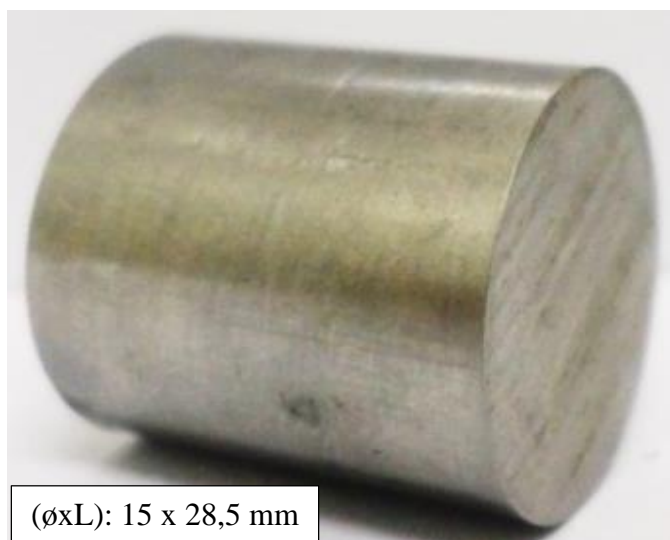
Para fins comparativos utilizou-se também a amostra bruta de solidificação do aço X22CrMoV 12-1 em forma de barra cilíndrica (bulk) nas dimensões (\varnothing x L): 15 x 28,5 mm (Figura 23).

Figura 22 – Cavacos da liga X22CrMoV 12 -1 remanescentes de usinagem



Fonte: Autor

Figura 23 – Liga X22CrMoV 12-1 bruta de solidificação



Fonte: Autor

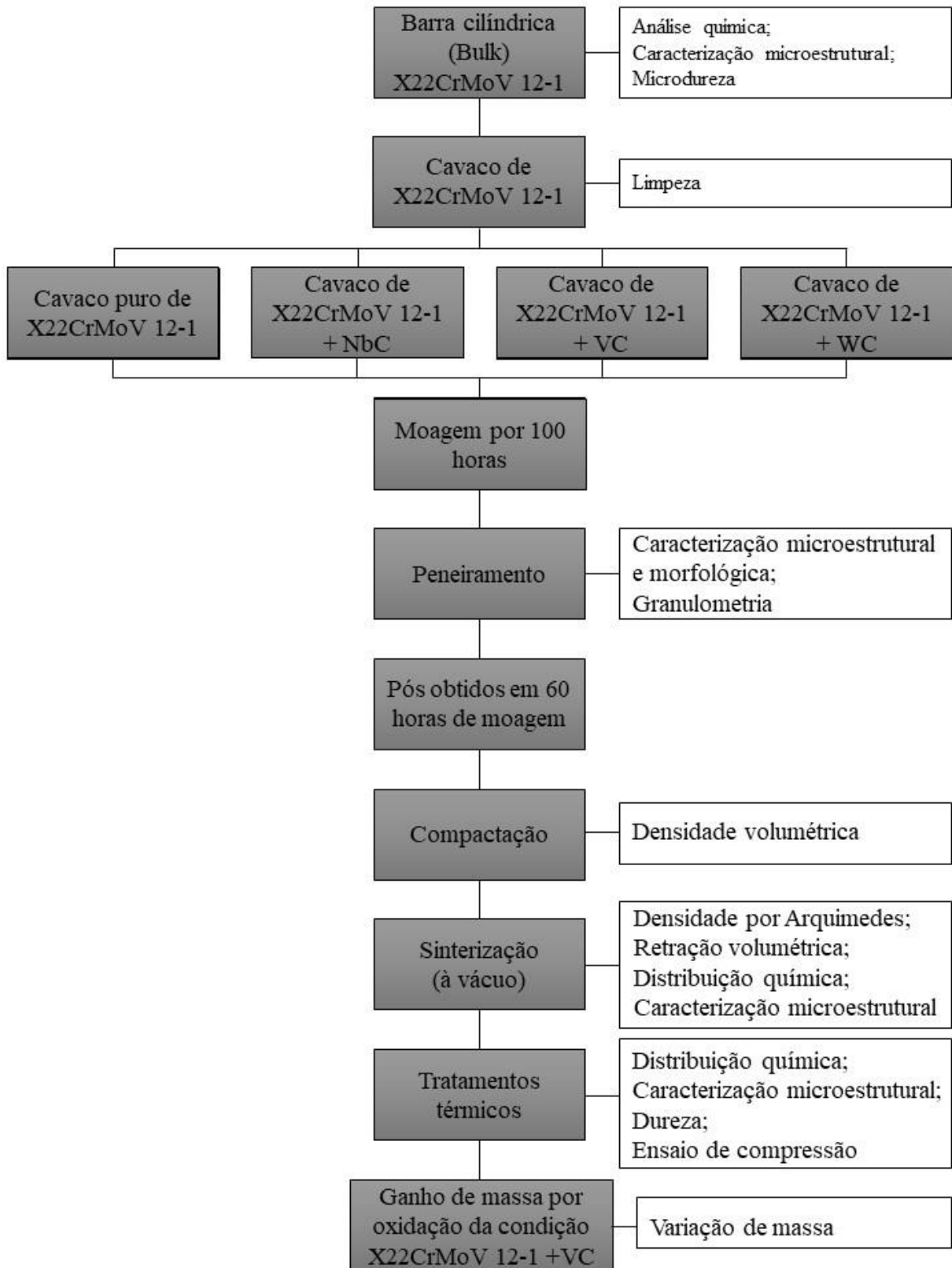
O cavaco foi moído utilizando quatro condições, sendo elas: sem adição de carbetos (Puro); com adição de carbeto de nióbio (NbC); de vanádio (VC) e de tungstênio (WC) fornecido pela H. C. Starck, Berlin, Alemanha. Os carbetos são materiais manufacturados industrialmente e possuem tamanho médio de partículas de 1 μ m; 3-4 μ m, 2-4 μ m respectivamente.

3.2 Métodos

A moagem realizada, bem como as compactações, sinterizações e tratamentos térmicos, assim como suas devidas preparações metalográficas, durezas e análises de microscopia óptica foram realizados no Laboratório de Metalurgia e Materiais da UNIFEI. A granulometria, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural, ambos localizados no Instituto de Engenharia Mecânica da UNIFEI.

A Figura 24 apresenta o fluxograma do procedimento experimental adotado na elaboração deste trabalho.

Figura 24 – Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: Autor

3.2.1 Limpeza dos cavacos

Os cavacos do aço X22CrMoV 12-1 foram recebidos com resíduos de fluido refrigerante usado durante o processo de usinagem. Sua limpeza foi efetuada por meio de ultrassom utilizando uma lavadora ultra-sônica da marca Ecel, modelo Alpha 3L Plus.

Para isto, com o auxílio de um béquer, imergiu-se o material em solução de acetona P.A (P.M 58,08), permanecendo dentro da bacia do equipamento com água por 30 minutos sob temperatura de 30 °C e frequência de 40 kHz. A limpeza ocorre por meio de cavitação, gerando ondas de alta frequência no líquido contido em sua cuba, auxiliando a quebra das moléculas de resíduos indesejáveis.

3.2.2 Composição química

Para determinação da composição química do aço X22CrMoV 12-1, foi realizado o ensaio de espectroscopia por centelhamento óptico. O equipamento empregado foi um espectrômetro da marca Spectro, modelo Spectro Maxx. O ensaio foi realizado na empresa Indústria de Material Bélico do Brasil (IMBEL) localizada nesta cidade.

3.2.3 Moagem de alta energia

O processo de moagem de alta energia dos cavacos do aço X22CrMoV 12-1 foi realizado com o material nas condições puro e com adição de 3% em massa dos carbetos de Nb; V; e W.

A Tabela 2, mostra as composições utilizadas.

Tabela 2– Composições usadas no processo de moagem de alta energia

Composições	X22CrMoV 12-1 (g)	Carbetos (g)	Massa Total (g)
Puro	30	0	30
3% NbC	30	0,9	30,9
3% VC	30	0,9	30,9
3% WC	30	0,9	30,9

Fonte: Autor

A moagem do cavaco do aço X22CrMoV 12-1 foi executada em um moinho planetário de alta energia da marca Noah-Nuoya, modelo NQM 0,25 L.

As configurações aplicadas no processo de moagem de alta energia estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros usados na moagem do cavaco do aço X22CrMoV 12-1

Parâmetro de moagem	Valor adotado
Velocidade de moagem	350 rpm
Relação massa/esfera	1:10
Tempos de moagem	10, 30, 60 e 100 horas
Tempo de parada	Paradas de 15 minutos/hora
Tempo total de moagem	100 horas

Fonte: Autor

A cada 10 horas de moagem retirou-se amostras do material para caracterização e verificação da evolução do processo.

3.2.4 Peneiramento

Para a obtenção de pós com tamanho menor que 150 μm , utilizou-se o processo de peneiramento por meio de um agitador de peneiras eletromagnético, marca Bertel, por um tempo de 20 minutos e frequência de 5 Hz.

3.2.5 Compactação do pó

Foram prensadas amostras com 5 gramas do pó do aço X22CrMoV 12-1 puro e com adição de 3% dos respectivos carbetos. Também foi utilizado estearato de zinco (2% em peso) misturado ao pó para facilitar o processo de compactação.

Os corpos de prova (cdp) foram compactados uniaxialmente em matriz cilíndrica através da aplicação de uma carga de 2 tf por 30 s. Este processo foi realizado em triplicata, para que se obtivesse redução da porosidade pela acomodação das partículas do material. O equipamento utilizado nesta fase foi uma prensa hidráulica convencional da marca SCHULZ com capacidade de até 15 toneladas.

Para lubrificação da cavidade da matriz e das punções, utilizou-se uma solução contendo 10% de estearato de zinco e 90% de acetona.

3.2.6 Densidade à verde

As amostras foram retiradas da matriz, e então realizadas as medidas de massa, altura e diâmetro das mesmas para o cálculo da densidade a verde. Logo após a compactação, as partículas permanecem unidas por ancoramento mecânico. A densidade à verde foi definida levando em consideração a relação entre a massa dos corpos de prova e o seu volume.

A densidade à verde da amostra compactada foi determinada com o auxílio de uma balança analítica da marca Shimadzu modelo AY220 e um paquímetro da marca Mitutoyo com resolução de 0,05 mm.

3.2.7 Sinterização do pó compactado

Para a fase de sinterização, as amostras foram inseridas em um tubo de quartzo de 15 mm de diâmetro e acoplado ao sistema que realiza o vácuo. Em seguida as amostras foram inseridas na câmara do forno. Para esta fase foi utilizado um forno elétrico da marca EDG 3P-S. Foram configurados dois patamares de aquecimento, no primeiro a taxa de aquecimento foi de 5°C/min até que se atingisse 500°C, mantendo nesta temperatura por 30 minutos, com a finalidade de eliminar o material orgânico presente nas amostras.

Ao término desta rampa, a taxa de aquecimento foi configurada para 15°C/min até que alcançasse a temperatura de 1200°C, onde permaneceu por 60 minutos.

O processo de resfriamento foi dentro do forno ainda sob vácuo.

3.2.8 Preparação dos corpos de prova

Para avaliação microestrutural das amostras após a sinterização, executou-se 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 400, 600, 800 e 1200 utilizando a máquina politriz da marca Arotec, modelo Aropol 2V. Alumina com granulometria 0,5 µm e suspensão de sílica coloidal para o polimento final OP-U, com granulometria 0,05 µm.

3.3 Caracterizações

3.3.1 Tamanho médio de partículas

A medição do tamanho médio das partículas obtidas pelo processo de moagem de alta energia foi realizada por meio de feixes de laser emitidos pelo aparelho. A análise da distribuição granulométrica dos pós foi realizada por meio do equipamento de marca Microtrac, modelo S3500.

As medições foram realizadas inserindo-se as amostras no interior da câmara do equipamento, esta contém água destilada, que se movimenta por meio de fluxo gerado pelo sistema, sendo assim as partículas são espalhadas na água, permitindo uma avaliação satisfatória do tamanho médio das partículas.

3.3.2 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 características microestruturais, foi feito uso de microscopia eletrônica de varredura utilizando sinais de elétrons secundários e retro espalhados.

Fazendo uso dos sinais dos elétrons secundários (SE), foi possível avaliar a morfologia e o tamanho médio das partículas dos pós obtidos em diferentes tempos de moagem, com e sem adição dos carbeto. Ainda no modo SE, foi realizado análise da porosidade e difusão das partículas nas amostras sinterizadas.

Já com o sinal dos elétrons retro espalhados (BSE), foi possível diferenciar e visualizar a distribuição dos carbeto por meio de sua densidade atômica nas amostras retiradas durante no processo de moagem.

Com o sinal de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), foi possível confirmar a presença e distribuição dos elementos químicos do aço X22CrMoV 12-1 e avaliar a distribuição dos carbeto na superfície dos pós e na matriz do aço após a sinterização. 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 630.

3.3.3 Difração de raios X

Para a identificação de fases presentes na microestrutura das amostras no estado barra cilíndrica – “*bulk*”, após sinterização e nas amostras retiradas durante a moagem foi utilizado difração de raios X, os parâmetros utilizados foram: tensão 40 kV e corrente 40 mA, com intervalo de varredura de 30 a 130°, com passo de 0.02°/segundo e radiação feita por meio de tubo de cobalto. O equipamento usado para a realização das amostras foi o difratômetro da marca Panalytical, modelo X'Pert Pro.

3.3.4 Densidade das amostras sinterizadas

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada por meio do método de Arquimedes. Inicialmente a balança foi configurada de acordo com a temperatura da água destilada (24 °C) no momento da realização do ensaio. A densidade da mesma a esta temperatura foi de 0,9973 g/cm³.

Para a determinação da densidade, a amostra foi pesada na bandeja interna da balança, sendo em seguida mergulhada em água destilada no interior do cesto de pesagem. No momento em que a amostra não absorveu mais água, foi possível obter o resultado de densidade após a

sinterização. O ensaio foi feito utilizando uma balança analítica da marca Shimadzu, modelo AY220.

3.3.5 Microscopia óptica

As características micrográficas e microestruturas presentes da superliga foram avaliadas no bulk (amostra cilíndrica) e após a sinterização do pó compactado. Para a avaliação da porosidade nas amostras sinterizadas, foram realizadas análises em 5 campos aleatórios da amostra, utilizando o software Stream Basics.

Para a avaliação das microestruturas presentes, foi realizado ataque com reagente Vilella variando o tempo de ataque de 10 a 50 segundos, e em seguida utilizando um microscópio óptico da marca Olympus modelo BX41M.

3.3.6 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). 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). Foram efetuadas 5 medições em cada amostra. As medições de dureza foram realizadas utilizando um durômetro de marca Ottowolpert-Werke, modelo Testor.

3.3.7 Ganho de massa por oxidação

As amostras previamente limpas foram colocadas nos cadinhos de quartzo, depois posicionadas dentro 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.

Então, as amostras foram inseridas em um forno elétrico sob uma temperatura de 580 °C. Foram realizadas pesagens entre 0 e 1000 horas de tratamento retirando-se as mesmas para pesagem em intervalos de aproximadamente 100 horas, totalizando 8 pesagens. 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.

3.3.8 Ensaio de compressão

Após o tratamento térmico de têmpera e revenimento, realizou-se o ensaio de compressão visando a determinação de propriedades na zona plástica.

O ensaio de compressão é utilizado para determinação da resistência do material. É indicado para materiais frágeis, de baixa resistência e para pós compactados sendo um método confiável e preciso (JONSÉN et al., 2007).

O diâmetro e a altura são informados ao *software*, e em seguida cada amostra com suas respectivas dimensões são acopladas ao equipamento, é dado então início a aplicação de carga até que fossem obtidos os valores de força e deformação. Com estes resultados, traçam-se as curvas de σ vs ϵ de cada amostra e posteriormente determina-se o módulo de elasticidade.

Para a realização do ensaio de compressão foi empregada uma máquina universal marca INSTRON, modelo 8801, com capacidade de até 10 toneladas.

Na determinação das curvas σ vs ϵ das amostras da superliga nos estados, *bulk*, e após tratamento térmico das amostras nas condições puro, com adição de NbC, VC e WC foi empregada a norma americana ASTM (American Society for Testing and Materials) E09 – 09 (Método de teste padrão para ensaio de compressão de materiais metálicos à temperatura ambiente). Foram realizados 1 ensaio em cada amostra sendo realizada uma réplica para cada amostra.

Com os resultados obtidos após o ensaio de compressão, traçou-se as curvas tensão-deformação.

A resistência à compressão é altamente dependente da densidade do material (JONSÉN et al., 2007).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise química da liga X22CrMoV 12-1

De acordo com a análise química, (espectroscopia por centelhamento óptico) o material utilizado neste trabalho trata-se de um aço inoxidável martensítico DIN X22CrMoV 12-1 apresentando a composição de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química (% em peso) aço X22CrMoV 12-1 como recebido

Elemento	C	Cr	Mo	V	Mn	Ni	Si	Cu	Nb	W
Concentração (%)	0,22	11,09	0,83	0,25	0,62	0,54	0,25	0,04	0,01	0,02

Fonte: Autor

Os valores encontrados estão conforme norma (EN 10269:2014) e dentro do intervalo mencionado por Gandy, 2006 e próximo aos encontrados por Elarbi, 2008.

4.2 Determinação da densidade do material

Para o cálculo da densidade do material, utilizou-se o método de Arquimedes, para isto, uma secção da amostra no estado *bulk* em forma de barra cilíndrica nas dimensões 15 x 15,8 mm, (diâmetro x altura), obtendo-se o valor de 7,70 g/cm³. O valor calculado é análogo ao especificado pela norma DIN 17 240.

4.3 Análises da amostra como recebida (Bulk)

4.3.1 Análise de microdureza Vickers

Os valores de microdureza da amostra como recebida – *bulk*, encontram-se na Tabela 5. O valor médio encontrado, foi de 252,5 HV, utilizando carga de 1,96 N. Para o aço da série X20, utilizando a mesma carga, Comeli, 2006, encontrou um valor médio de 280 HV.

Tabela 5 – Microdureza Vickers da amostra bulk do aço X22CrMoV 12-1 (Carga utilizada: 1,96 N)

Microdureza									
255,2	253,7	250,7	246,4	246,4	254,4	254,4	255,9	252,2	255,2
Média									
252,5									
Desvio Padrão									
3,5									

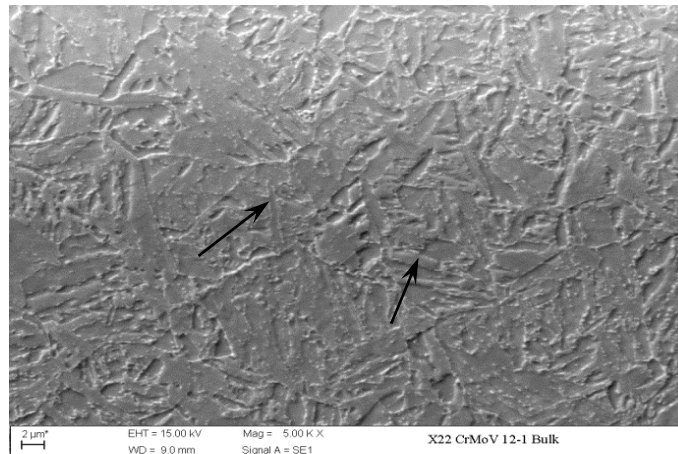
Fonte: Autor

4.3.2 Caracterização microestrutural da amostra como recebida

A amostra como recebida denota a microestrutura martensítica.

A micrografia da Figura 25 apresenta martensita temperada decorrente de tratamento térmico que consiste de uma rede de deslocamento alongado que se desenvolve durante a têmpera dentro dos antigos grãos de austenita. As setas na figura indicam as ripas da martensita.

Figura 25 - Microestrutura material no estado como recebido - Bulk



Fonte: Autor

4.4 Caracterização dos pós

4.4.1 Análise granulométrica do diâmetro médio de partículas

4.4.1.1 Sem adição de carbetos

Para a análise do tamanho de partículas, os pós foram previamente peneirados em peneira de malha 100 Mesh (abertura 150 µm).

Conforme previsto, a análise dos resultados através da Figura 26 demonstra a diminuição do tamanho de partículas à medida que o tempo de moagem aumenta em todas as situações.

Avaliando isoladamente os tempos de moagem, percebe-se que com 10 h de moagem sem utilização de quaisquer carbetos, a distribuição granulométrica revela partículas com tamanho médio de **D₁₀: 36,03; D₅₀: 67,95 e D₉₀: 120,4 μm**.

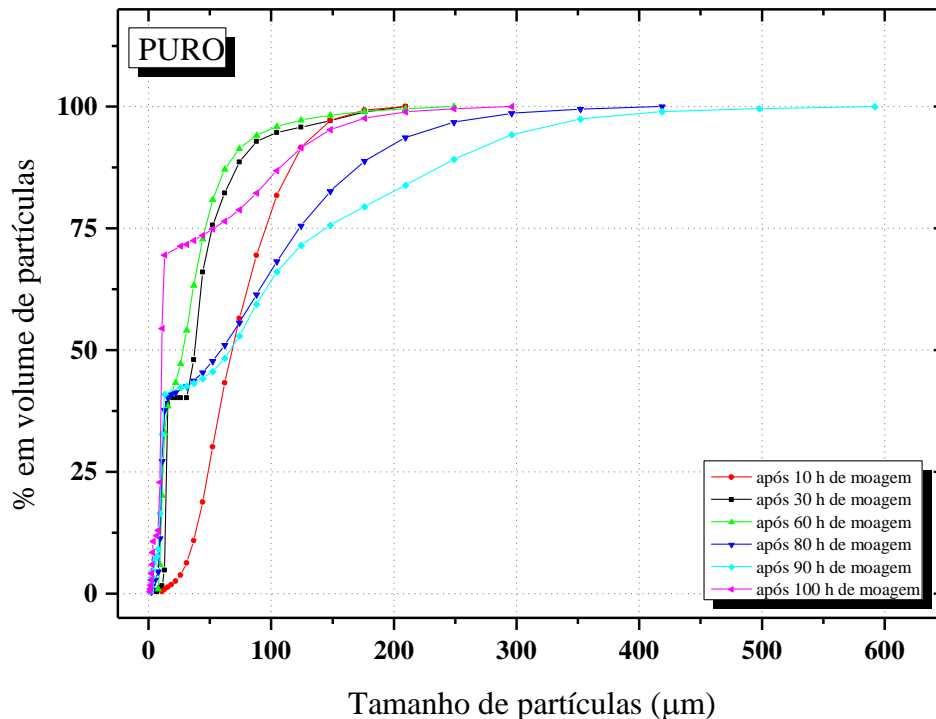
Após 30 h de moagem, observa-se três diferentes tamanhos de partículas, sendo eles: **D₁₀: 13,48; D₅₀: 37,77 e D₉₀: 77,47 μm**,

Em 60h de moagem o diâmetro das partículas é igual a **D₁₀: 9,79; D₅₀: 28,29 e D₉₀: 69,4 μm**.

O processo de moagem se mostrou eficiente apresentando diminuição do diâmetro das partículas de 10 a 60 h de moagem, sem adição de carbetos. A porcentagem de redução foi de: **D₁₀: 72,8; D₅₀: 58,4 e D₉₀: 42,4%**.

Após 60 h de moagem o diâmetro das partículas não teve significativa diminuição. O que ocorreu foi um aumento na fração volumétrica. Assim, a moagem por um intervalo de tempo maior que 60 horas se torna inviável.

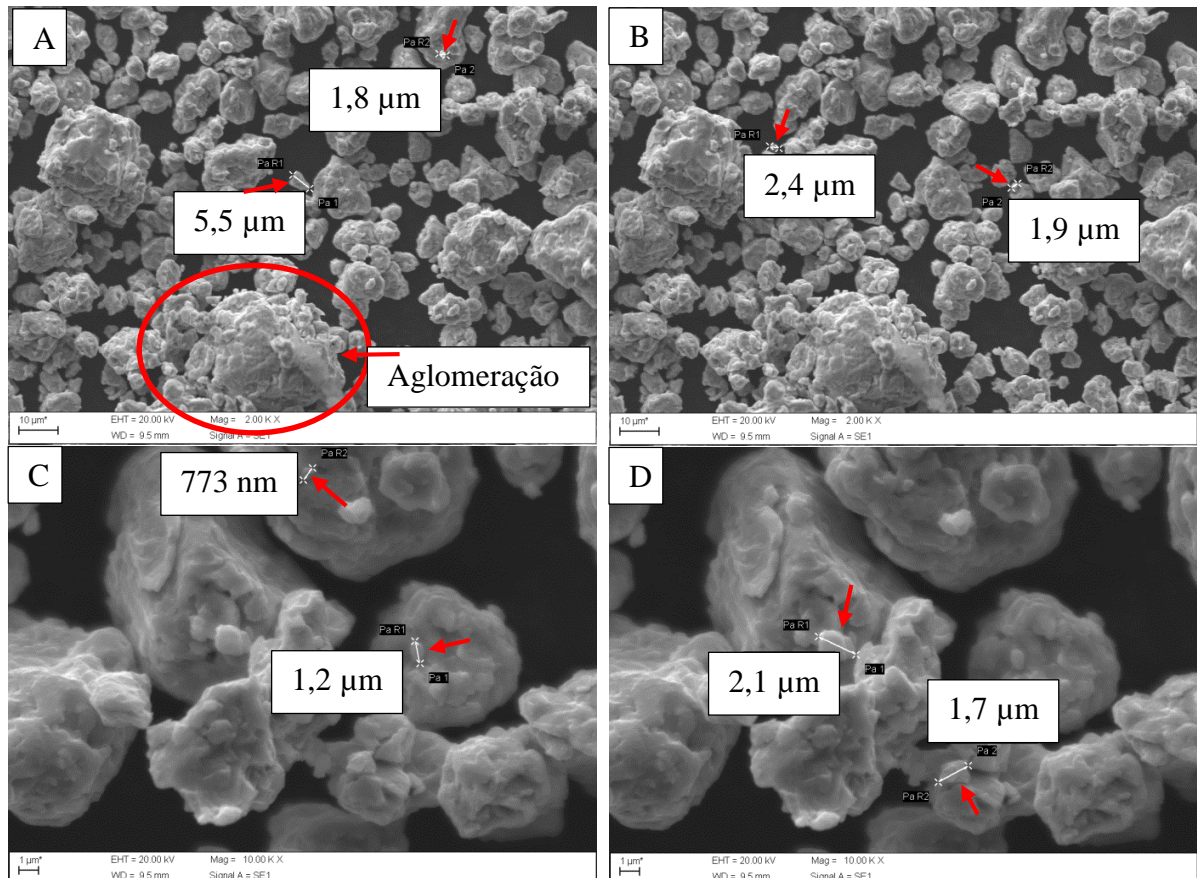
Figura 26 - Tamanho de partículas x Fração volumétrica



Fonte: Autor

Nas micrografias da Figura 27 A, B, C e D, observa-se partículas em escala micrométrica. Verifica-se também algumas aglomerações de partículas, que provavelmente são decorrentes da soldagem a frio originada pelo choque entre os agentes moedores.

Figura 27 - Análise da dimensão das partículas de pó puro em 60 horas de moagem



Fonte: Autor

4.4.1.2 Análise dos pós com adição de NbC

A utilização do carbeto de nióbio na proporção de 3% em massa mostrou uma discreta melhora no processo de moagem, reduzindo o tamanho médio das partículas.

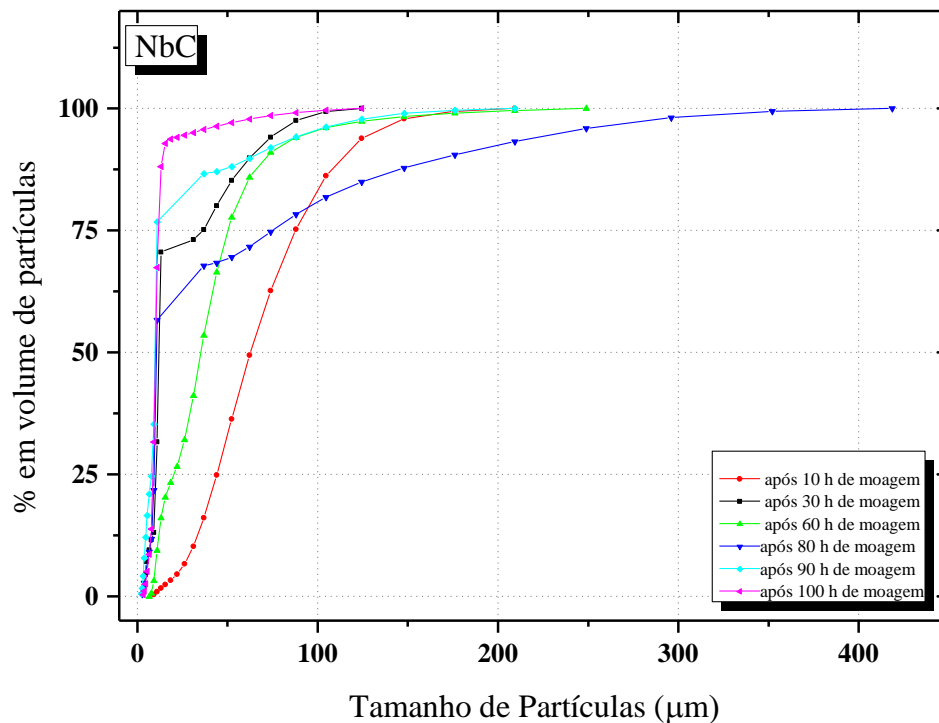
Após 10 h, temos, D_{10} : 11,16; D_{50} : 30,79; e D_{90} : 53,66 µm. Estes resultados comparativamente a moagem sem utilização de carbetos, representam uma redução de 7% no tamanho das partículas em D_{10} e de 30,1% em D_{50} . Em D_{90} houve um pequeno aumento no tamanho das partículas, devido provavelmente a aglomerações.

No tempo de moagem de 30 horas, a eficiência da moagem foi mais pronunciada comparando ao mesmo tempo sem utilização de carbetos, sendo a porcentagem de redução próximo de 49,9; 68,6 e 19,3%, respectivamente correspondendo a D_{10} , D_{50} e D_{90} .

Decorridos 60 horas de moagem, as partículas adquiriram tamanho pouco maior quando comparados a moagem do cavaco puro, o que pode ser justificado pelo aumento das interações entre os corpos moedores, ou seja, ocorreu o encruamento, fratura e conseqüente aglomeração das partículas.

A análise da Figura 28 permite comprovar comportamento semelhante das curvas, após 10 horas de moagem (excetuando a curva referente a 60 horas de moagem). Nas curvas referentes a 30, 80, 90 e 100 horas de moagem, o tamanho das partículas não possui notória variação, aumentando somente a fração volumétrica.

Figura 28 - Tamanho de partículas x Fração volumétrica

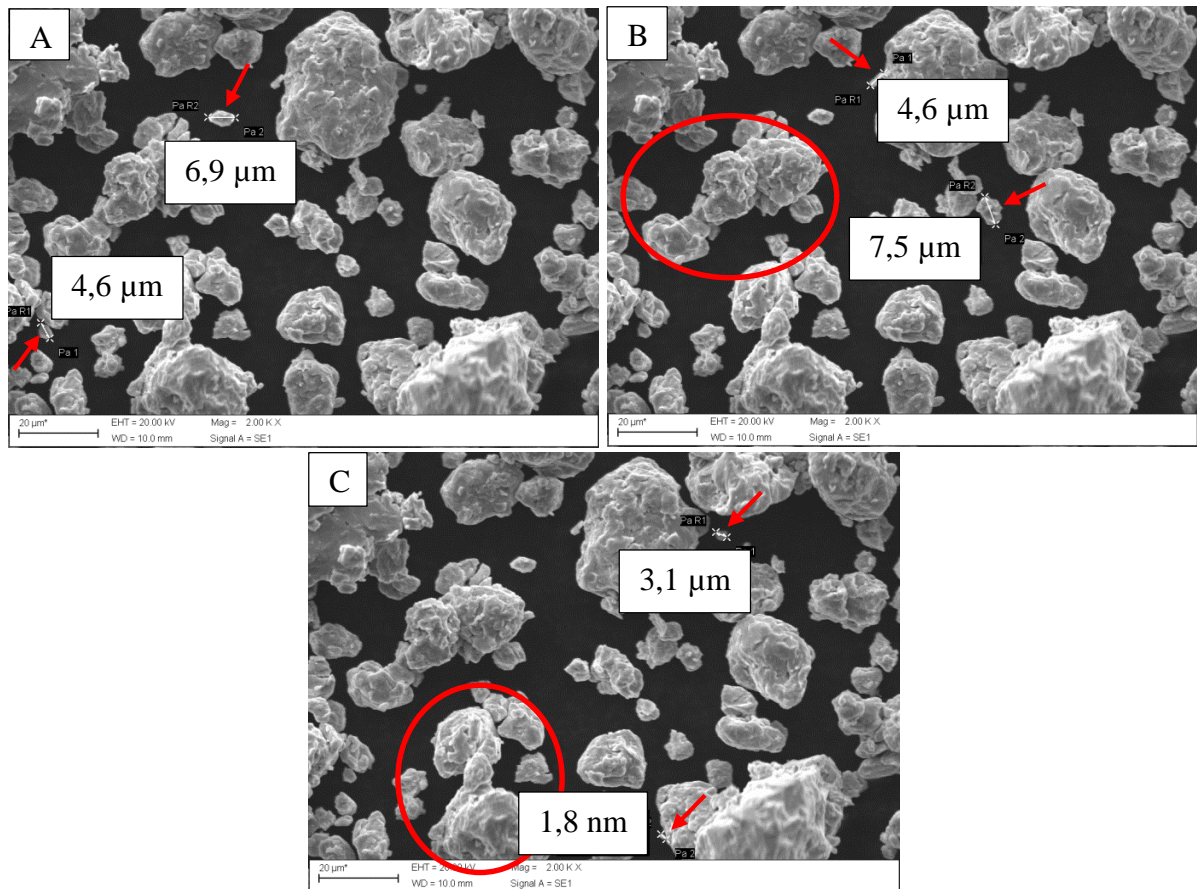


Fonte: Autor

A análise por MEV (Figura 29) mostra as partículas de pó após 60 horas, quando é empregado o NbC durante a moagem. Existe variabilidade no tamanho das partículas, variando a dimensão de 1 a 20 µm. A morfologia lamelar das partículas evidencia a fragmentação decorrente do processo de moagem.

Nota-se também imagens sugestivas de aglomerados, justificando o pequeno aumento relatado na análise granulométrica de em 60 horas de moagem.

Figura 29 - Análise da dimensão das partículas de pó com adição de NbC em 60 horas de moagem



Fonte: Autor

4.4.1.3 Análise dos pós com adição de VC

A adição de carbeto de vanádio mostrou-se a mais eficiente dentre os carbetos utilizados. A redução no diâmetro das partículas, em relação à moagem com cavaco puro após 10 horas de moagem chegou a 91,5; 84,4 e 61,1% respectivamente para **D₁₀**; **D₅₀** e **D₉₀**.

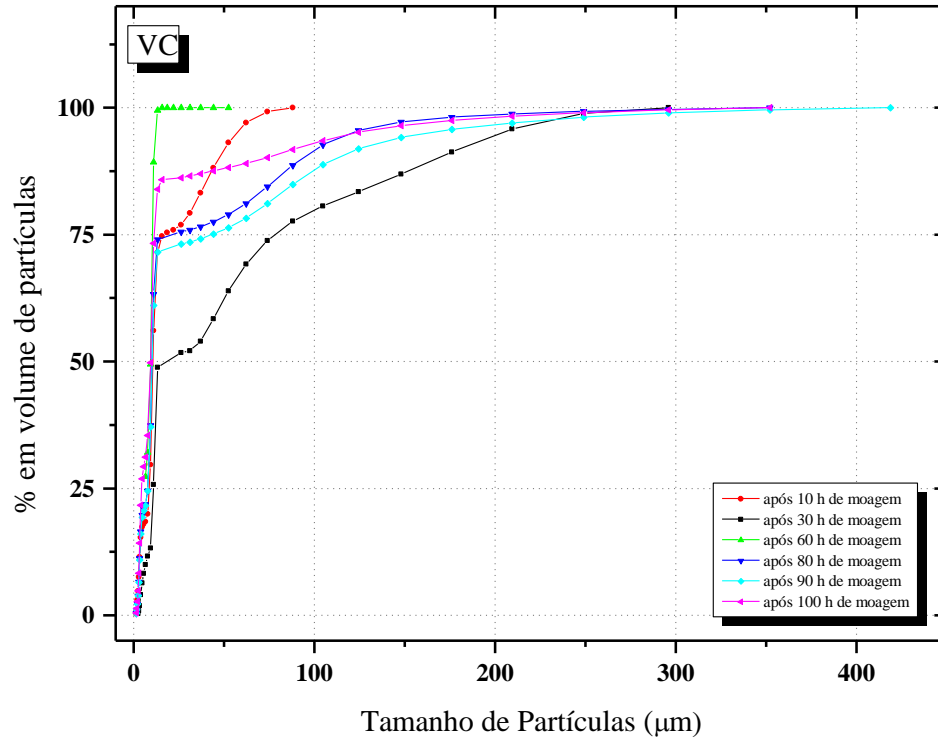
Os valores coletados para 30 horas de moagem foram semelhantes aos encontrados para a moagem de 60 horas com carbeto de nióbio. Assim, houve um aumento no tamanho das partículas, o qual pode estar relacionado à impregnação das partículas e posterior soldagem a frio. A curva representada no gráfico mostra claramente este aumento.

Após as 60 horas de moagem, foi obtido o melhor resultado na redução do tamanho das partículas. Comparando com a moagem do cavaco puro, chega-se à 62,8; 67,2; 84,0% de redução em **D₁₀**; **D₅₀** e **D₉₀**, respectivamente. Este fato deve-se ao fato do carbeto de vanádio apresentar a maior dureza dentre os carbetos existentes.

A análise da Figura 30 permite constatar comportamentos parecidos em todos os tempos de moagem, exceto para 30 horas de moagem.

Quando se obtém uma fração volumétrica próximo a 75%, ocorre o início de soldagem a frio para 10, 80 e 90 horas de moagem.

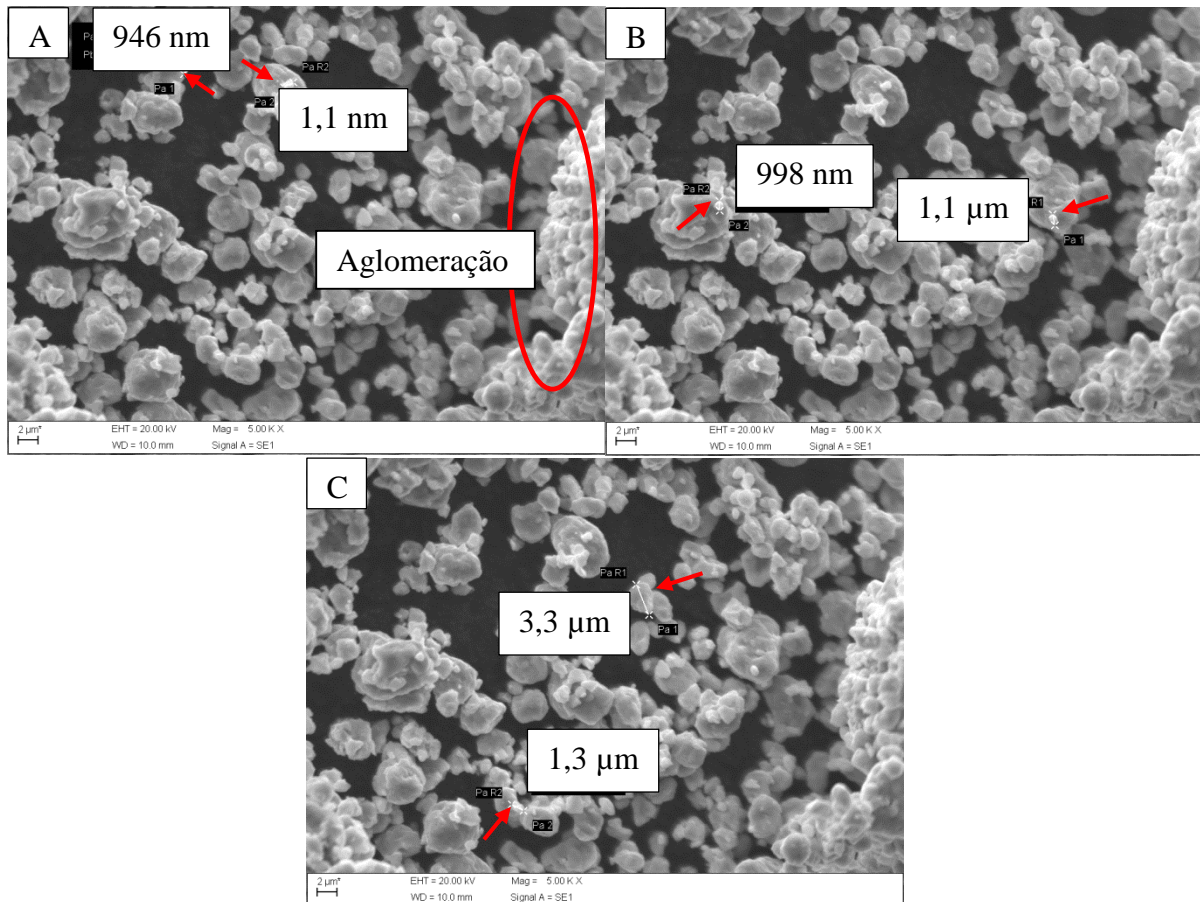
Figura 30 – Tamanho de partículas x Fração volumétrica



Fonte: Autor

As partículas de pó analisadas (60 horas de moagem com VC) revelaram partículas nanométricas, e, em sua maioria com poucos microns de diâmetro. No canto direito da Figura 31A, observa-se grande aglomerado de partículas provavelmente devido à soldagem a frio.

Figura 31 - Análise da dimensão das partículas de pó com adição de VC em 60 horas de moagem



Fonte: Autor

4.4.1.4 Análise dos pós com adição de WC

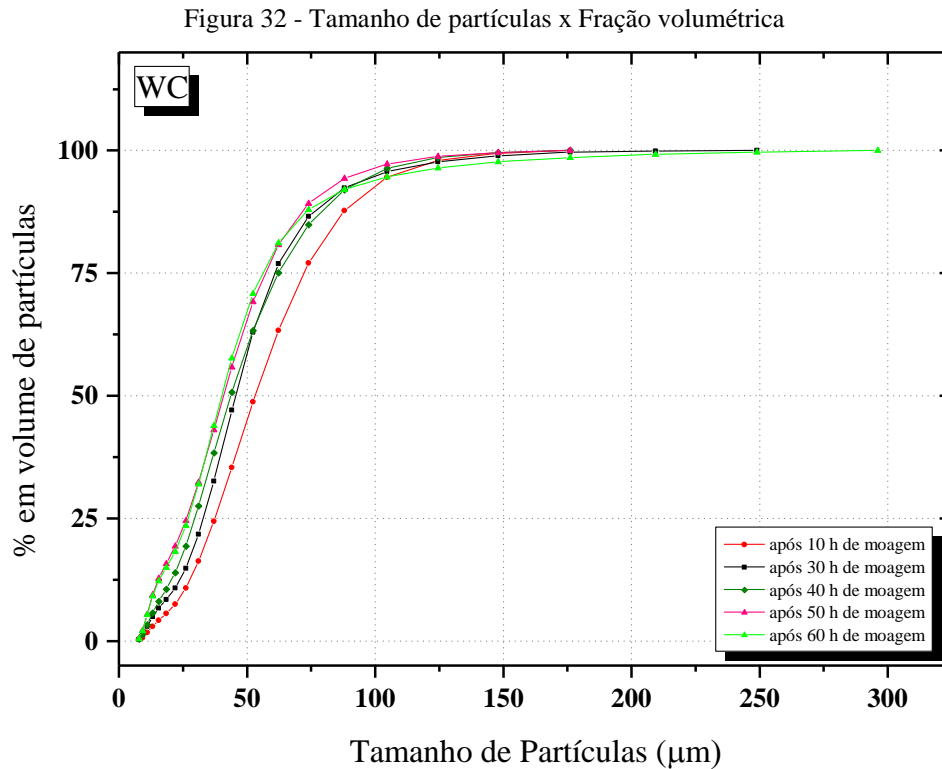
A moagem utilizando carbeto de tungstênio foi a que apresentou resultados menos eficazes. Através da análise da Figura 32, após as primeiras 10 horas de moagem, a porcentagem de redução no diâmetro das partículas em relação a moagem do cavaco puro, foi de 29,9; 21,8 e 23,3% para D_{10} , D_{50} e D_{90} , respectivamente.

Após 30 horas de moagem, obteve-se os valores de 17,2; 18,5 e 30,7% para D_{10} , D_{50} e D_{90} , respectivamente.

O diâmetro das partículas em 60 horas de moagem utilizando carbeto de tungstênio foram maiores do que os obtidos na moagem do cavaco puro. Isso sugere que a utilização deste carbeto é inviável para tempos de moagem acima de 60 horas.

Outro fato observado foi que em 60 horas de moagem houve pequeno aumento no diâmetro das partículas, se comparado com os valores obtidos após 30 horas de moagem com o mesmo carbeto (WC).

Devido a dureza do WC ser a menor dentre os carbeto utilizados, o grau de encruamento foi menor resultando em partículas com tamanhos maiores, dificultando o processo de sinterização.



Fonte: Autor

Após 60 horas consegue-se cinquenta por cento de reaproveitamento do pó para prensagem, com tamanho menor que 150 μm .

4.4.2 Análises da evolução da morfologia dos pós com o tempo de moagem

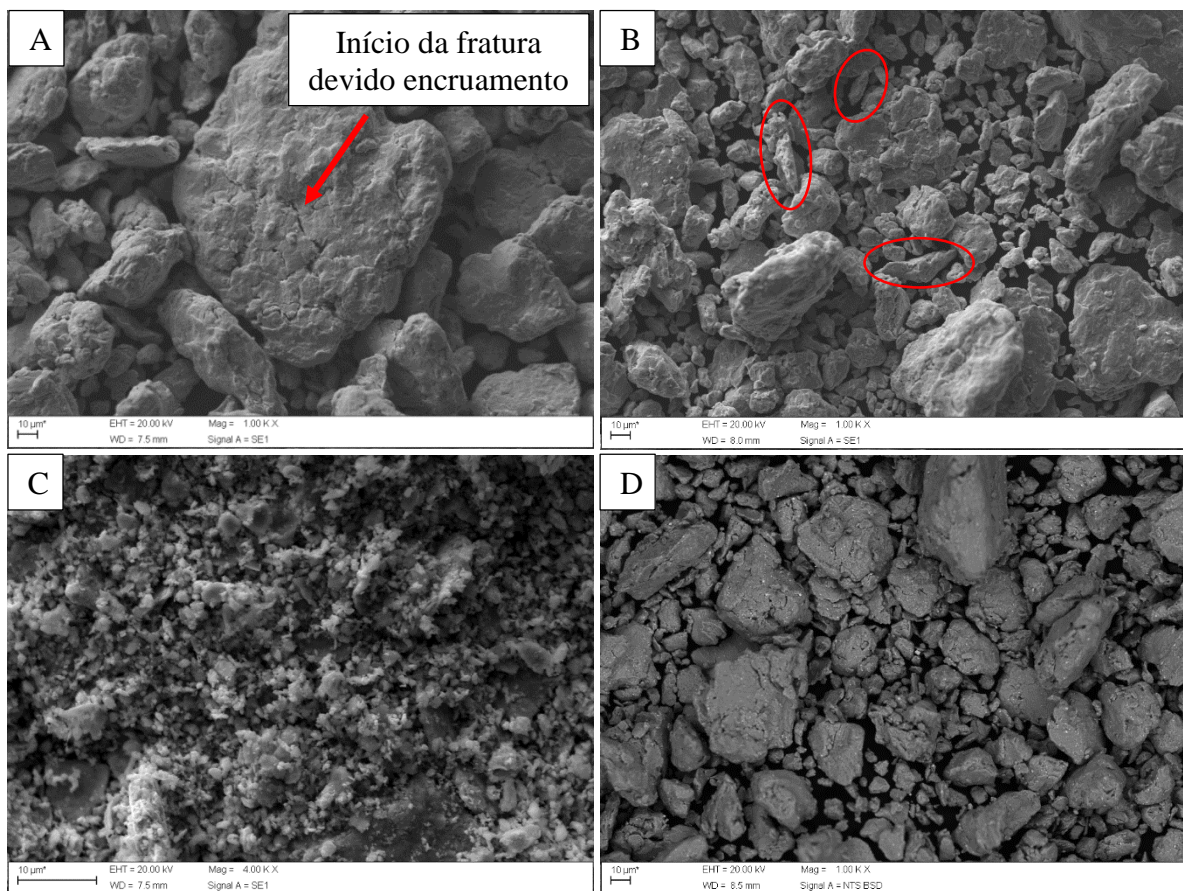
4.4.2.1 Após 10 horas de moagem

A análise de imagens utilizando o microscópio eletrônico de varredura demonstra uma melhoria no processo quando são empregados os carbeto.

Na micrografia representada na Figura 33A, tem-se as partículas de pó sem utilização de carbeto após 10 horas de moagem. Observa-se partículas de morfologia irregular com variação no tamanho. O cálculo através da média ponderada revelou partículas que possuem diâmetro médio próximo a 97,29 μm . Observa-se início de fratura devido ao encruamento na partícula de maior tamanho. Em B, após 10 horas de moagem com carbeto de nióbio, observa-se as partículas com predominância de morfologia irregular e em menor fração volumétrica partículas aciculares. O tamanho das partículas é ligeiramente menor em relação a moagem sem carbeto, em torno de 90,69 μm . Em C utilizando carbeto de vanádio, obteve-se o menor tamanho

de partículas no mesmo tempo de moagem. A média ponderada revela tamanho médio de partículas em torno de 31,86 μm . Ocorre predominância de partículas com morfologia irregular, sendo que também são observadas partículas aciculares e angulares em menor fração volumétrica. Em D observa-se uma eficiência na moagem utilizando o carbeto de tungstênio. O tamanho médio das partículas ficou em torno de 74,81 μm com predominância de partículas de morfologia irregular.

Figura 33 - Microscópio eletrônico de varredura – após 10 h de moagem. A) Puro; B) Com adição NbC; C) Com adição de VC; D) Com adição de WC



Fonte: Autor

4.4.2.2 Após 30 horas de moagem

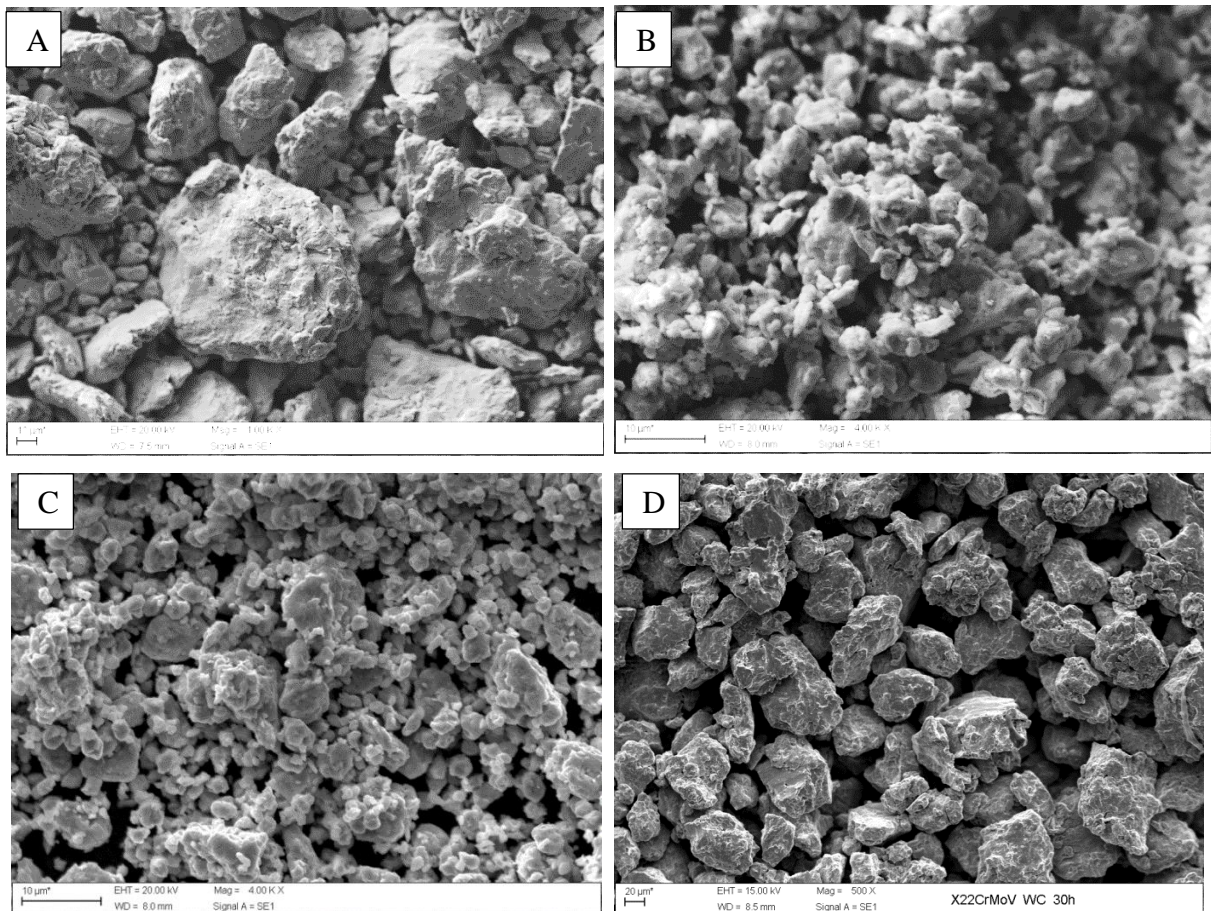
Após 30 horas de moagem ocorre considerável redução do tamanho das partículas. O diâmetro médio das partículas passou a um tamanho 59,97 μm na moagem dos cavacos sem adição de carbeto de tungstênio. A morfologia das partículas não sofreu alterações, permanecendo irregular.

Na moagem com adição de carbeto de nióbio Figura 34B, o tamanho médio das partículas foi reduzido a $41,93\mu\text{m}$. Observa-se partículas de morfologia angular e grande quantidade de aglomerações.

A moagem utilizando carbeto de vanádio após 30 horas em C, mostrou através do cálculo da média ponderada, um valor igual a $105,48\mu\text{m}$. Este valor pode ser explicado devido às aglomerações, visto que em 10 horas de moagem o valor encontrado foi consideravelmente menor. A morfologia das partículas está alternando entre esférica e irregular.

Na moagem com carbeto de tungstênio (D) ocorre predominância de partículas com morfologia angular. O tamanho das partículas encontrado em relação à média ponderada foi de $43,2\mu\text{m}$, mostrando um valor ligeiramente maior do que a moagem utilizando carbeto de nióbio ($41,93\mu\text{m}$).

Figura 34 - Microscópio eletrônico de varredura – após 30 h de moagem. A) Puro; B) Com adição NbC; C) Com adição de VC; D) Com adição de WC



Fonte: Autor

4.4.2.3 Após 60 horas de moagem

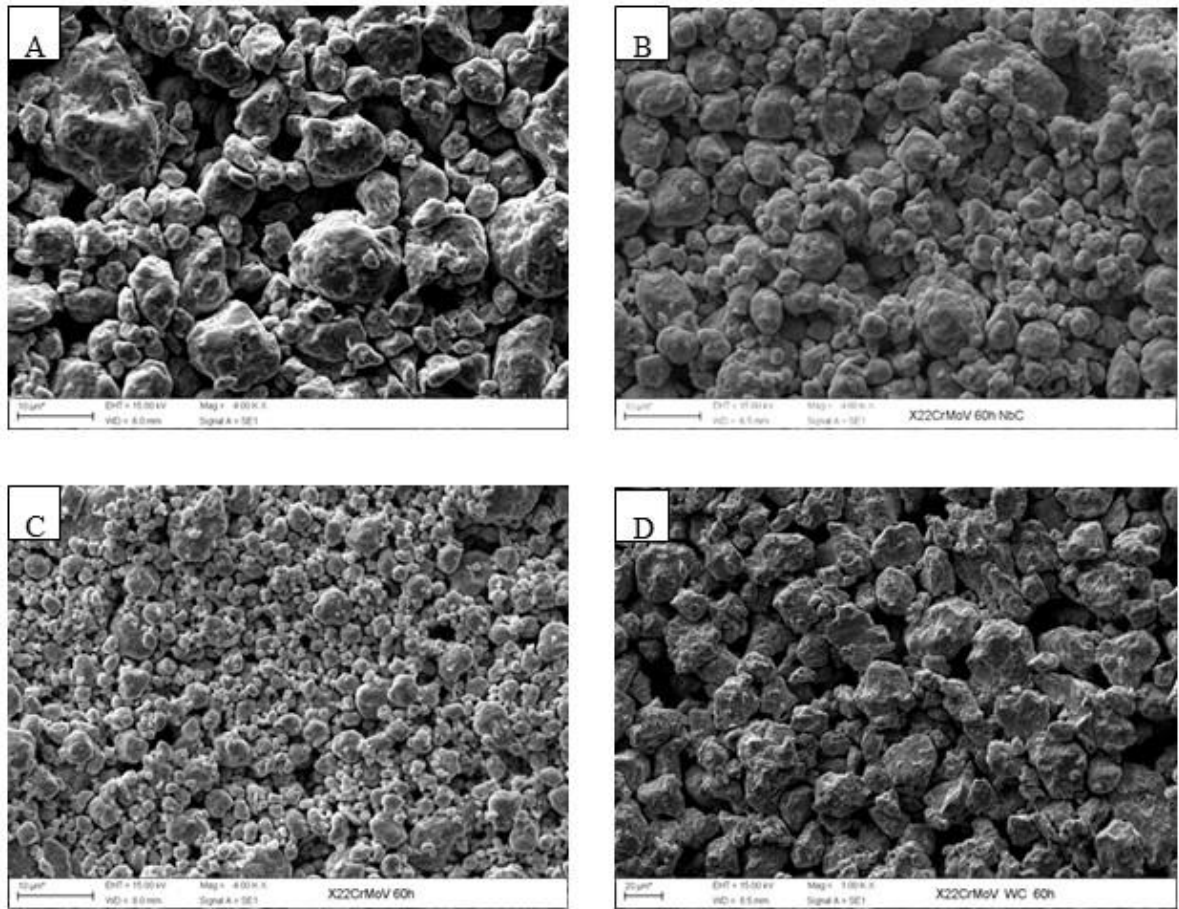
A análise dos pós decorridas 60 horas de moagem, sem adição de carbetos visto na Figura 35A mostra partículas com morfologia irregular e grande variabilidade de tamanho. O diâmetro médio das partículas foi 51,72 μm . Comparando este valor na mesma condição em 10 horas de moagem, a redução no tamanho das partículas é de 46,84%.

Utilizando carbeto de nióbio (Figura 35B), o tamanho de partículas ficou próximo à moagem sem utilização de carbetos, tendo um valor próximo a 55,05 μm . Este fato demonstra que a adição deste carbeto não tem influência significativa na redução do tamanho de partículas. A morfologia das partículas consiste em irregulares tendendo à esférica.

Com a utilização do carbeto de vanádio (Figura 35 C) obteve-se a melhor eficiência no processo de moagem ocorrendo a redução em 80,72% no diâmetro das partículas, quando se compara a moagem em 60 horas sem adição de carbetos. O diâmetro médio das partículas utilizando VC após 60 horas de moagem ficou próximo a 9,98 μm . Este valor encontrado provavelmente está relacionado a alta dureza do VC, fazendo com que o mecanismo dúctil frágil seja mais pronunciado quando comparado aos outros carbetos utilizados. TARASOV, 1948 e EWING, 1952 afirmam que quando puro o VC possui dureza entre 2800 a 2950 HV, sendo considerado o carbeto mais duro existente. A predominância das partículas consiste em morfologia esférica.

A moagem com carbeto de tungstênio (Figura 35D) se manteve insatisfatória após 60 horas de moagem. O diâmetro médio das partículas neste tempo de moagem foi próximo de 62,16 μm . Este valor é maior do que o encontrado em 60 horas sem adição de carbetos (51,72 μm). Desta forma, a utilização de WC se mostrou inviável na redução do tamanho das partículas. A morfologia das partículas permaneceu angular.

Figura 35 - Microscópio eletrônico de varredura – após 60 h de moagem. A) Puro; B) Com adição NbC; C) Com adição de VC; D) Com adição de WC

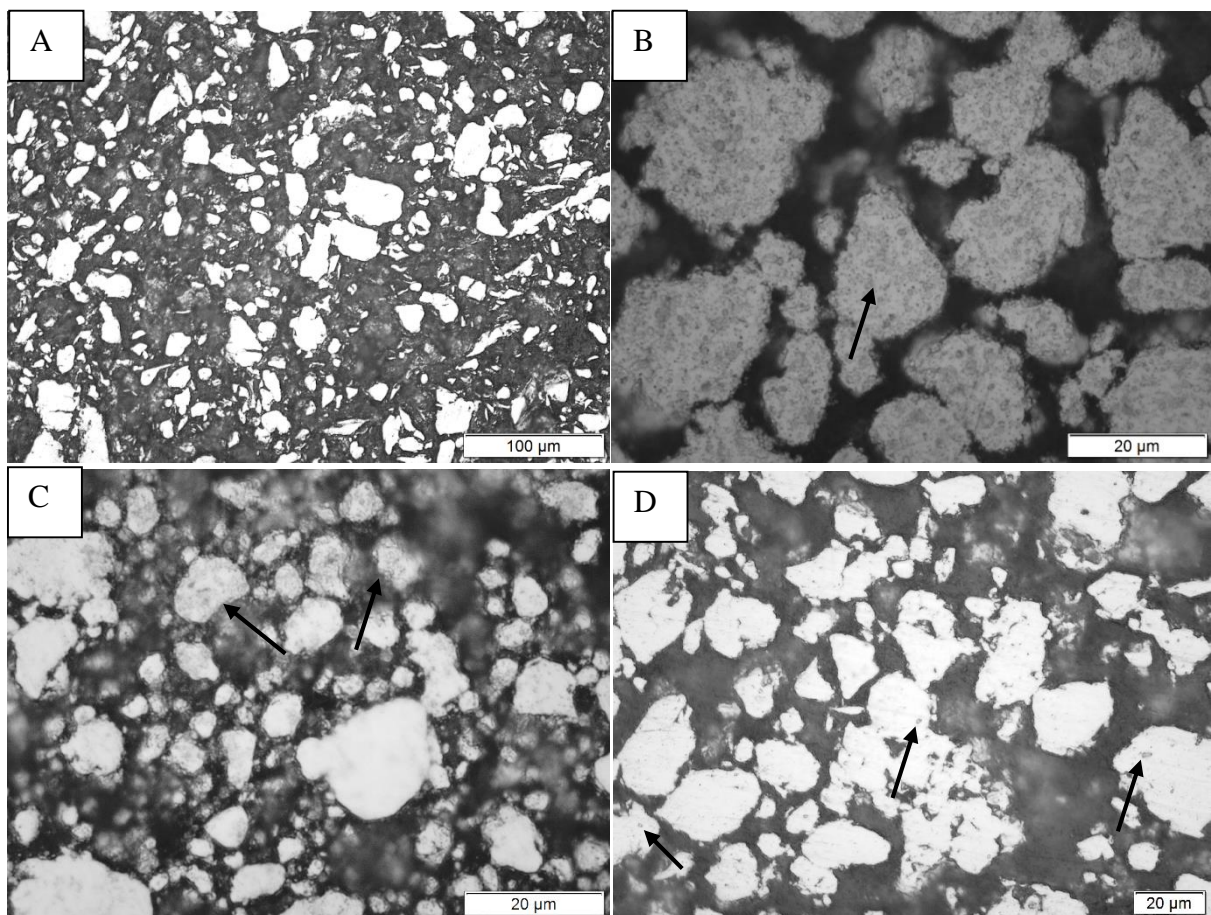


Fonte: Autor

4.4.3 Análise dos pós embutidos e analisados via microscopia óptica após 60 horas de moagem

Na Figura 36A tem-se as partículas do pó embutidas, sem adição de carbetos após 60 horas de moagem. Em B, observa-se NbC disperso homogeneamente no interior das partículas. Em C, observa-se também o VC distribuído sob forma de partículas diminutas nas partículas de X22CrMoV, já em D, algumas partículas de WC se encontram em tamanho consideravelmente maior que demais carbetos indicando que o processo de moagem não foi capaz de reduzir significativamente o diâmetro de uma fração volumétrica deste carbeto.

Figura 36 – Pó X22CrMoV 12-1 sem adição de carbetos (A); Com adição de NbC (B); Com adição de VC (C); com adição de WC (D); após 60 horas de moagem obtido por MO



-Fonte: Autor

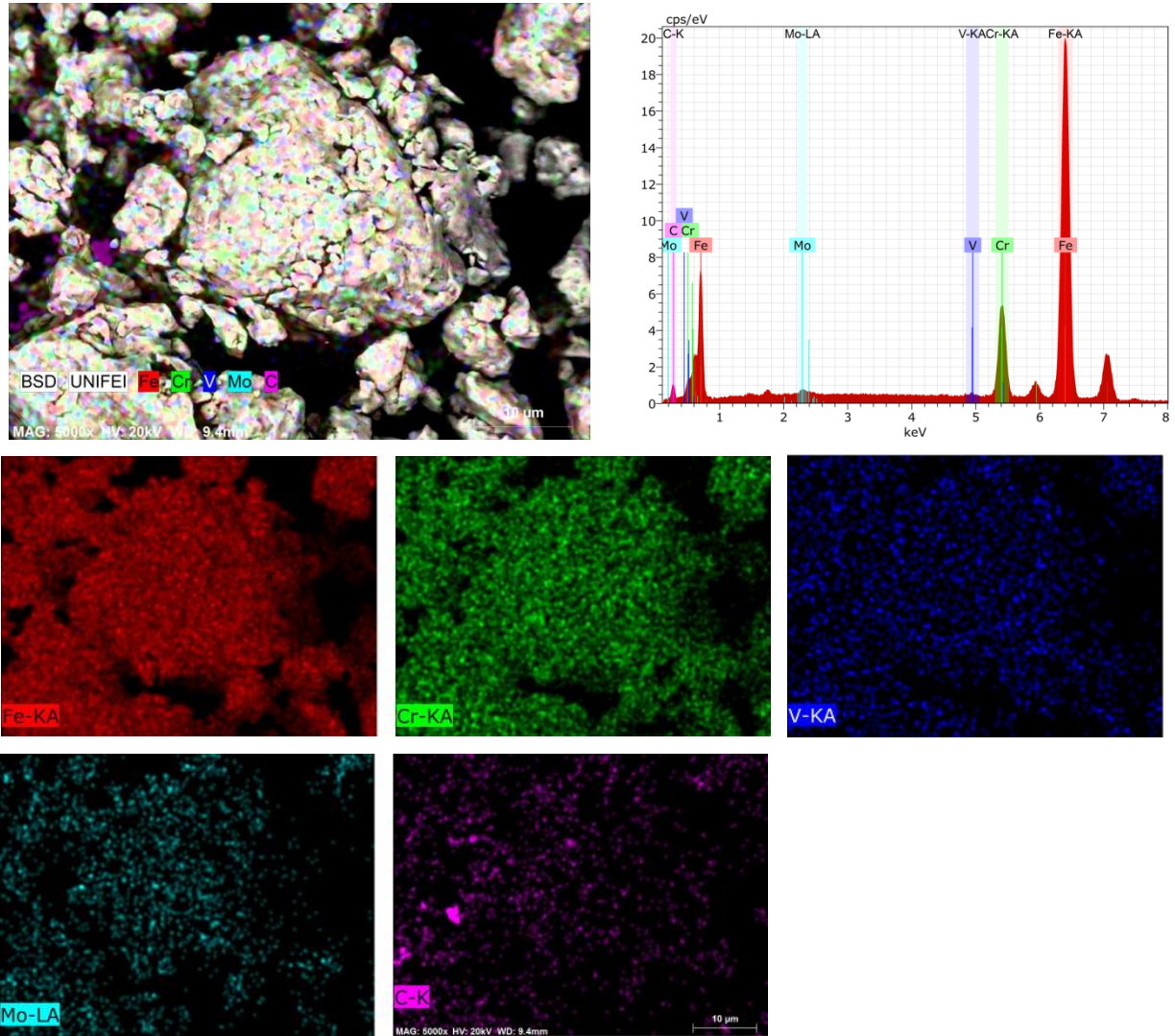
4.4.4 Análises por EDS para os pós em 60 horas de moagem

4.4.4.1 Mapeamento: Pó sem adição de carbetos

Após 60 horas de moagem, os pós passaram por caracterização de mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva acoplado ao MEV.

Na Figura 37 observa-se as partículas de pó apresentando a distribuição dos elementos primários constituintes da liga, os quais estão distribuídos homogeneamente por toda extensão dos pós. No espectro obtido, verifica-se os picos de maior intensidade sendo de ferro e cromo, devido a maior concentração destes elementos na liga.

Figura 37 - Mapeamento do pó puro em 60 horas de moagem

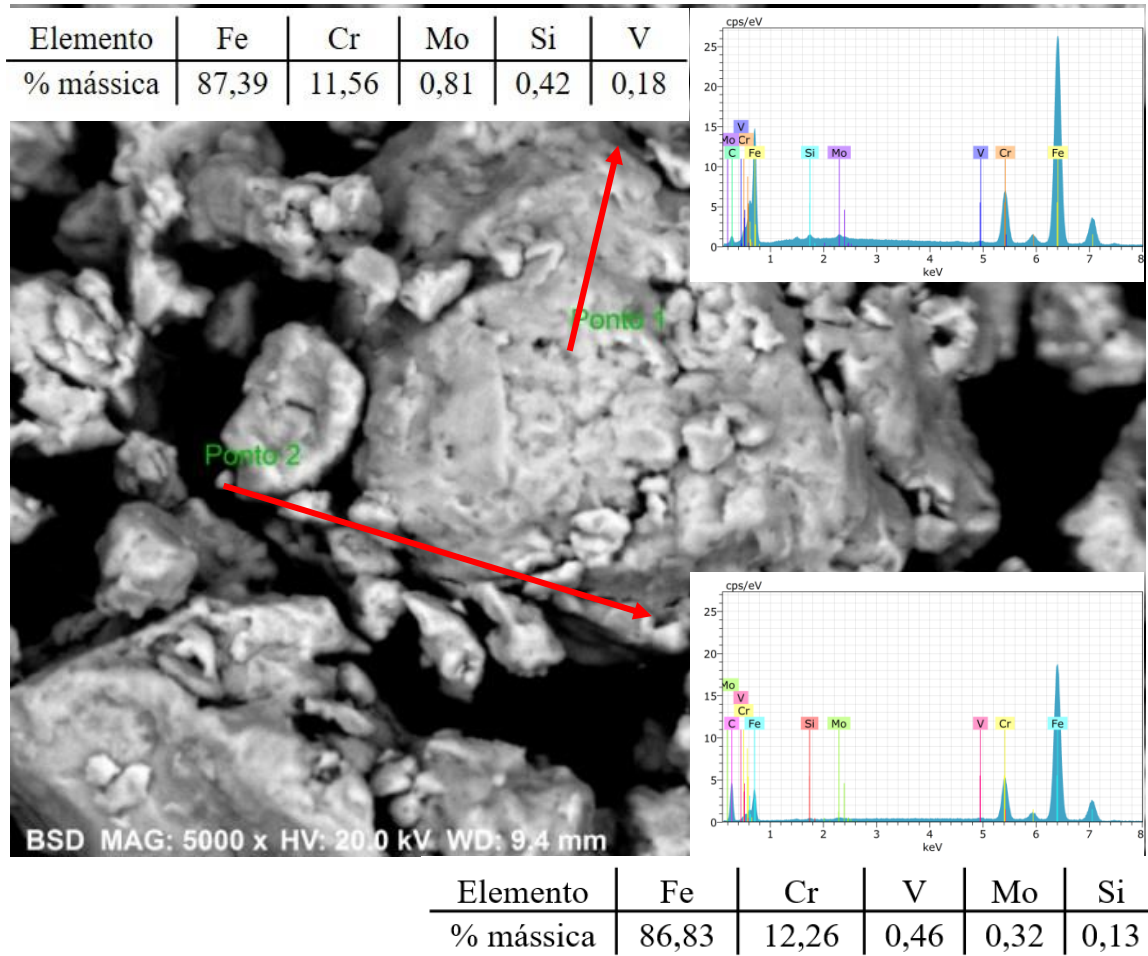


Fonte: Autor

4.4.4.2 Análise Pontual: Pó sem adição de carbetos

A análise pontual (Figura 38), revela mesma composição em diferentes partículas analisadas, porém diferem na porcentagem mássica. Não se observa fases formadas durante este tempo de moagem.

Figura 38: Análise pontual do pó puro em 60 horas de moagem



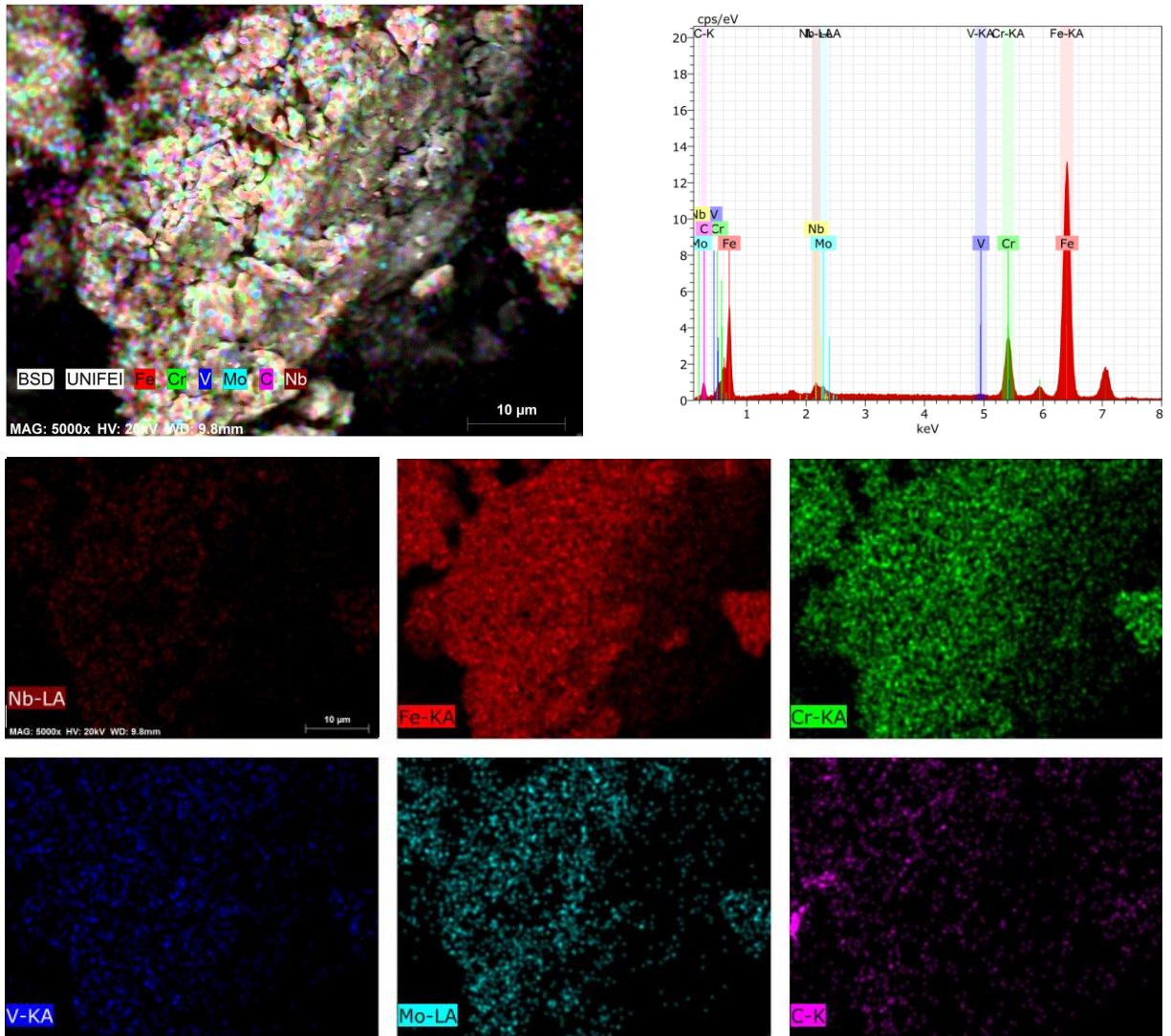
Fonte: Autor

4.4.4.3 Mapeamento: Pó com adição de NbC

No mapeamento do pó com adição de carbeto de nióbio (Figura 39), nota-se distribuição homogênea dos elementos ao longo das partículas de pó. O NbC encontra-se distribuído uniformemente. Não se observa alteração ou formação de fases devido à utilização de carbeto.

No espectro observa-se o pico de nióbio referente ao NbC que foi inserido no processo de moagem.

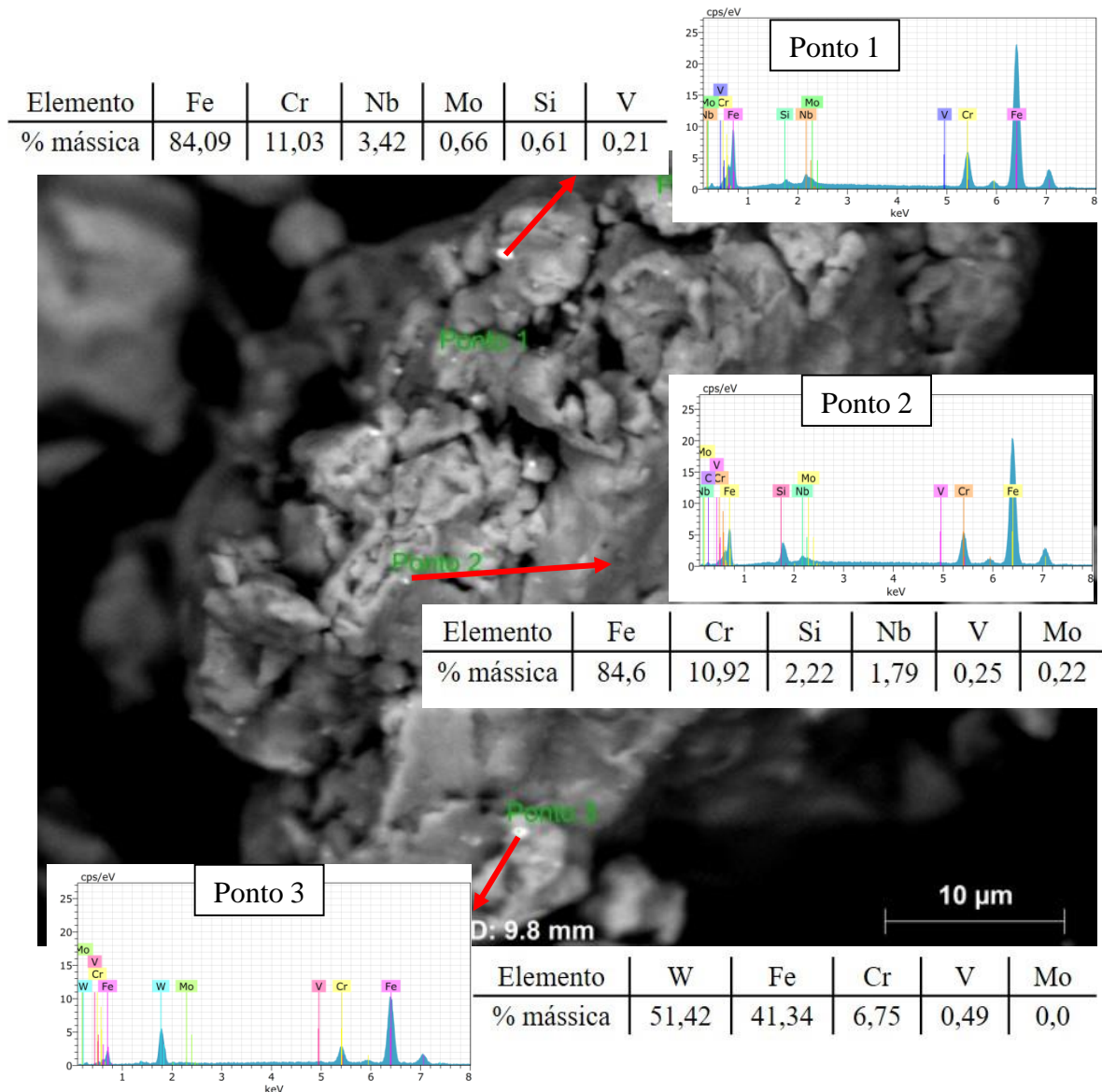
Figura 39 - Mapeamento do pó com NbC em 60 horas de moagem



4.4.4.4 Análise Pontual: Pó com adição de NbC

Para identificar a presença do NbC no pó, utilizou-se a análise pontual em três possíveis pontos (Figura 40). No ponto 1 e 2 identifica-se a presença do carbeto de nióbio. Já no ponto 3 o espectro encontrou tungstênio, devido a provável contaminação gerada na utilização do equipamento e como a porcentagem mássica de W é alta, a possibilidade é de ser fragmentos das esferas de moagem.

Figura 40 - Análise pontual do pó com NbC em 60 horas de moagem

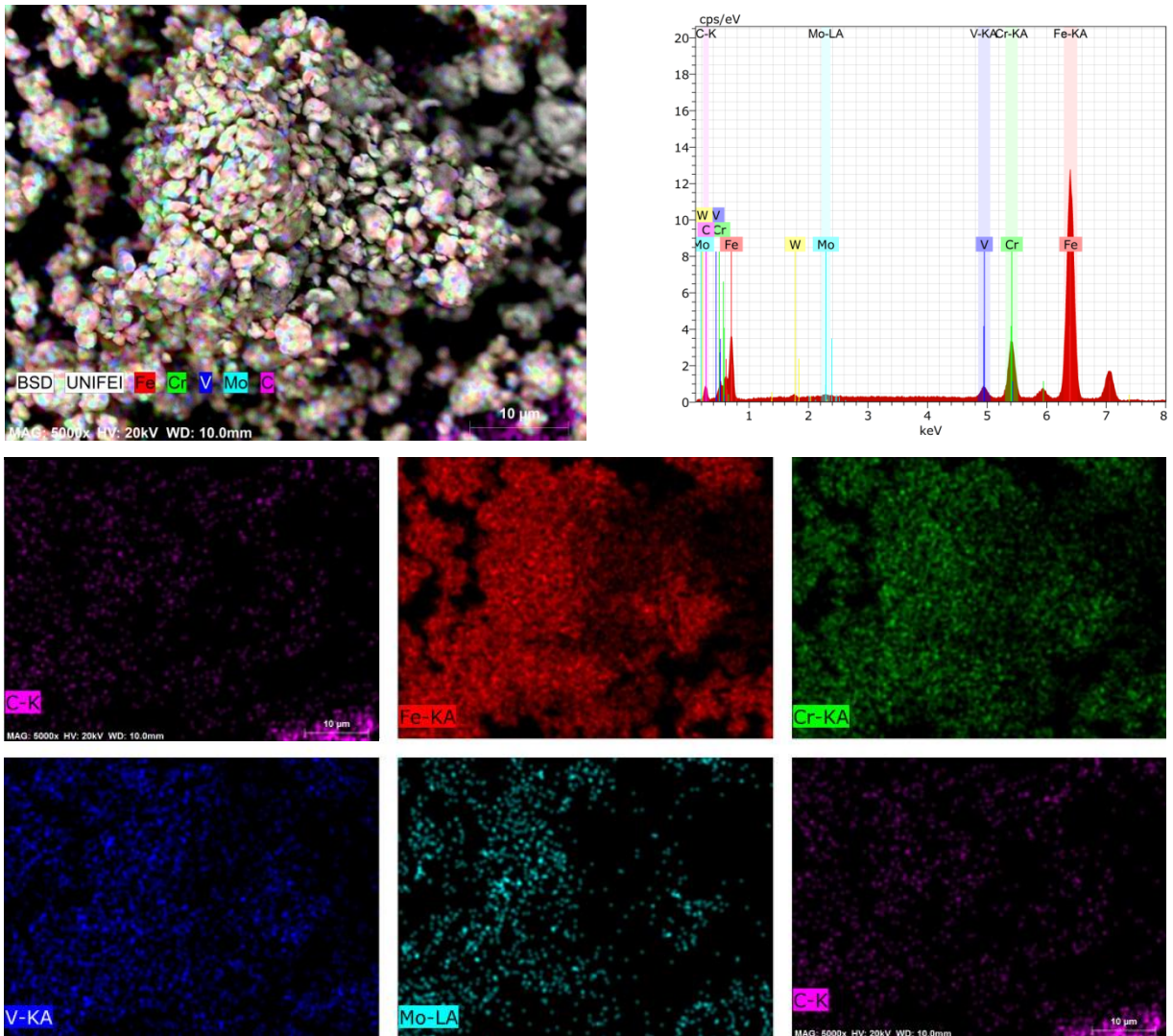


Fonte: Autor

4.4.4.5 Mapeamento: Pó com adição de VC

A análise do pó após 60 horas de moagem com VC mostra uniforme distribuição dos elementos no pó. A região analisada na Figura 41 trata-se de um aglomerado de partículas. O espectrograma indica uma pequena quantidade de tungstênio que provavelmente está associado a contaminação. Os picos de maior intensidade são dos elementos de maior fração volumétrica da liga.

Figura 41 - Mapeamento do pó com VC em 60 horas de moagem

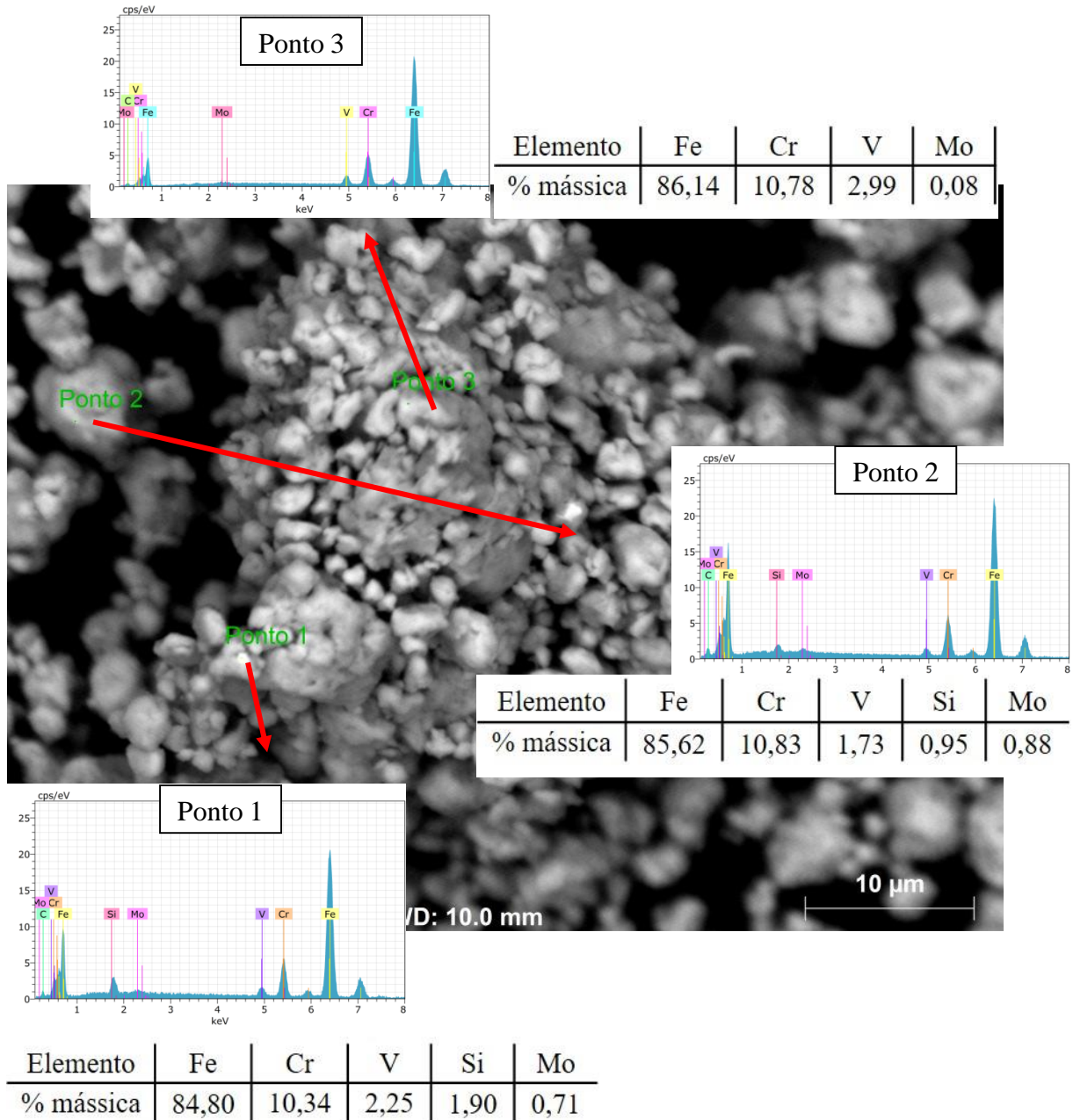


Fonte: Autor

4.4.4.6 Análise Pontual: Pó com adição de VC

A análise pontual do pó com VC após 60 horas de moagem em três diferentes pontos (Figura 42) não mostra alterações na composição. Não se observa fração mássica relevante de outros elementos não constituintes do material como recebido. O pico de silício encontrado no espectrograma dos pontos 1 e 2, é provavelmente contaminação do jarro de moagem que é lavado antes da moagem com areia.

Figura 42 - Análise pontual do pó com VC em 60 horas de moagem.

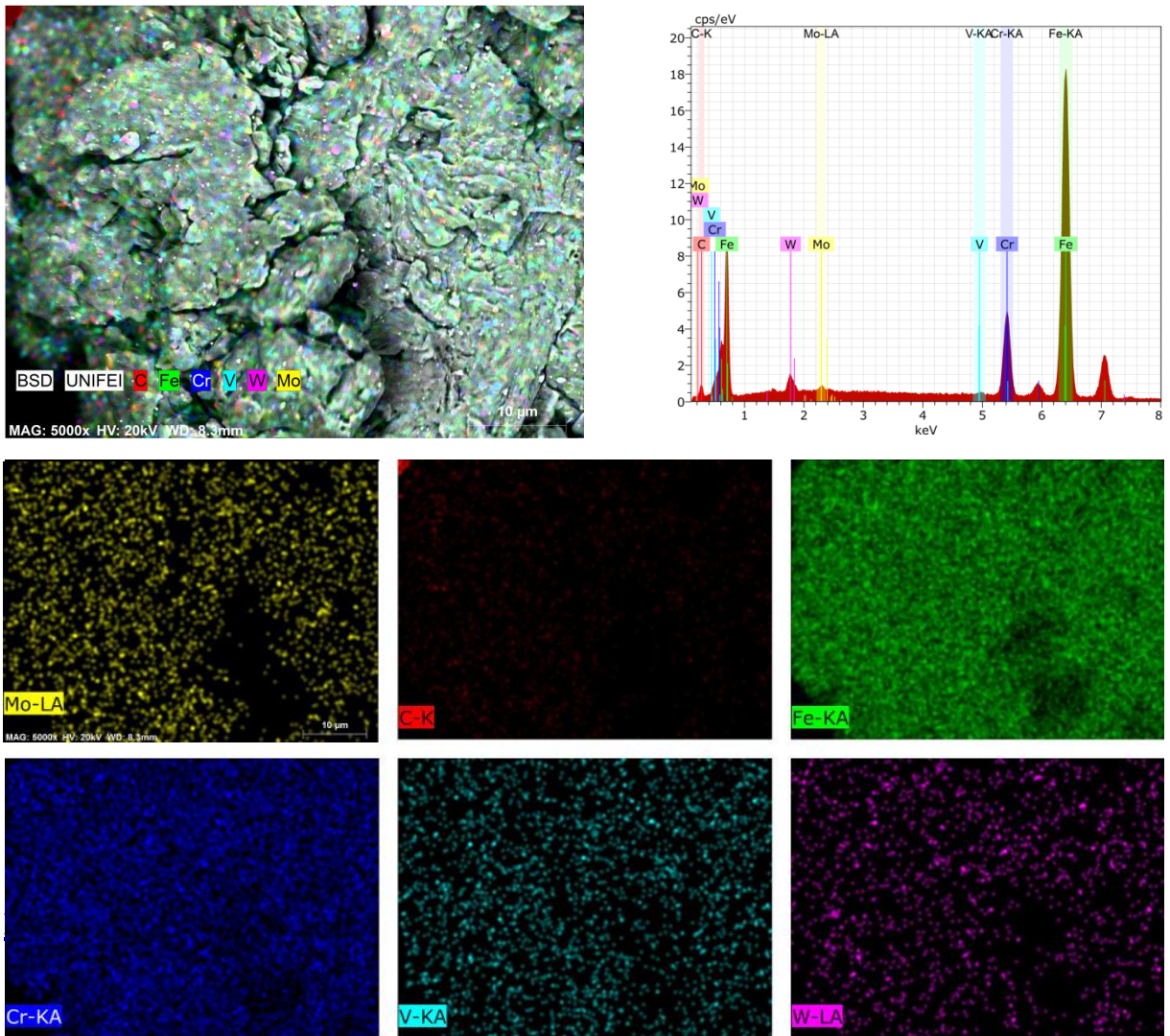


Fonte: Autor

4.4.4.7 Mapeamento: Pó com adição de WC

No mapeamento do pó utilizando carbeto de tungstênio (Figura 43), tem-se boa dispersão dos componentes da liga ao longo das partículas. Não se evidencia fases formadas. O espectrograma identifica o tungstênio utilizado na forma de carbeto.

Figura 43 - Mapeamento do pó com WC em 60 horas de moagem

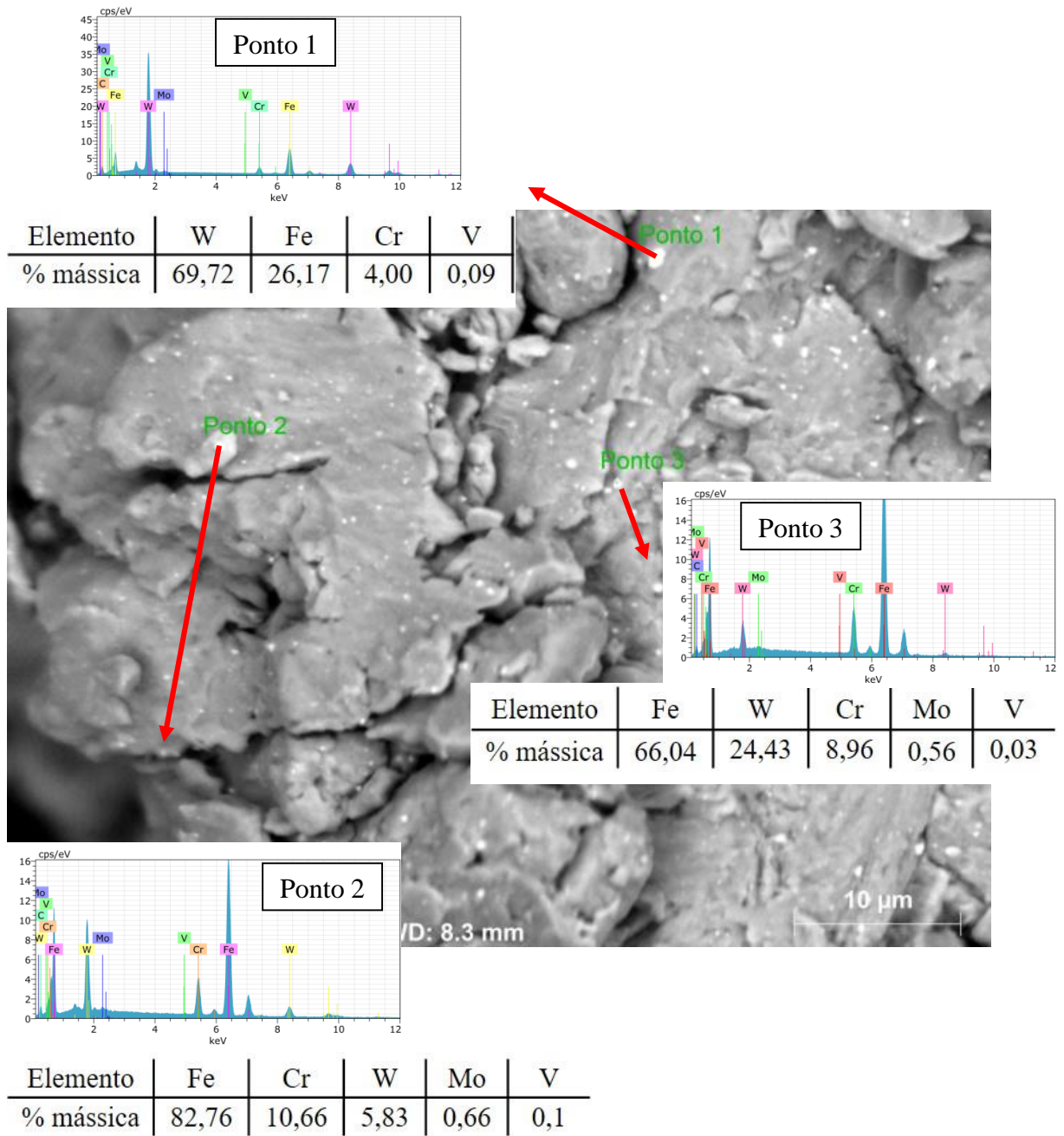


Fonte: Autor

4.4.4.8 Análise Pontual: Pó com adição de WC

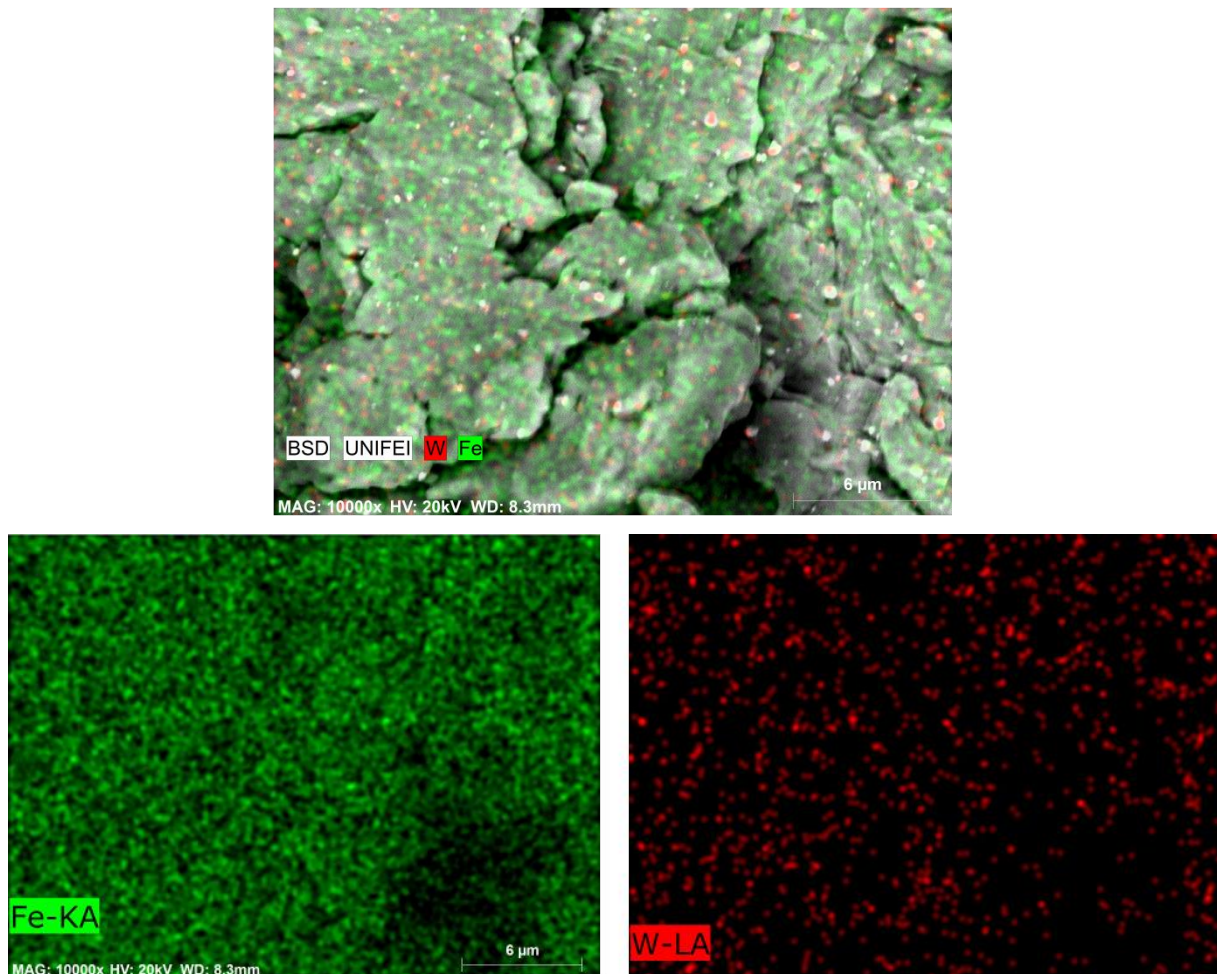
A análise pontual (Figura 44) identifica as diminutas partículas de cor clara como sendo WC. Isto pode ser comprovado através do difratograma e quantificação da fração mássica dos elementos. As imagens mostram boa dispersão do WC ao longo das partículas, resultado apresentado nas imagens feitas por mapeamento dos elementos constituintes na Figura 45.

Figura 44 - Análise pontual do pó com WC em 60 horas de moagem



Fonte: Autor

Figura 45 - Distribuição dos elementos Fe e W nas partículas de pó do aço de X22CrMoV 12-1 com adição de WC



Fonte: Autor

4.5 Análises após sinterização

4.5.1 Densidade do corpo à verde *versus* corpo sinterizado

Na Figura 46 estão representadas as densidades dos corpos de prova à verde e sinterizados.

As densidades dos corpos a verde são próximas em todas as condições. Na condição puro, o valor médio é $4,77 \text{ g/cm}^3$, quando se adiciona NbC, $4,72$. Para o pó com adição de VC o valor médio encontrado é $4,65$. Já utilizando o WC o valor médio do corpo à verde é $4,81 \text{ g/cm}^3$.

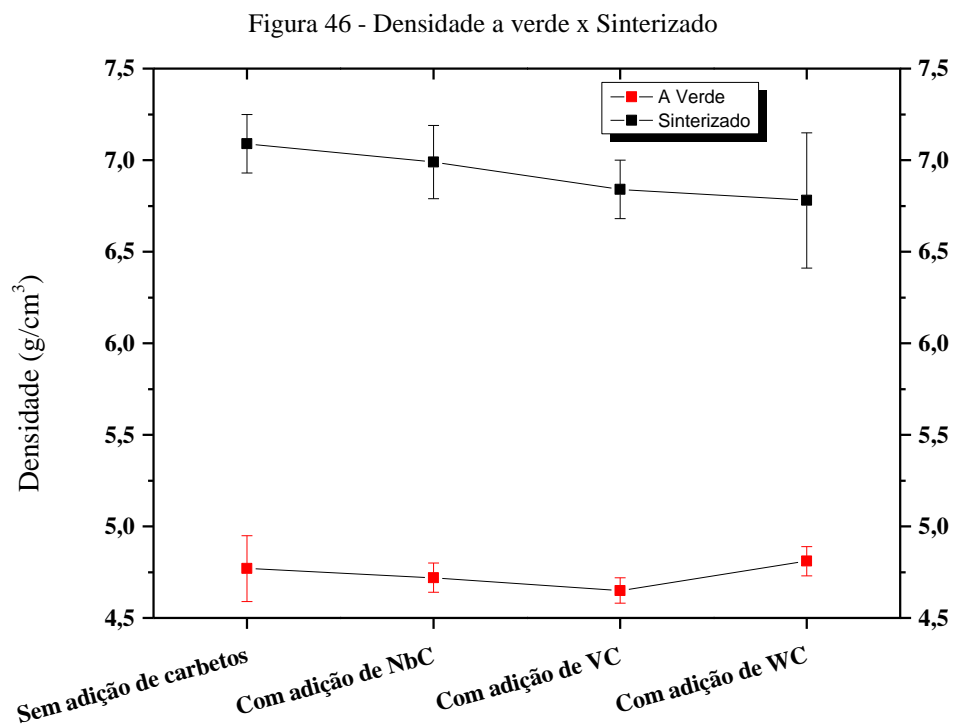
Após a sinterização o valor da densidade cresce consideravelmente em todas as condições, sendo o estado puro e com adição de VC aqueles que apresentaram os melhores resultados.

A prensagem dos corpos de prova foi realizada na mesma matriz e utilizando a mesma carga de compressão (2 toneladas) em todas as condições. Isso justifica os valores próximos de densidade dos corpos a verde.

Após a sinterização os valores de densidade foram obtidos através do método de Arquimedes. O valor médio encontrado para o pó sem adição de carbetos ficou próximo a $7,1 \text{ g/cm}^3$. Quando é empregado o carbeto de nióbio o valor $6,99$. O resultado adicionando VC e WC são respectivamente, $6,84$ e $6,78 \text{ g/cm}^3$. O aumento na densificação do material é atribuído ao processo de difusão entre as partículas para diminuir a energia livre do sistema.

A média dos resultados foi feita utilizando cinco corpos de prova de cada condição, excetuando aquele onde se emprega o WC, onde a média foi realizada entre quatro corpos de prova.

A média geral dos valores de densidade dos corpos sinterizados puro foi $7,1 \text{ g/cm}^3$, representando 92% da densidade.



Fonte: Autor

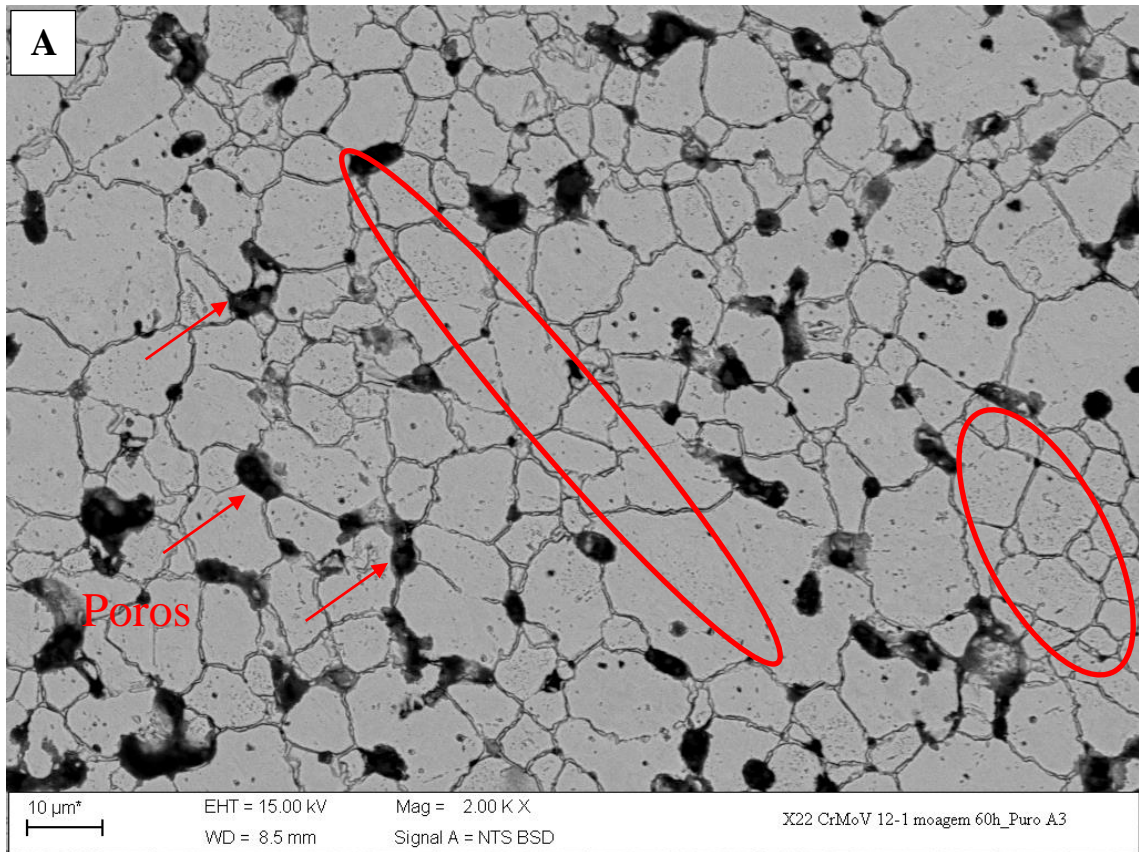
4.5.2 Análise por microscopia e porosidade dos corpos sinterizados

4.5.2.1 X22CrMoV 12-1 sem adição de carbetos

Na Figura 47, tem-se o corpo de prova sinterizado após a moagem do cavaco por 60 horas sem adição de carbetos. A sinterização foi realizada à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos sob vácuo.

Identifica-se poros de tamanho relativamente grande, em torno de 20 μm , de morfologia esférica/oval, porém pode-se considerar que o movimento dos átomos em sentido contrário ao movimento dos vazios do reticulado, possibilitou a transferência de massa e conseqüentemente o processo de difusão entre as partículas foi eficiente, apresentando áreas com boa densificação.

Figura 47 - Micrografia do corpo sinterizado de X22CrMoV 12-1 sem adição de carbetos obtida por MEV
Ataque: Vilella 20 segundos

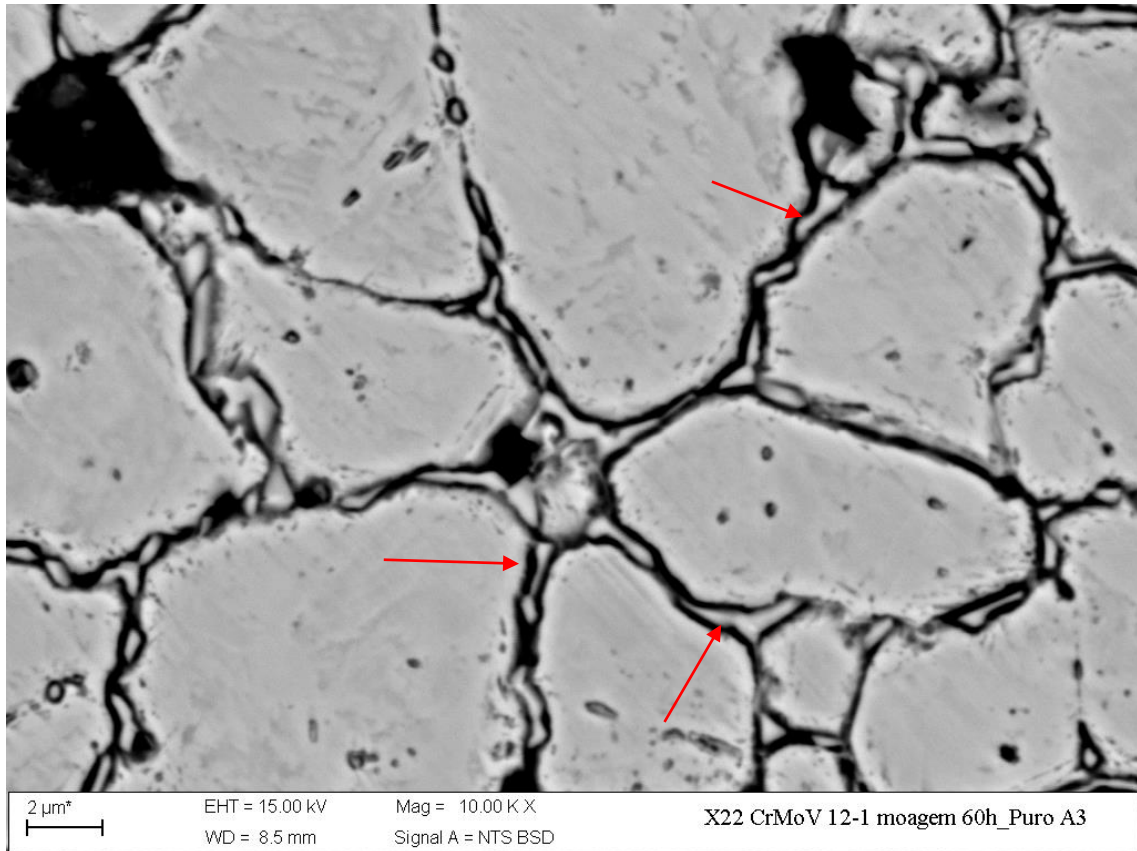


Fonte: Autor

Nas micrografias da Figura 47 e Figura 48, observa-se grande quantidade de precipitados intergranulares. Estes precipitados são do tipo M_{23}C_6 , com composição estequiométrica, segundo Maile, 2007, Cr_{23}C_6 ou $\text{Fe}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$.

Figura 48 - Micrografia do corpo sinterizado de X22CrMoV 12-1 sem adição de carbeto obtida por MEV (contorno de grão)

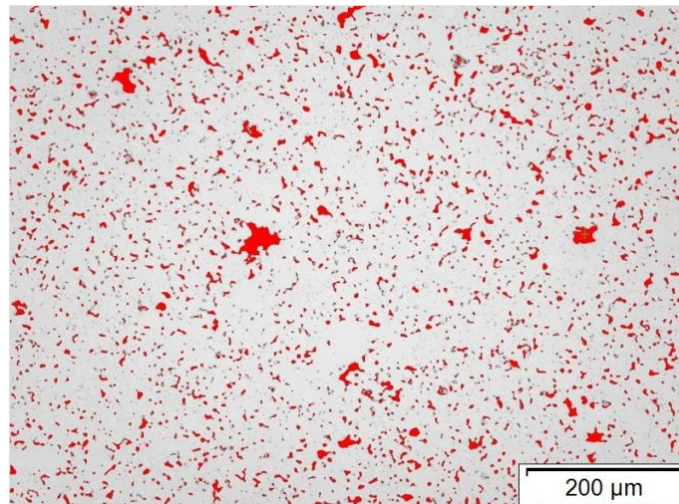
Ataque: Vilella 20 segundos



Fonte: Autor

A Figura 49 mostra a porosidade da amostra. Os poros estão distribuídos homogeneamente ao longo da superfície da amostra. É possível identificar regiões com poros de maior tamanho, devido a falhas no processo de difusão, decorrentes provavelmente de falta de uniformidade durante a prensagem do pó, assim o empacotamento das partículas foi heterogêneo dificultando o processo de difusão, nestas regiões. A porcentagem de porosidade ficou próximo de 5,2%, este valor foi calculado através da média dos resultados obtidas pelo software *Stream Basic*, tomando como base cinco diferentes regiões na amostra com maior densificação.

Figura 49 - Porosidade da amostra X22CrMoV 12-1 sinterizada sem adição de carbetos

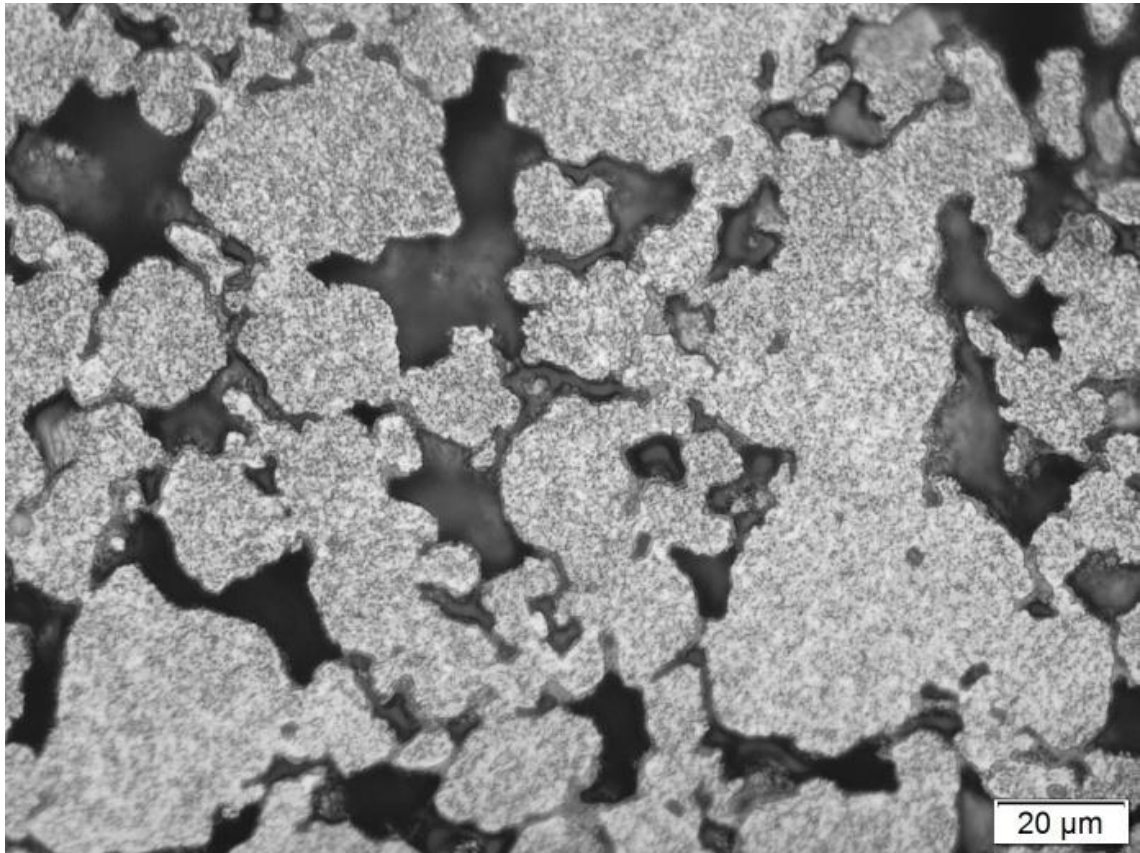


Fonte: Autor

4.5.2.2 X22CrMoV 12-1 com adição de NbC

A Figura 50 mostra a micrografia da amostra com adição de NbC. Nota-se grandes porosidades na microestrutura. Estes poros possuem morfologia irregular, devido à baixa taxa de difusão, que está diretamente ligada a temperatura além da característica do NbC em possuir a característica de limitador de tamanho de grão, o que bloqueia o processo de difusão. De acordo com Gomes, 1995, provavelmente o processo de sinterização permaneceu no estágio intermediário. Assim, a energia fornecida não foi suficiente para que o processo de sinterização fosse concluído, sendo a microestrutura caracterizada por porosidades com grandes curvaturas.

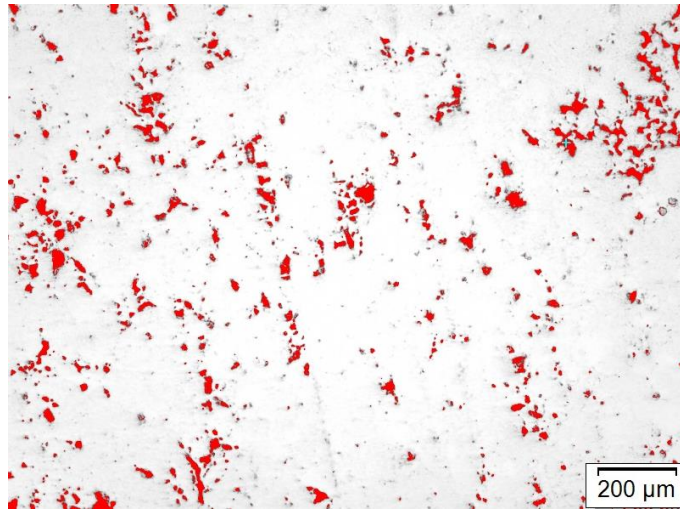
Figura 50 – Microscopia óptica da amostra X22CrMoV 12-1 sinterizada com adição de NbC
Ataque: Vilella 10 segundos



Fonte: Autor

A porosidade média quando foi adicionado NbC é mostrada na micrografia da Figura 51. O valor desta porosidade ficou em torno de 12%. Este valor é aproximadamente 57% maior quando comparado à porosidade sem utilização de carbetos.

Figura 51 - Porosidade da amostra X22CrMoV 12-1 sinterizada com adição de NbC

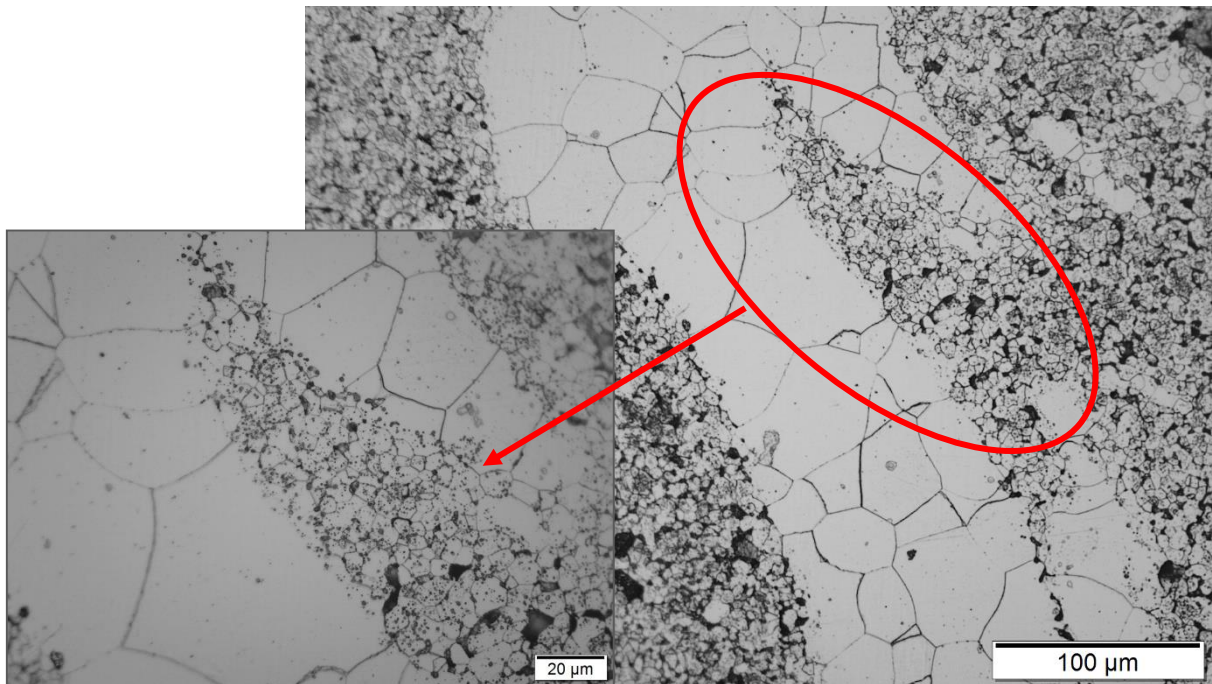


Fonte: Autor

4.5.2.3 Com adição de VC

Na Figura 52 encontra-se a micrografia do cdp com adição de VC. Esta mostra uma microestrutura com alta taxa de difusão e baixa densidade de porosidade. O fato da moagem com VC ter apresentado o menor tamanho de partículas dentre todas as condições utilizadas, pode ter papel importante no processo de sinterização. A etapa inicial do processo de sinterização trata-se do contato interpartículas, sendo assim, quanto menor o tamanho destas, maior a superfície de contato entre elas, facilitando assim o processo inicial da sinterização formação dos pescoços. Para esta condição, pode-se afirmar, de acordo com Gomes, 1995, que o processo de sinterização atingiu o terceiro estágio, onde ocorre a contração e diminuição do diâmetro dos poros.

Figura 52 – Microscopia óptica da amostra X22CrMoV 12-1 sinterizada com adição de VC

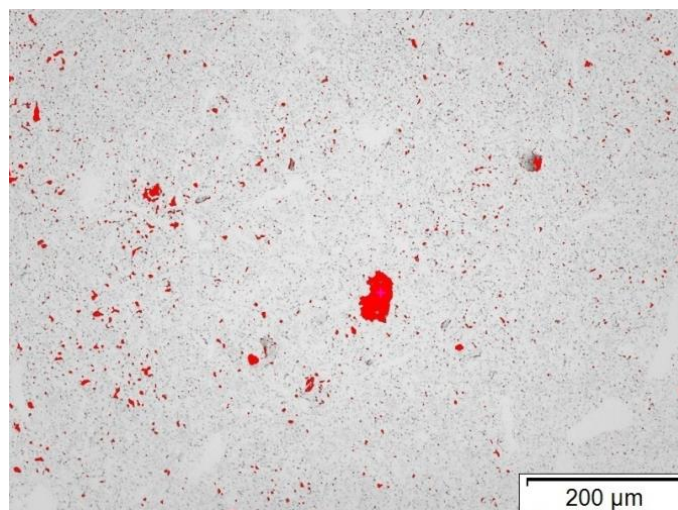


Ataque: Vilella 20 segundos

Fonte: Autor

Na Figura 53 tem-se a porosidade do material a partir de análise no microscópio óptico utilizando o software *Stream Basic*. A porcentagem média dos resultados ficou em torno de 1,25. Este valor está relacionado ao processo de difusão. Nesta condição, a energia térmica fornecida foi suficiente para que esse se tornasse completo.

Figura 53 - Porosidade da amostra X22CrMoV 12-1 sinterizada com adição de VC



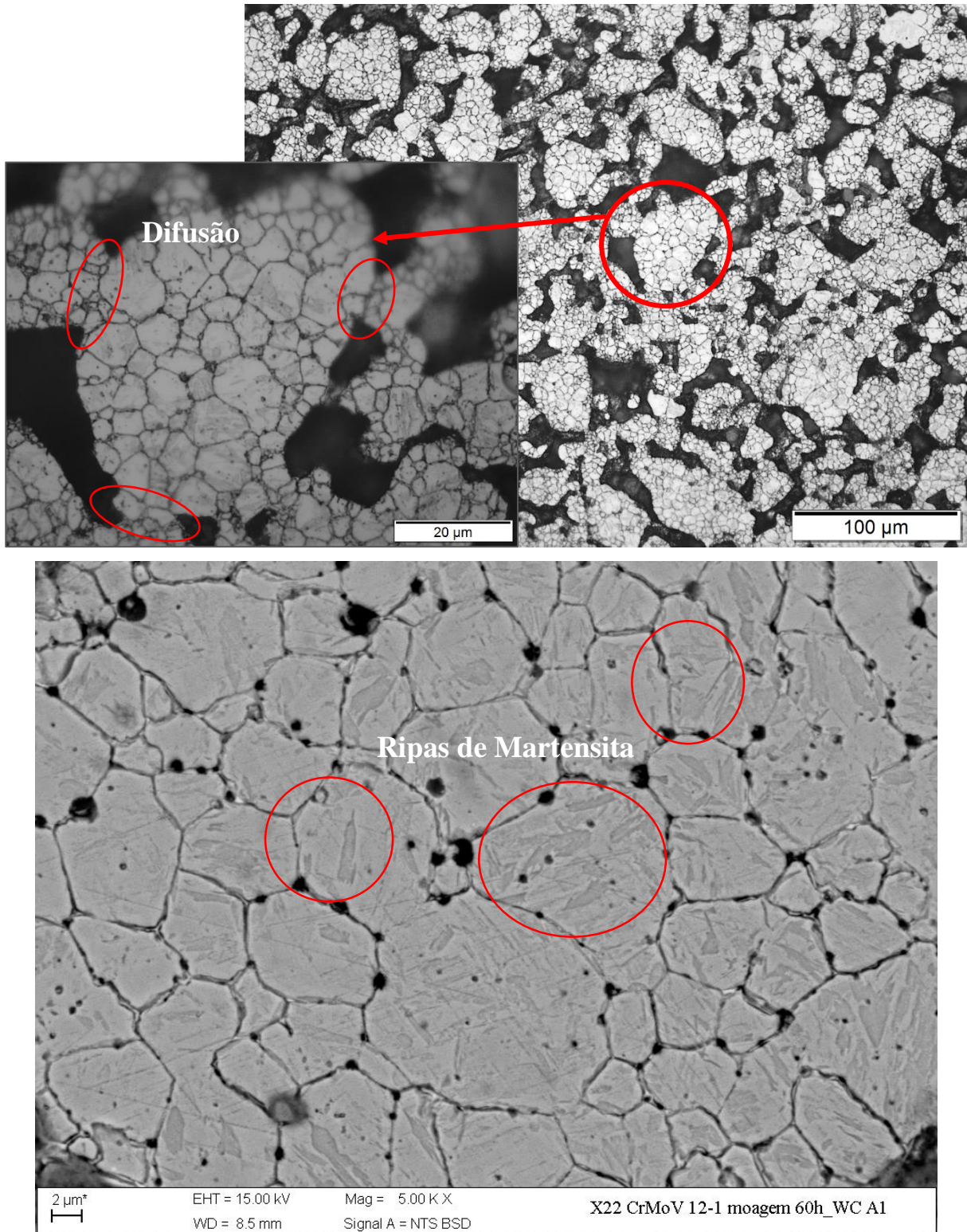
Fonte: Autor

4.5.2.4 Com adição de WC

Na micrografia da Figura 54 temos representada a microestrutura da amostra sinterizada com adição de WC. Observa-se difusão entre as partículas, porém áreas com vazios, correspondendo a porosidades. Após 60 horas de moagem, a distribuição granulométrica do pó foi **D₁₀**: 13,64; **D₅₀**: 39,98 e **D₉₀**: 79,98 μm . O tamanho relativamente grande das partículas, bem como a morfologia predominantemente angular são as prováveis causas da ineficiência do processo de difusão.

No interior das partículas é possível identificar a presença de grãos consolidados. Logo, pode-se concluir que a energia térmica fornecida ao processo de sinterização foi suficiente para formação de núcleos que posteriormente se desenvolveram dando origem aos grãos.

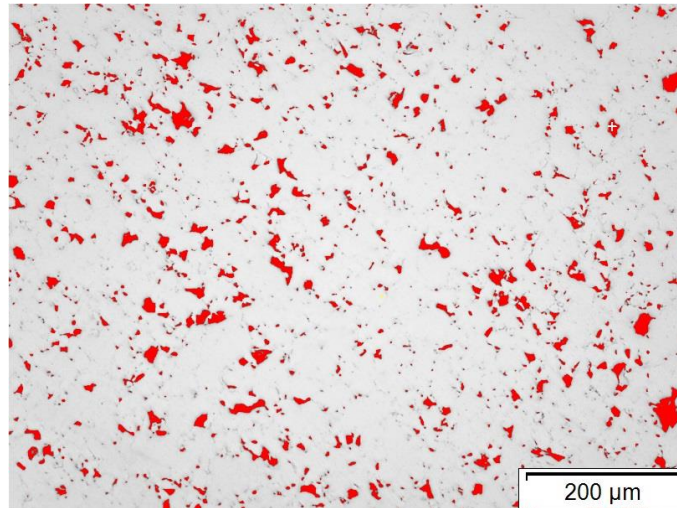
Figura 54 – Microscopia óptica da amostra X22CrMoV 12-1 sinterizada com adição de WC
Ataque: Vilella 30 segundos



Fonte: Autor

A média dos valores de porosidade para a amostra com WC ficou próximo de 6,87%, com desvio padrão de 1,45 está representado na Figura 55.

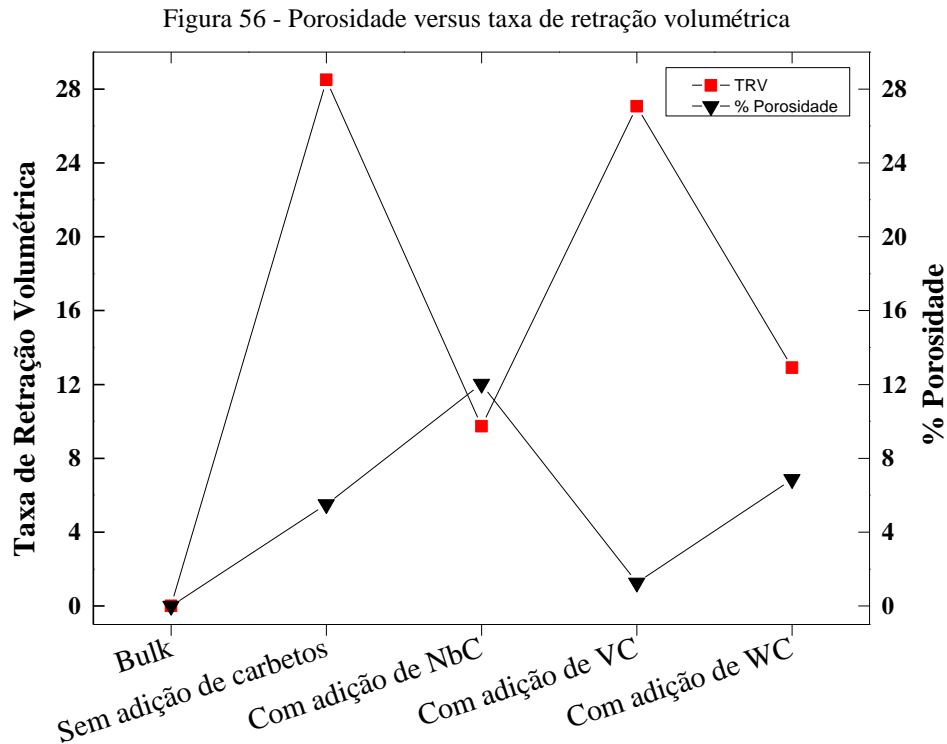
Figura 55 - Porosidade da amostra X22CrMoV 12-1 sinterizada com adição de WC



Fonte: Autor

4.5.3 Porosidade versus taxa de retração volumétrica (%)

A Figura 56 relaciona os valores de porosidade com a taxa de retração volumétrica. Observa-se que as amostras com menor porosidade foram aquelas que tiveram a maior retração em volume. A amostra sem adição de carbetos, apresentou porosidade média de 5,23% e taxa de retração igual a 28,49%. Quando se adicionou NbC à moagem, estes valores passaram a 12,02 e 9,73%, respectivamente. Com a utilização do VC a porosidade foi de 1,25 enquanto que a taxa de retração volumétrica teve um valor próximo à 27%. A adição de WC promoveu uma porosidade média de 6,87% contra uma retração de 12,8%. Neste caso, pode-se relacionar a porosidade com a taxa de retração volumétrica, sendo grandezas inversamente proporcionais, cujos melhores resultados encontrados foram para a condição sem utilização de carbetos e quando se utilizou VC.



Fonte: Autor

4.6 Resultados após tratamento térmico das amostras sinterizadas

4.6.1 X22CrMoV 12-1 sem adição de carbetos, temperado e revenido

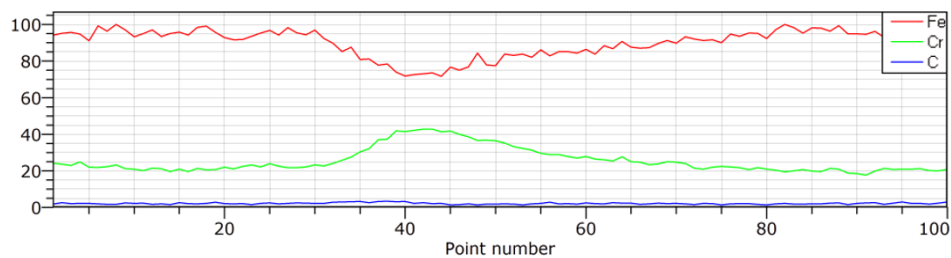
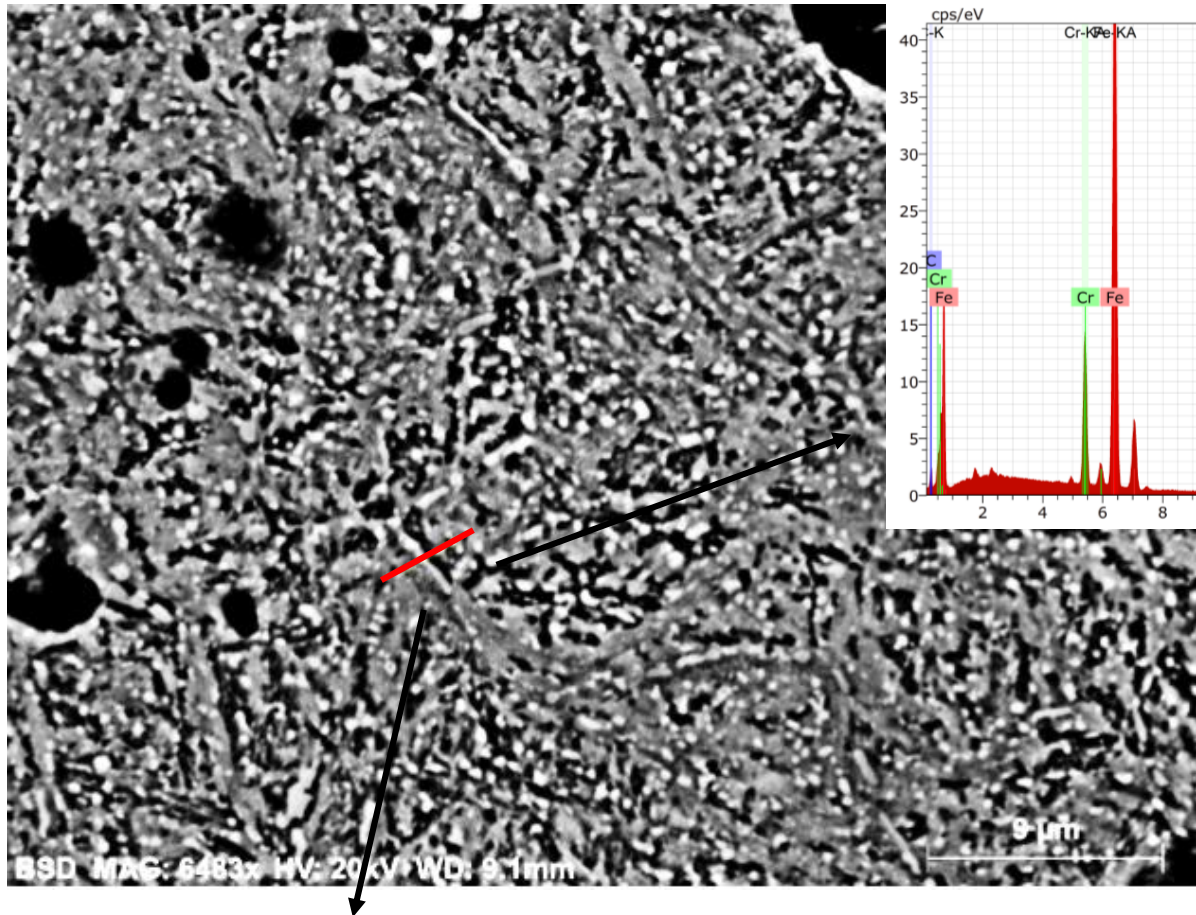
A seguir serão mostrados os resultados obtidos após tratamento térmico. O tratamento térmico foi feito para que as amostras obtidas por metalurgia do pó passassem pelos mesmos processos da amostra como recebida.

4.6.1.1 Linha de escaneamento: X22CrMoV 12-1 sem adição de carbetos, temperado e revenido

As ligas com 9-12% de cromo são ligas caracterizadas pela formação de diversas fases, devido ao elevado teor de elementos de liga. Estes precipitados podem ser carbonetos, ou carbonitretos. Se o elemento de liga adicionado tiver maior afinidade por carbono, ou nitrogênio, do que pelo ferro, são formados carbonetos e carbonitretos, respectivamente. Os principais carbonetos e carbonitretos formados no aço são de cromo, molibdênio, vanádio, tungstênio, tântalo e nióbio (MODENESI et al., 1999). Sendo assim, na liga estudada, provavelmente ocorrerá precipitação de fases, visto que sua composição predispõe a este fato. Na Figura 57, temos a linha de escaneamento, representado pela seta de cor vermelha, num possível precipitado intergranular. Podemos ressaltar que a composição, muda a medida que a linha de escaneamento passa pelo precipitado, sendo que o teor de ferro diminui enquanto que

a concentração de cromo aumenta. Este precipitado trata-se de um carboneto de cromo, de fórmula $M_{23}C_6$, onde ($M=Cr$). De acordo com Maile et al., 2007, a fase $Cr_{23}C_6$ precipita durante o tratamento térmico padrão.

Figura 57 - Line Scan: X22CrMoV 12-1 sem adição de carbetos, temperado e revenido



Fonte: Autor

4.6.1.2 Análise Pontual: X22CrMoV 12-1 sem adição de carbetos, temperado e revenido

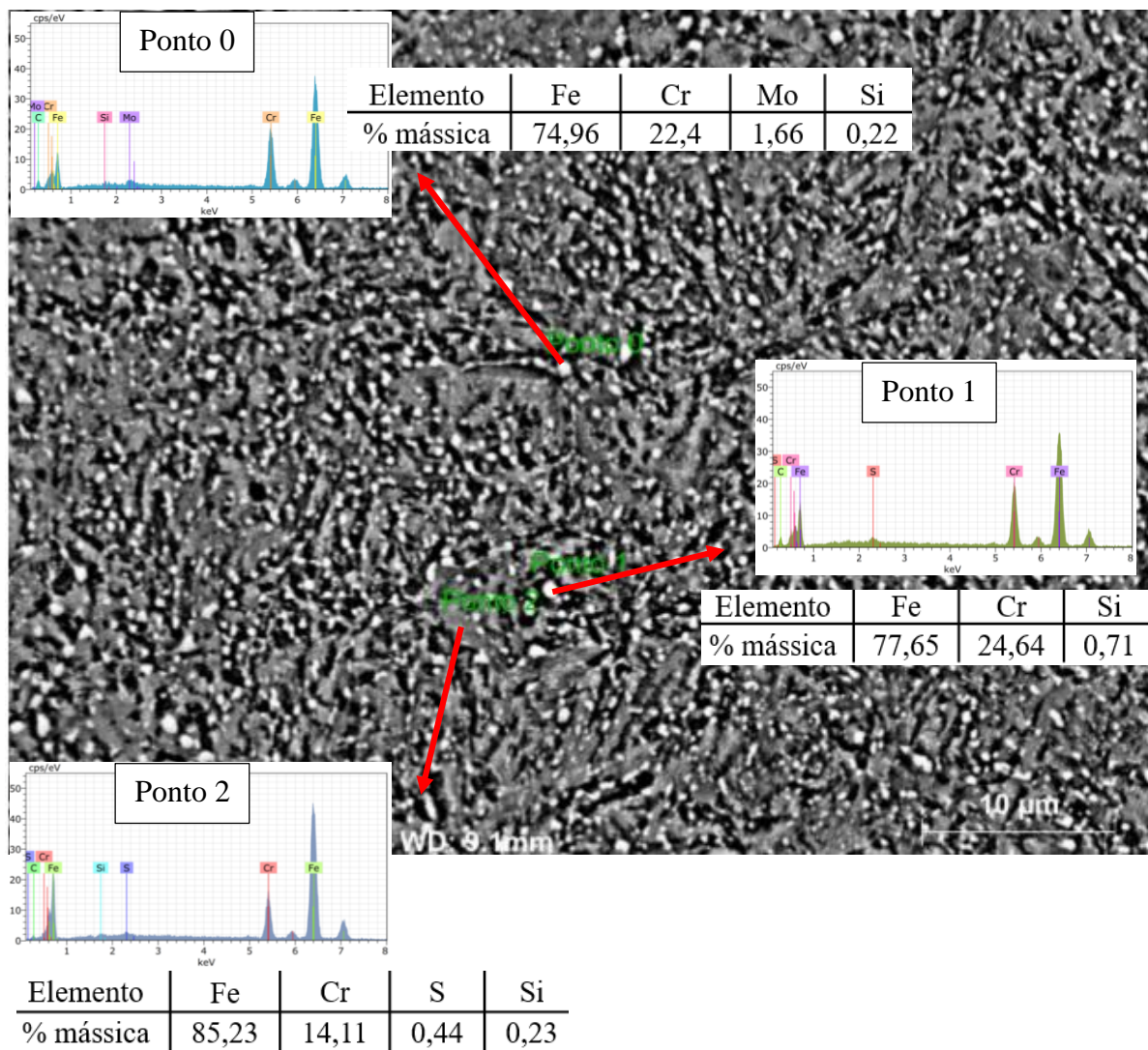
A análise pontual foi realizada a em três diferentes pontos a fim de se identificar as possíveis fases presentes na microestrutura temperada e revenida. Na Figura 58, os pontos 0 e 1 apresentam mesma estrutura cristalina porém, composições diferentes. Trata-se provavelmente da fase $M_{23}C_6$, porém com composição diferente. No ponto 0, temos o

precipitado de estequiometria $\text{Fe}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$, enquanto que no ponto 1, trata-se do Cr_{23}C_6 (MAILE et al., 2007).

Para King, 2005, estes precipitados do tipo M_{23}C_6 apresentam alta solubilidade em Fe e Cr e possui estrutura CFC.

O ponto 2 refere-se a matriz de ferro, enquanto que a fração mássica de enxofre encontrado deve-se provavelmente a contaminação. O pico de silício possivelmente é decorrente da preparação metalográfica, com OPU.

Figura 58 - Análise Pontual: X22CrMoV 12-1 sem adição de carbeto, temperado e revenido



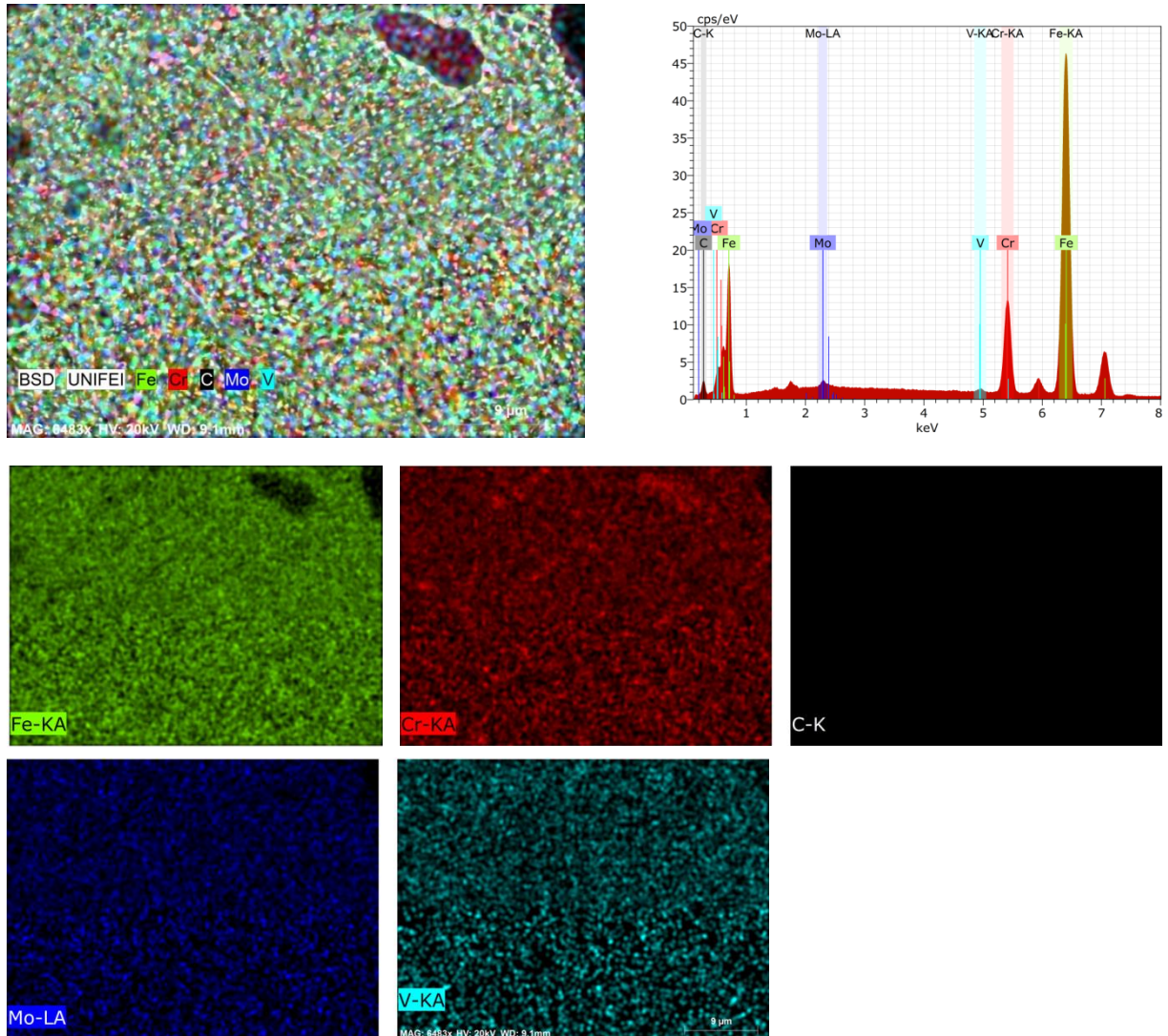
Fonte: Autor

4.6.1.3 Mapeamento: X22CrMoV 12-1 sem adição de carbeto, temperado e revenido

O mapeamento do material após têmpera e revenimento não evidencia segregação dos elementos envolvidos, havendo boa distribuição no material. No espectrograma da Figura 59 é

possível identificar os principais elementos pertencentes a liga homogeneamente distribuídos. Para Vajpai et al., 2009, as ligas produzidas via metalurgia do pó caracterizam-se pela homogeneidade dos elementos.

Figura 59 - Mapeamento: X22CrMoV 12-1 sem adição de Carbetos, temperado e revenido



Fonte: Autor

4.6.2 Com adição de NbC, temperado e revenido

4.6.2.1 Análise Pontual: X22CrMoV 12-1 com adição de NbC, temperado e revenido

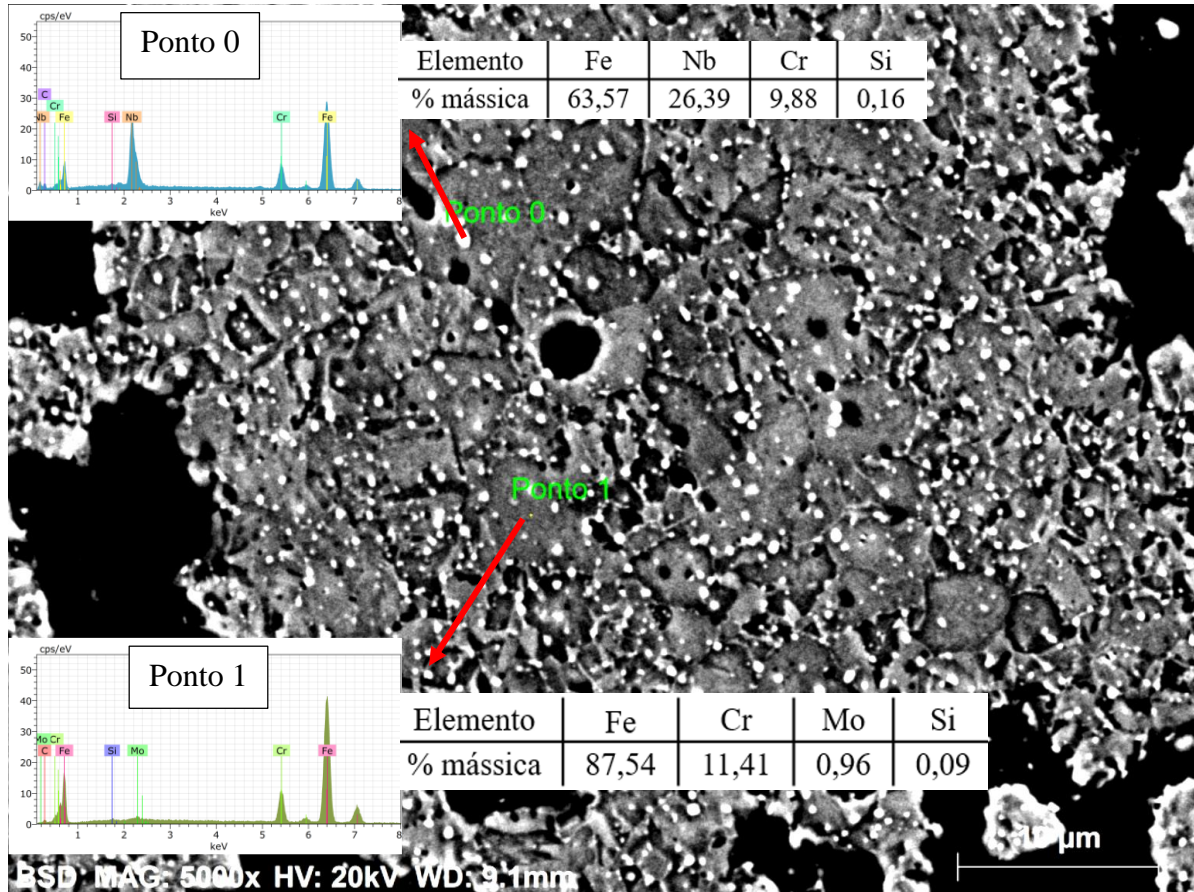
A Figura 60 mostra a análise pontual após têmpera e revenimento em dois diferentes pontos.

No ponto zero, conclui-se que trata-se do NbC que foi adicionado durante a moagem, isto porque a fração volumétrica de nióbio neste ponto é maior do que dos outros elementos

constituintes da liga X22CrMoV 12-1. O pico de silício, como citado anteriormente seria resíduo decorrente da preparação metalográfica.

No ponto 1, como esperado, tem-se as frações dos elementos que constituem a liga.

Figura 60 - Análise Pontual: X22CrMoV 12-1 com adição de NbC, temperado e revenido

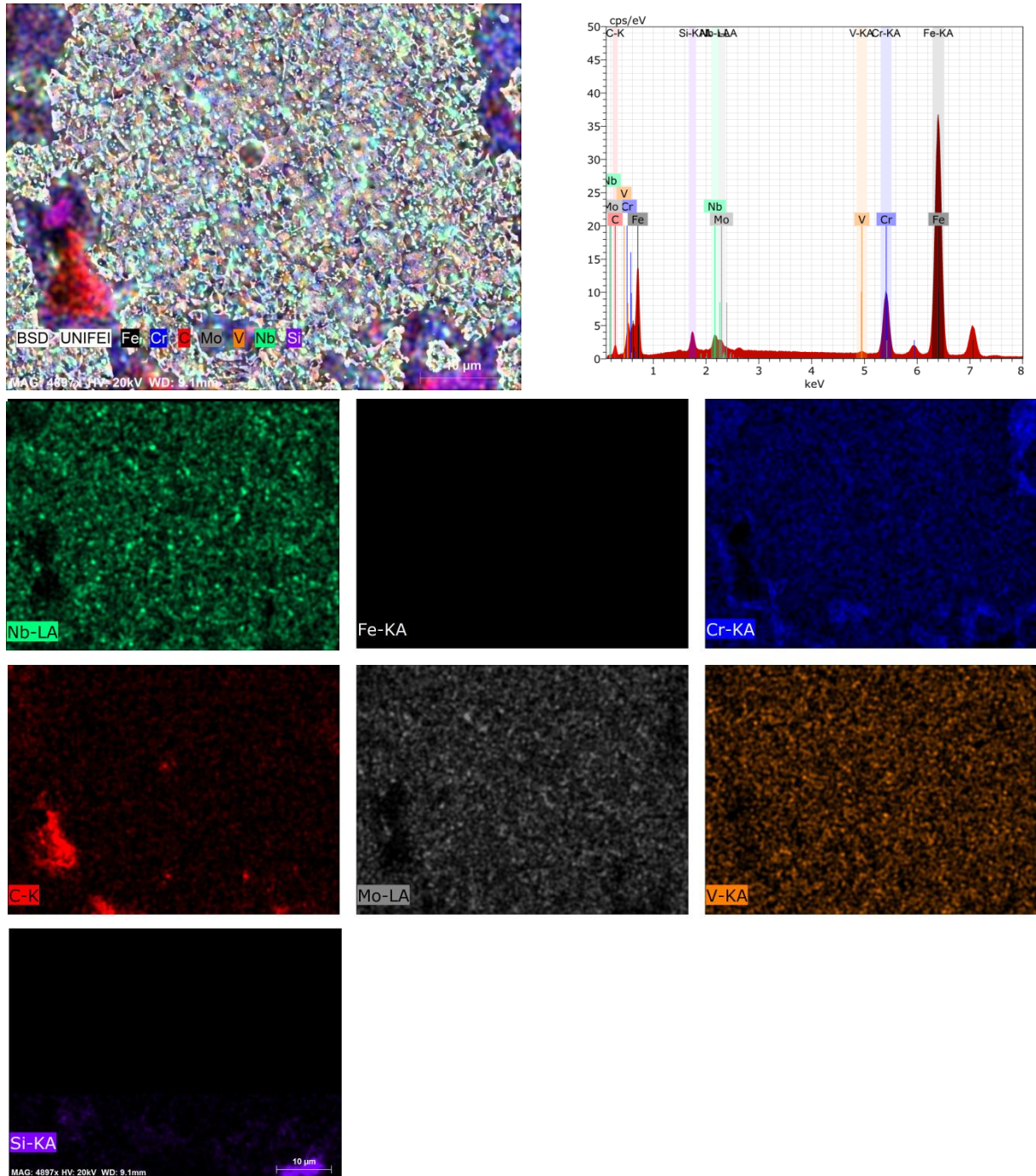


Fonte: Autor

4.6.2.2 Mapeamento: X22CrMoV 12-1 com adição de NbC, temperado e revenido

No mapeamento (Figura 61), observa-se grande quantidade de precipitados intergranulares, bem como o NbC bem distribuído intragranularmente. No mapeamento se observa boa dispersão dos elementos ao longo de toda a amostra.

Figura 61 - Mapeamento: X22CrMoV 12-1 com adição de NbC, temperado e revenido



Fonte: Autor

4.6.3 Com adição de VC, temperado e revenido

4.6.3.1 Análise Pontual: X22CrMoV 12-1 com adição de VC, temperado e revenido

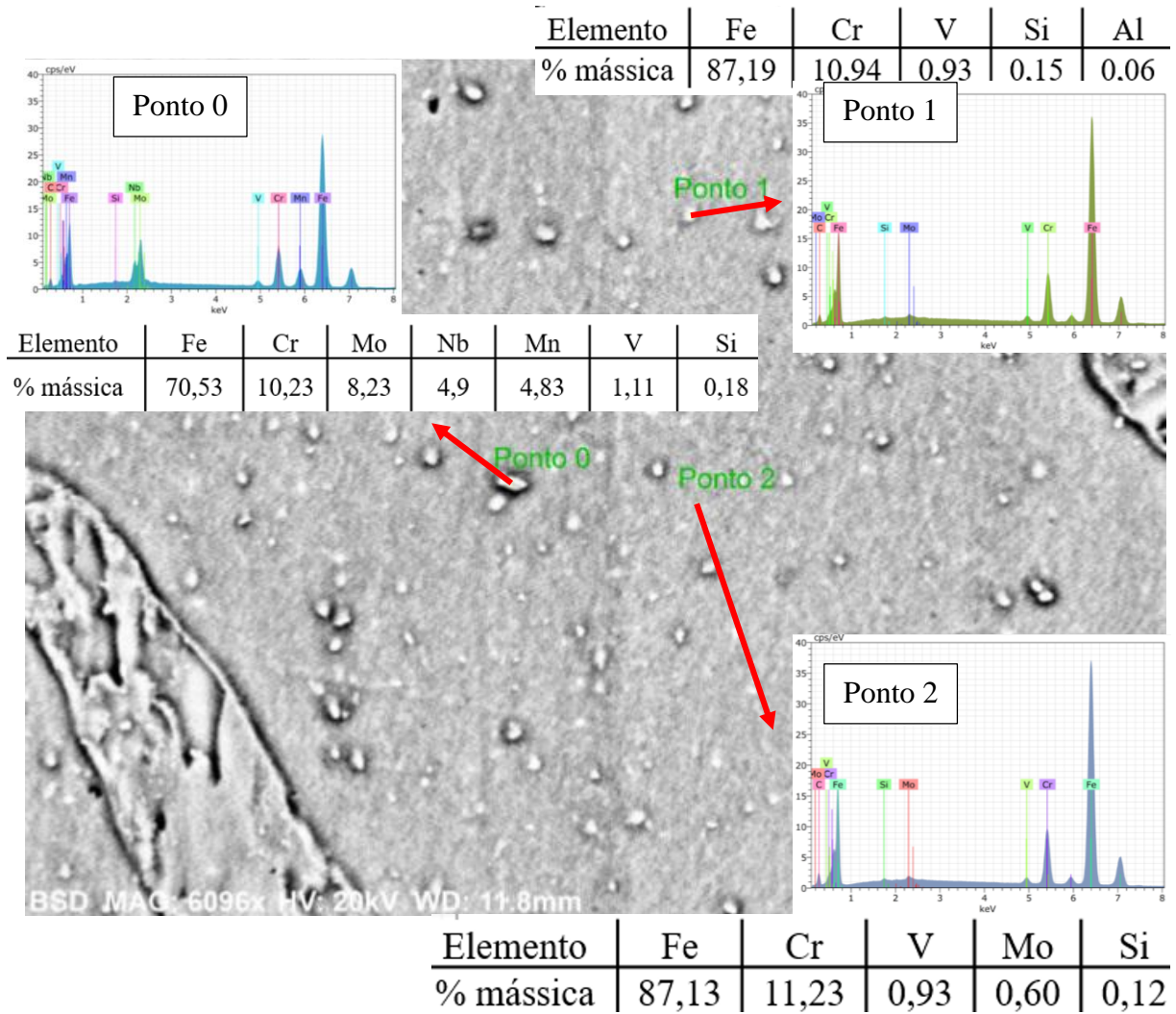
Análise 1:

A microestrutura após têmpera e revenimento com adição de carbeto de vanádio, foi analisada por MEV com emissão de elétrons retroespalhados. Foi realizada a análise pontual

em três diferentes pontos a fim de que pudesse identificar possíveis fases precipitadas na matriz ou nos contornos de grãos.

A análise no *Ponto 0* (Figura 62) revela um precipitado com composição contendo Fe, Cr, Mo, Nb, Mn, V e Si. Este precipitado pode ser a fase Z de composição $(Cr(V,Nb)N)$ que pode se formar durante o tratamento térmico padrão, dependendo da composição química do aço (MAILE, 2007; CIPOLLA et al., 2010). Para Danielsen e Hald, 2009^b, V, Nb e Ta podem formar a fase Z em conjunto com Cr e N. A fase Z se forma por difusão de Cr em precipitados MX já existentes e é termodinamicamente mais estável no intervalo de temperaturas 600- 650°C do que os precipitados do tipo MX. Teores de cromo em torno de 10,5%, aceleram fortemente a precipitação da fase Z (LIU et al., 2016; CIPOLLA et al., 2010). Conforme mencionado por Cipolla et al., 2010, a fase Z é principalmente um nitreto a base de CrV, que também contém quantidades limitadas de Nb e Fe, que se transformam na fase Z quando exposto a elevadas temperaturas.

Figura 62 - Análise Pontual: X22CrMoV 12-1 com adição de VC, temperado e revenido

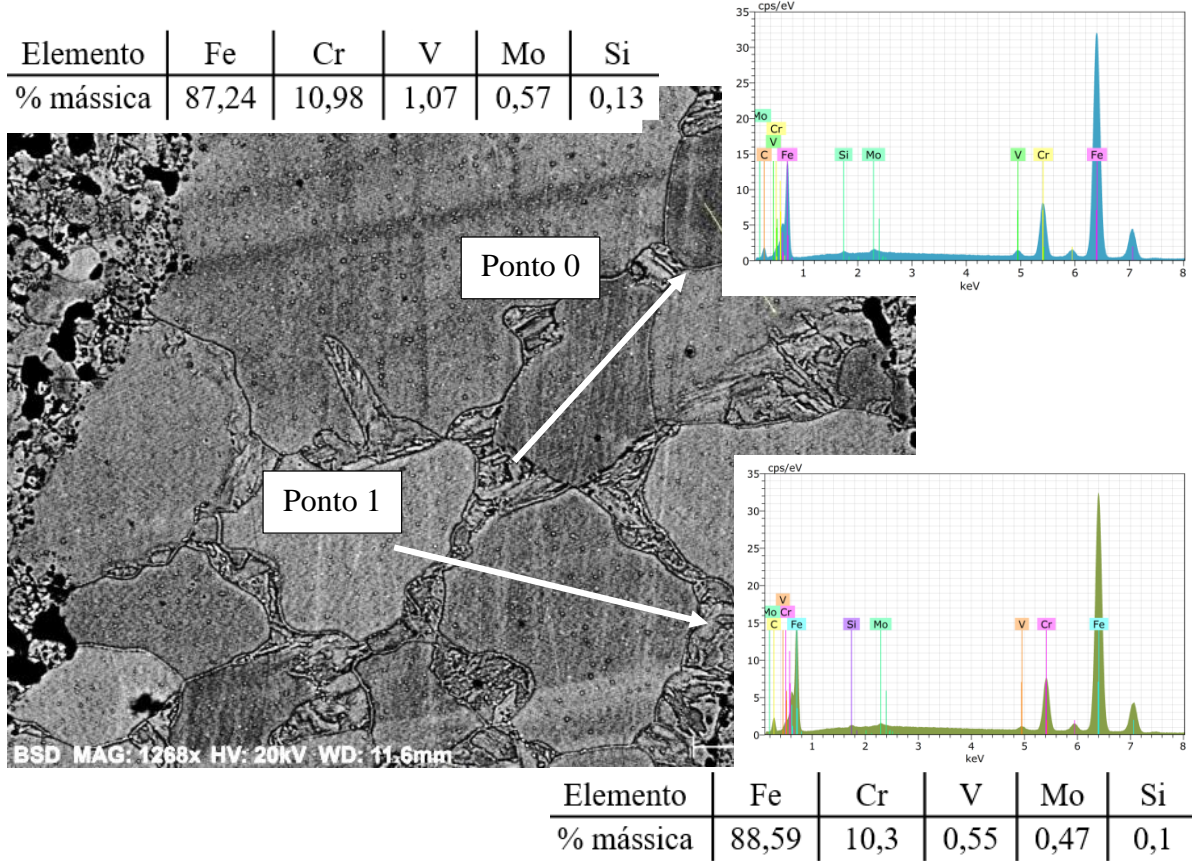


Fonte: Autor

Análise 2

A análise 2 (Figura 63) foi realizada a fim de identificar precipitados nos contornos de grãos, porém a composição foi a mesma, somente com mudança nas frações volumétricas, tanto na matriz quanto nos contornos de grãos.

Figura 63 - Análise Pontual: X22CrMoV 12-1 com adição de VC, temperado e revenido

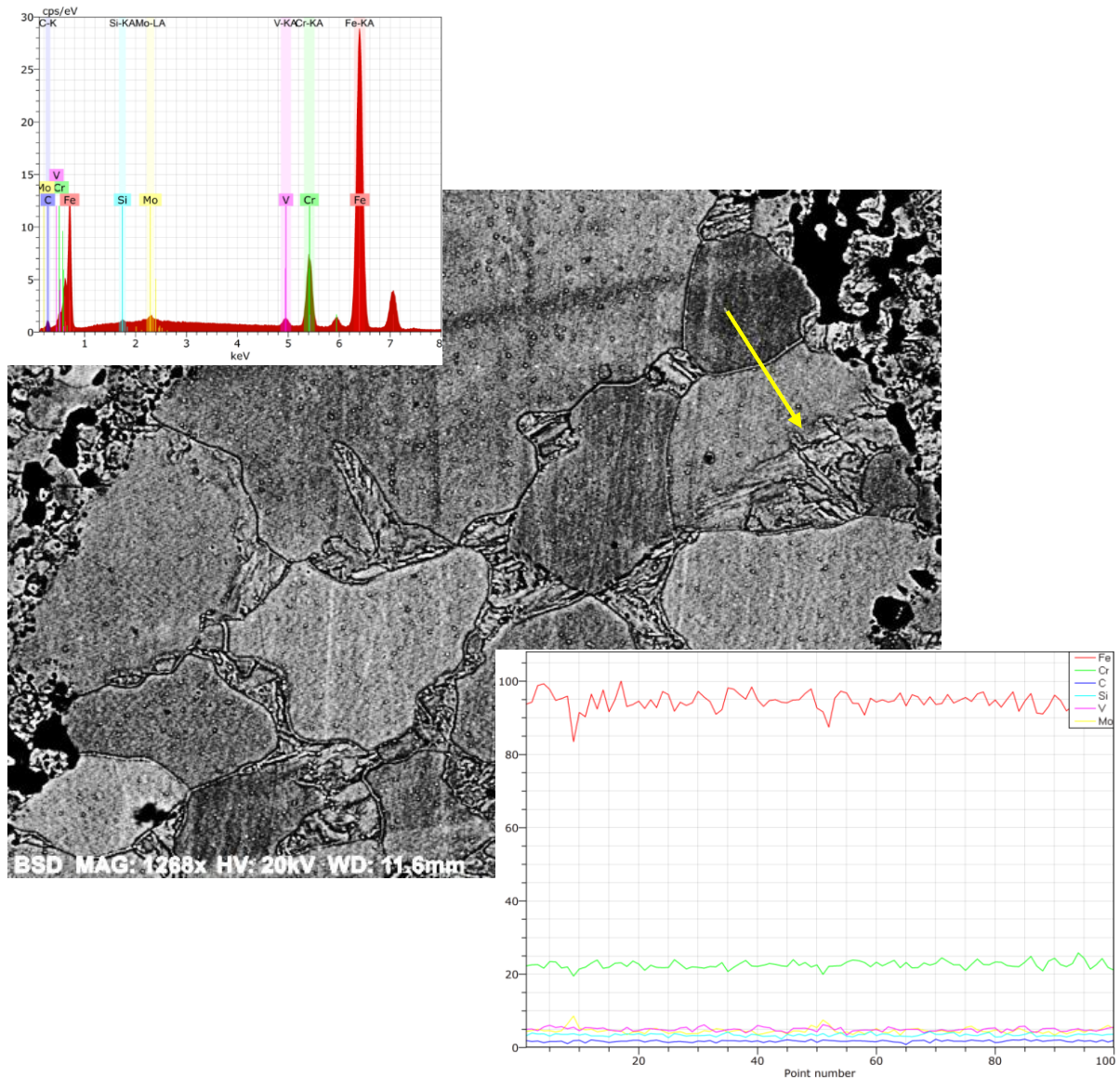


Fonte: Autor

4.6.3.2 Linha de escaneamento: X22CrMoV 12-1 com adição de VC, temperado e revenido

A análise através da linha de escaneamento também não possibilitou maiores esclarecimentos à cerca de precipitados no contorno do grão. A composição permanece praticamente inalterada durante a percurso de escaneamento, sendo os elementos identificados os constituintes da liga, como vemos na Figura 64.

Figura 64 - Line Scan: X22CrMoV 12-1 com adição de VC, temperado e revenido

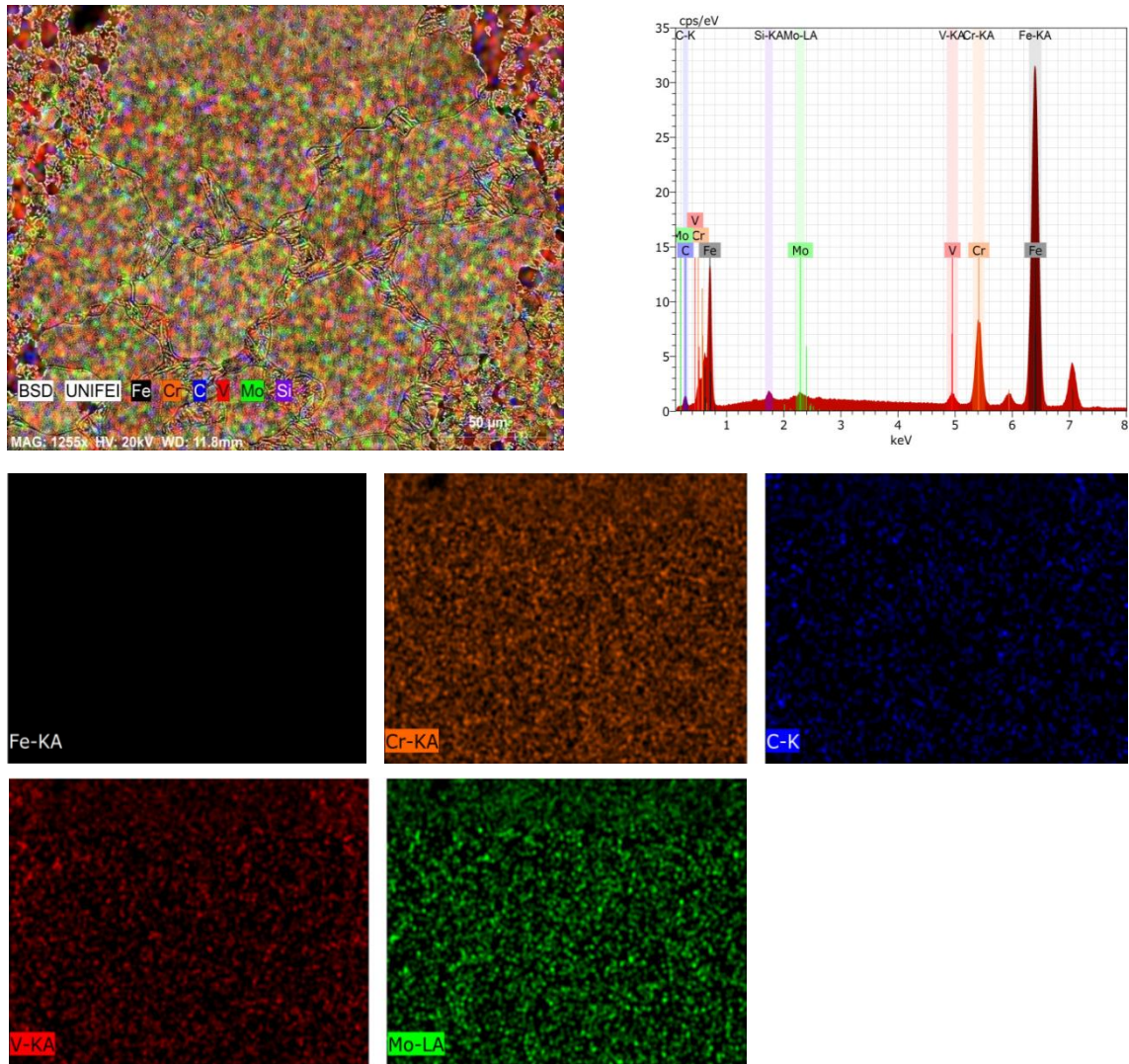


Fonte: Autor

4.6.3.3 Mapeamento: X22CrMoV 12-1 com adição de VC, temperado e revenido

A análise por mapeamento (Figura 65) demonstra do VC ao longo da superfície analisada.

Figura 65 - Mapeamento: X22CrMoV 12-1 com adição de VC, temperado e revenido



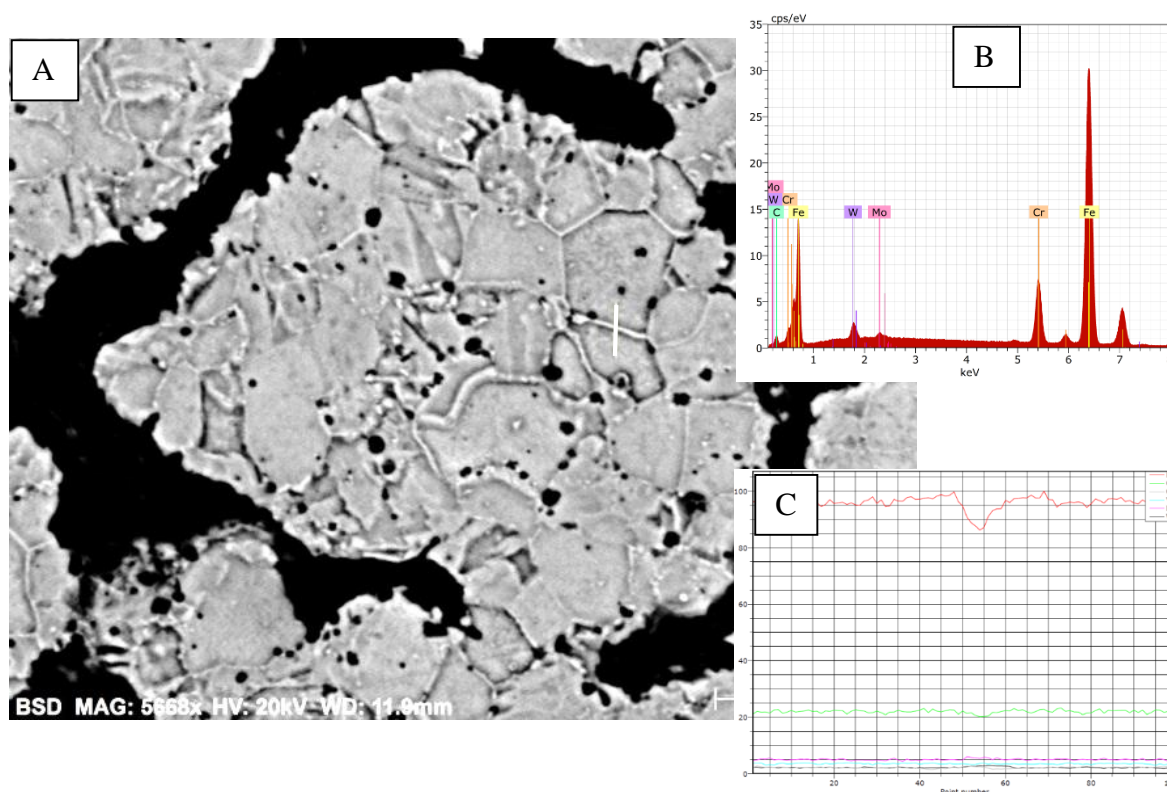
Fonte: Autor

4.6.4 Com adição de WC, temperado e revenido

4.6.4.1 Linha de escaneamento: X22CrMoV 12-1 com adição de WC, temperado e revenido

Em um possível precipitado localizado em um contorno de grão foi realizado um escaneamento linear identificado na Figura 66. Os elementos identificados são correspondentes aos que compõe a liga. O pico de tungstênio de moderada intensidade sugere a formação de uma possível fase, visto que em C, quando a linha de escaneamento cruza o precipitado, a concentração de ferro diminui. Esta fase pode ser a fase de Laves, pois, segundo Knezevic e colaboradores, o W é um forte formador de carboneto que promove a formação desta fase.

Figura 66 - Line Scan: X22CrMoV 12-1 com adição de WC, temperado e revenido



Fonte: Autor

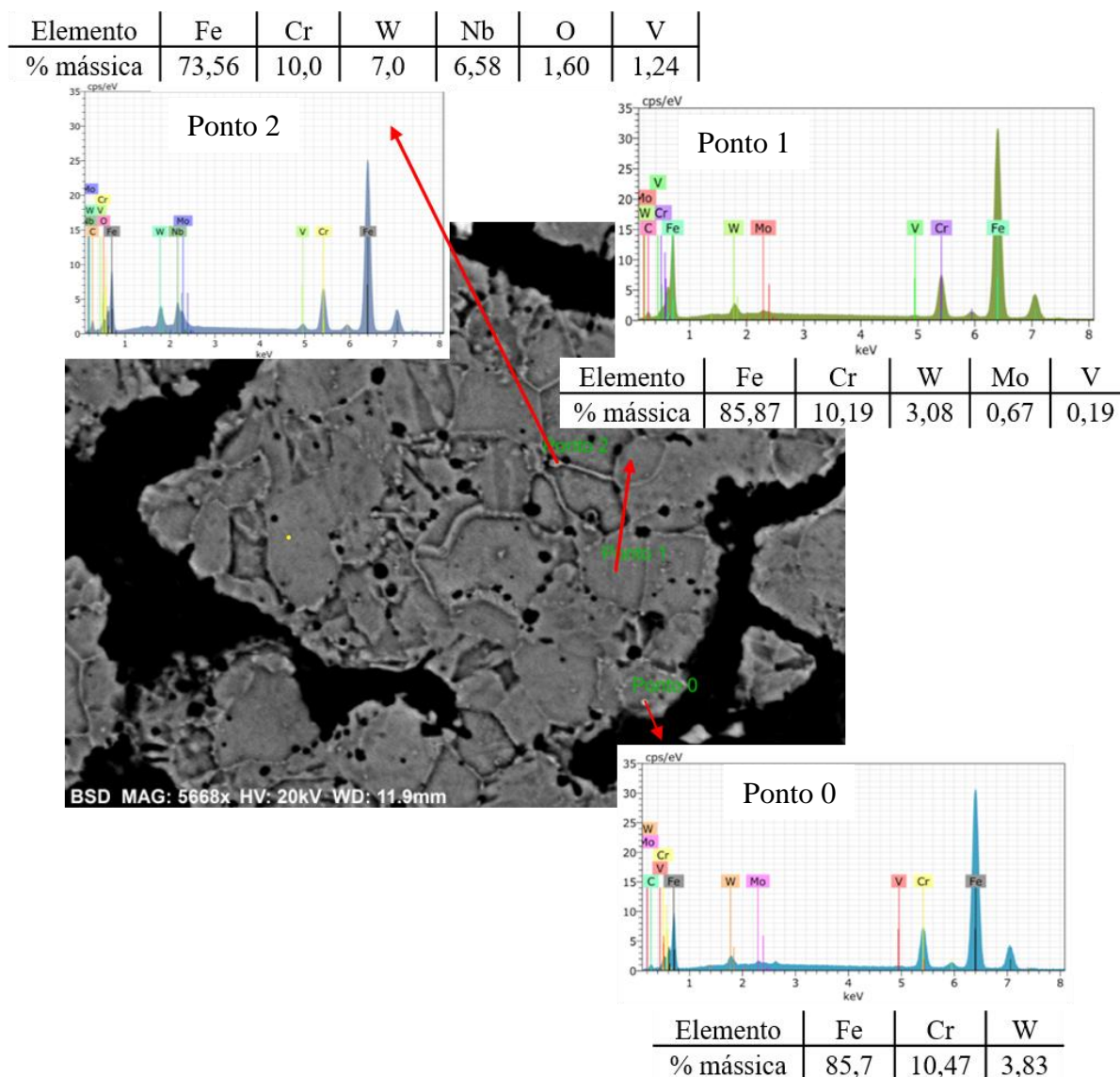
4.6.4.2 Análise Pontual: X22CrMoV 12-1 com adição de WC, temperado e revenido

A análise pontual está identificada na Figura 67, revela no *Ponto 0*, uma composição provável do carbeto de tungstênio o qual não foi dissolvido na matriz.

O *Ponto 1* trata-se da matriz martensítica composta dos elementos pertencentes a liga, juntamente com o tungstênio que foi adicionado durante a moagem.

Já no *Ponto 2*, temos uma composição peculiar, onde o pico de tungstênio e nióbio possuem intensidade próxima. Para Sim et al., 2005, o Nb participa diretamente da formação da fase de Laves. Existe a possibilidade de realmente ser a fase de Laves, porém, a composição química destas partículas por técnica de EDS torna-se difícil devido ao tamanho reduzido, pois a captação do sinal sempre estará influenciada pela matriz adjacente.

Figura 67 - Análise Pontual: Com adição de WC, temperado e revenido



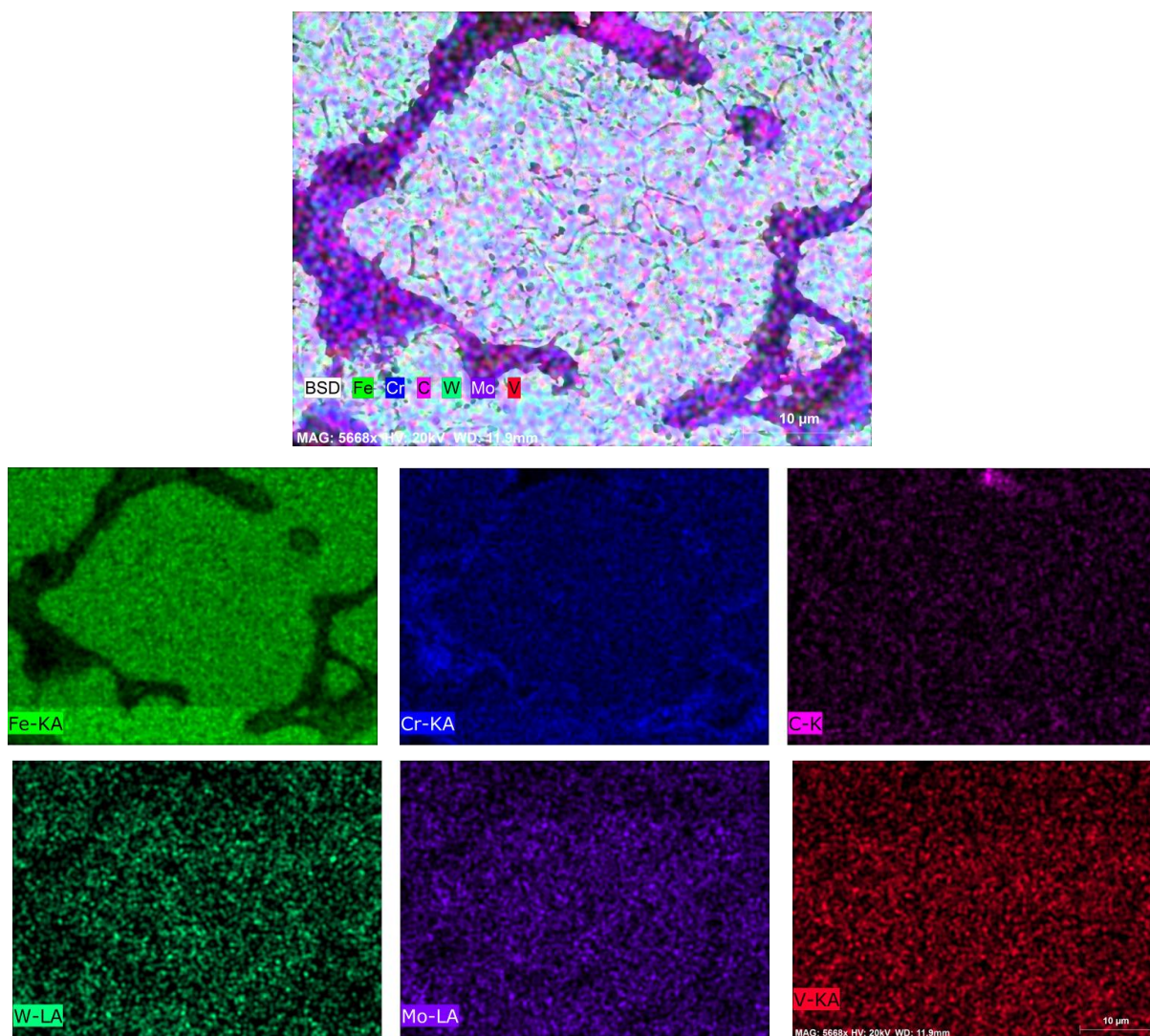
Fonte: Autor

4.6.4.3 Mapeamento: X22CrMoV 12-1 com adição de WC, temperado e revenido

A técnica de mapeamento para a amostra com adição de WC, após tempera e revenimento (Figura 68), mostra boa dispersão dos elementos na matriz. Foram identificados

os elementos constituintes da liga, e como esperado a presença do tungstênio inserido durante a moagem.

Figura 68 - Mapeamento: X22CrMoV 12-1 com adição de WC, temperado e revenido



Fonte: Autor

4.7 Análise por difração de raios X

4.7.1 X22CrMoV 12-1 sem adição de carbeto

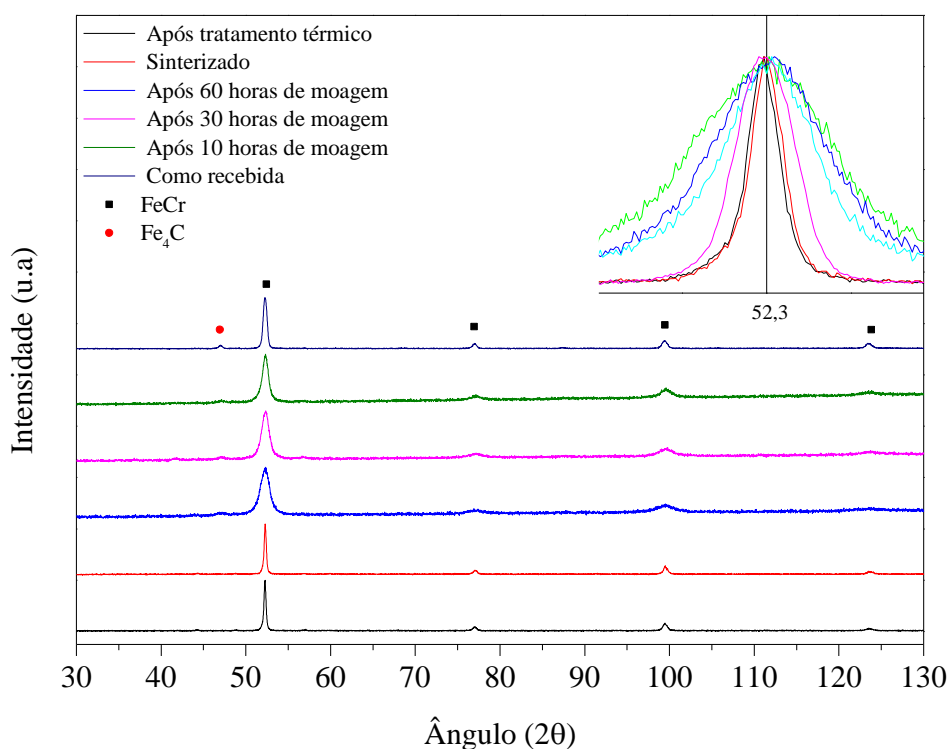
A Figura 69 mostra difratograma do material como recebido, após moagem, sinterização e tratamento térmico de têmpera e revenimento.

A análise dos picos mostra a tendência à amorfização do material devido às distorções da estrutura cristalina. A base dos picos se torna mais larga, e no tempo de 60 horas, em aproximadamente 123°, a intensidade do pico ficou a nível de ruído devido a deformação plástica ocasionando distorção da rede cristalina.

Durante a sinterização percebe-se a recuperação da estrutura cristalina como também a ausência do pico de Fe_4C , o qual foi solubilizado devido a elevada temperatura (1200 °C). A alta concentração de Cr desestabiliza a fase Fe_4C , e promove a formação de precipitados de elementos de liga (THOMSON e BADESHIA, 1992).

Após o tratamento térmico, não se observa formação de fases, tendo o material recuperado suas características como recebido.

Figura 69 - Difratoograma de raios X: Condição: X22CrMoV 12-1 sem adição de carbeto



Fonte: Autor

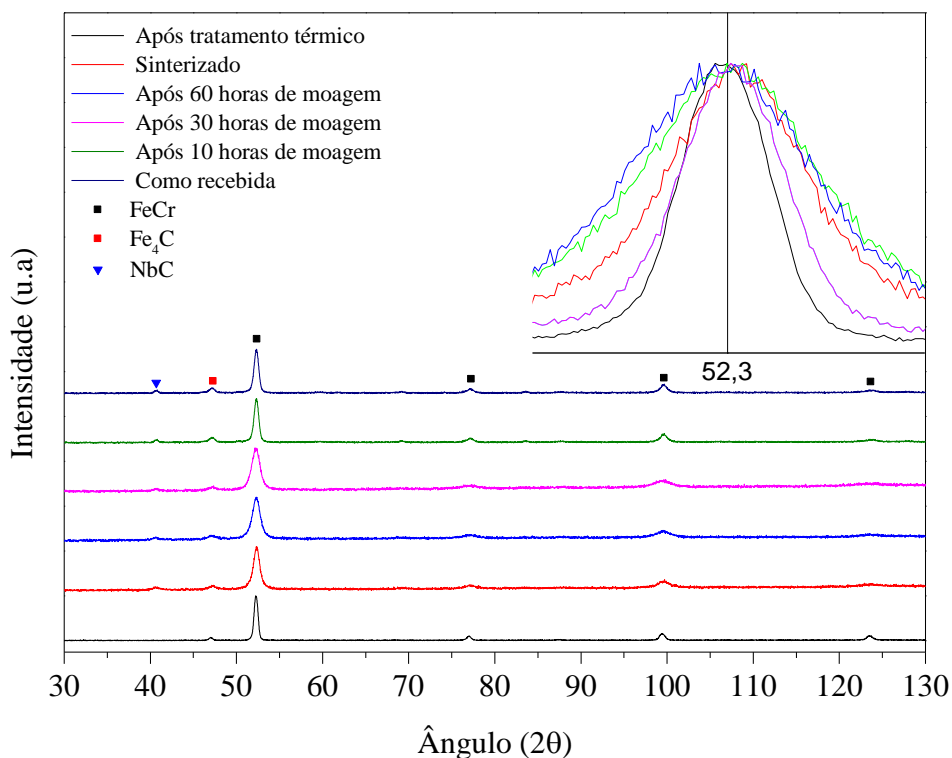
4.7.2 X22CrMoV 12-1 com adição de NbC

Como esperado, a moagem causou o alargamento da base dos picos e deformação da estrutura cristalina tendendo à amorfização nos picos posicionados em 77 e 123°, representado na Figura 70.

O espectrograma mostra o pico de baixa intensidade quando se adiciona o NbC à moagem. Tanto o pico de NbC quanto o pico de Fe_4C permanecem durante todo o processo. Este fato pode ser explicado segundo MORRISSON, 2000 que afirma que entre 900-1000°C, somente os carbonetos de vanádio estão em solução, pois 0,1% de vanádio a 808°C são dissolvidos se o aço tiver cerca de 0,15% de carbono e quantidade desprezível de nitrogênio, porém, para dissolver 0,04% de nióbio seria necessária uma temperatura de 1152°C para uma

dissolução completa. Assim, podemos explicar a razão pela qual os picos de NbC permanecem em todas as análises desde a moagem até o tratamento térmico. A temperatura não foi suficiente para dissolução deste carbeto.

Figura 70 - Difratograma de raios X: Condição: X22CrMoV 12-1 com adição de NbC

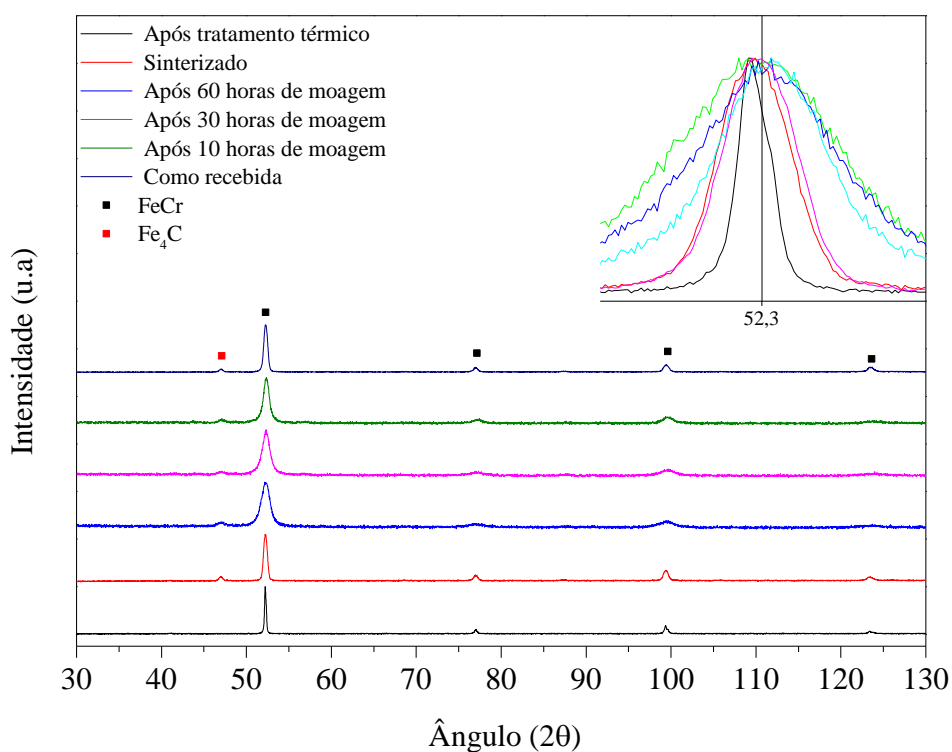


Fonte: Autor

4.7.3 X22CrMoV 12-1 com adição de VC

A estrutura cristalina do aço X22CrMoV permaneceu com poucas alterações significativas ao longo do processo de moagem. No entanto, verifica-se pela Figura 71, a dissolução da fase Fe_4C somente após os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento. Esta temperatura foi suficiente para dissolver esta fase. O pico da fase de VC não foi detectado pela difração de raios X devido à baixa porcentagem presente ou uma provável amorfização ocorrida já nas primeiras 10 horas de moagem.

Figura 71 - Difratoograma de raios X: Condição: X22CrMoV 12-1 com adição de VC



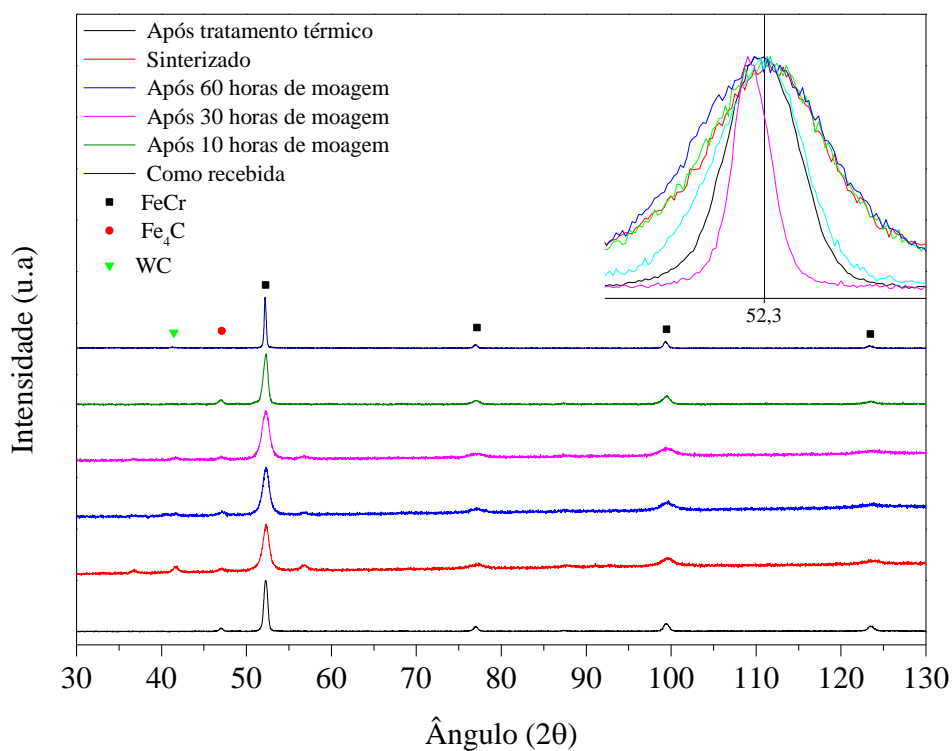
Fonte: Autor

4.7.4 X22CrMoV 12-1 com adição de WC

A análise por DRX mostrada na Figura 72 identifica os picos de WC nas primeiras 10 horas de moagem, sendo que ao longo do processo ocorre a tendência à amorfização, característico do processo de moagem. Após a sinterização o material retoma os picos característicos do material como recebido e os picos de WC não são observados. Provavelmente houve dissolução deste carbeta, e, devido à baixa fração volumétrica, não foi detectado através da técnica de raios X.

Após o tratamento térmico, o pico de Fe₄C também não é identificado, o que pode ser explicado também pela temperatura e tempo de tratamento que solubilizou esta fase.

Figura 72 – Difratoograma de raios X: Condição: X22CrMoV 12-1 com adição de WC



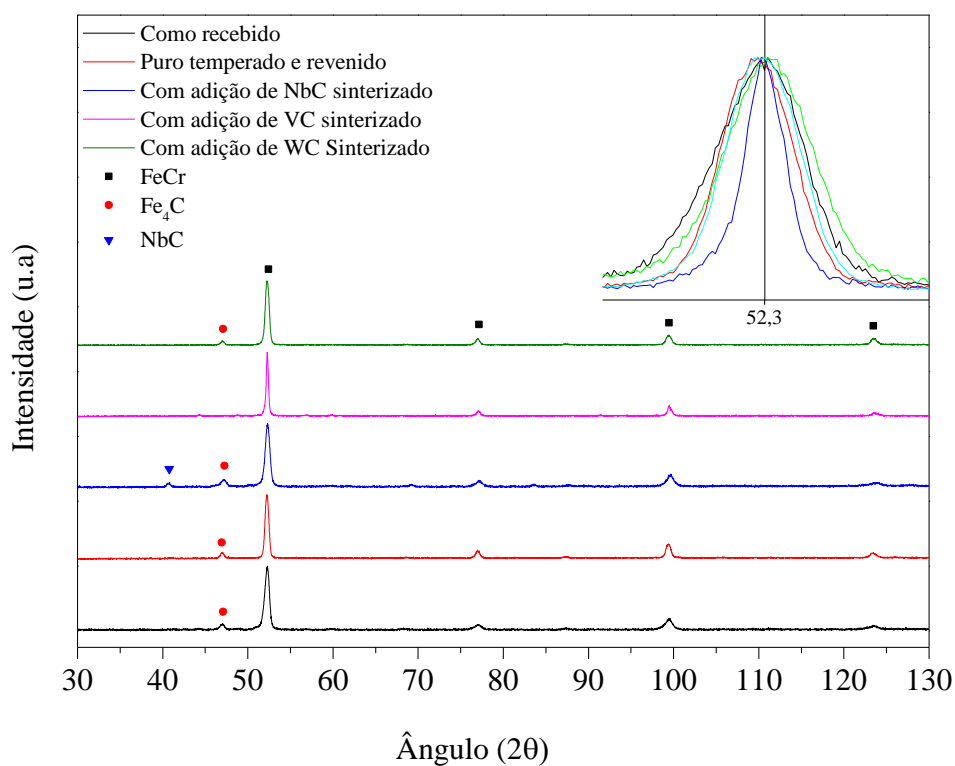
Fonte: Autor

4.8 Comparação entre as condições após sinterização

A Figura 73 mostra que o material na condição pura após a sinterização não apresenta o pico da fase Fe₄C devido solubilidade da mesma na microestrutura, como já explicado o alto teor de cromo desestabiliza esta fase.

A adição dos carbeto impediu que a fase Fe₄C fosse solubilizada, porém, tanto o VC quanto o WC foram solubilizados durante a sinterização. Porém isso não ocorre quando se adiciona o NbC, como já foi dito, a temperatura para dissolução deste carbeto é demasiadamente elevada.

Figura 73 – Difratoograma de raios X: Comparação das condições após sinterização

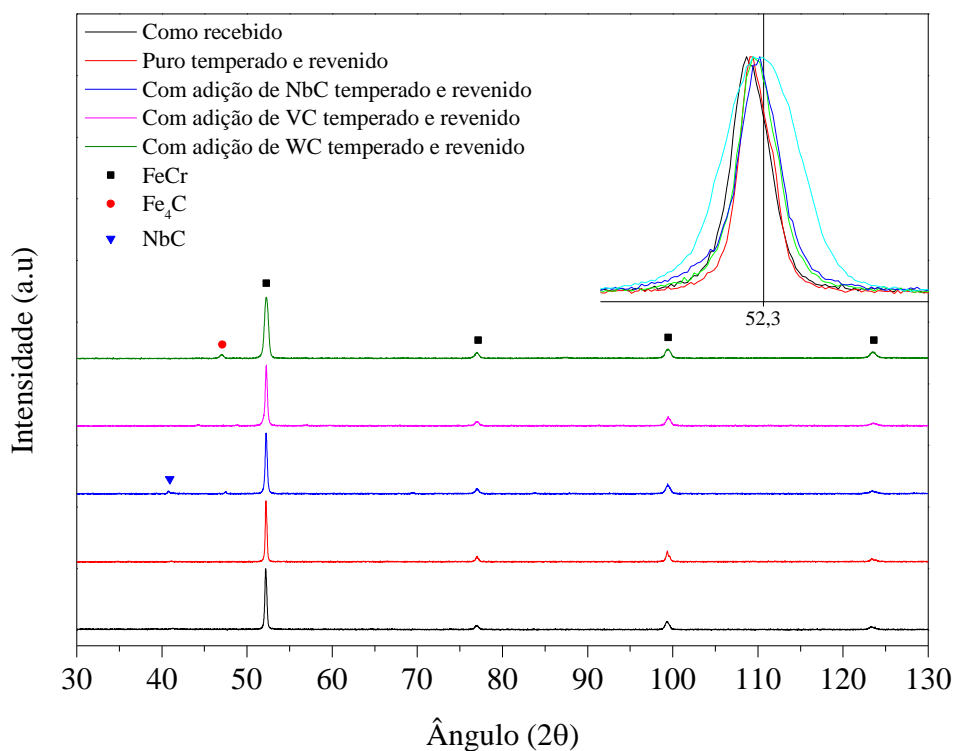


Fonte: Autor

4.9 Comparação entre as condições após tratamento térmico

Como mostrado na Figura 74, após o tratamento térmico, em todas as condições ocorre a dissolução da fase Fe₄C, exceto quando se adiciona NbC. Neste caso, o NbC se mantém insolúvel na microestrutura durante todo o processo.

Figura 74 - Difratoograma de raios X: Comparação condições após tratamento térmico



Fonte: Autor

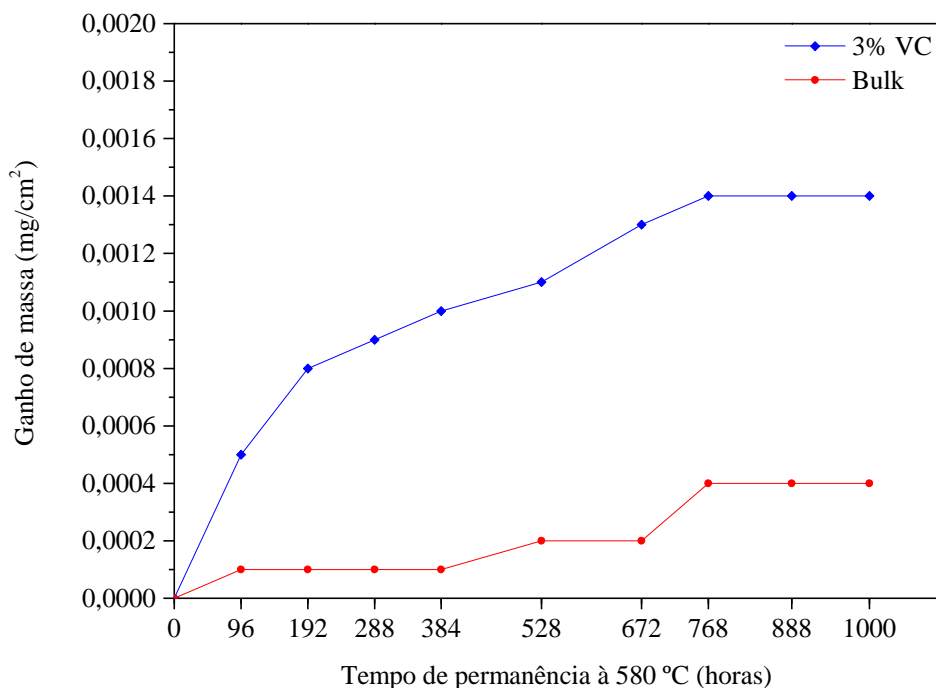
4.10 Ganho de massa por oxidação

A Figura 75 mostra o gráfico de ganho de massa versus tempo de permanência à 580 °C. A amostra sinterizada com adição de 3% de VC possui maior ganho de massa em relação a amostra *bulk*. A curva de ganho de massa da amostra sinterizada possui inclinação acentuada devido a maior oxidação consequente da área superficial da porosidade da amostra. É fato que durante a oxidação tanto a superfície externa como os poros internos estão sujeitos a formação de óxidos. À medida que ocorre o preenchimento dos poros internos pelo vapor, a oxidação passa a progredir superficialmente (GALO, 1988).

Na amostra *bulk* também se observa um ganho de massa, porém mais discreto devido esta amostra ser obtida por fusão convencional e posterior forjamento. Neste material, num primeiro momento ocorre a formação de uma camada passivadora de óxido de cromo a qual se forma rapidamente e é estável causando um menor ganho de massa quando comparado a amostra sinterizada.

Em ambas condições após 768 horas de exposição ocorre a estabilização do aumento do ganho de massa.

Figura 75 - Ganho de massa versus tempo de permanência na temperatura 580°C

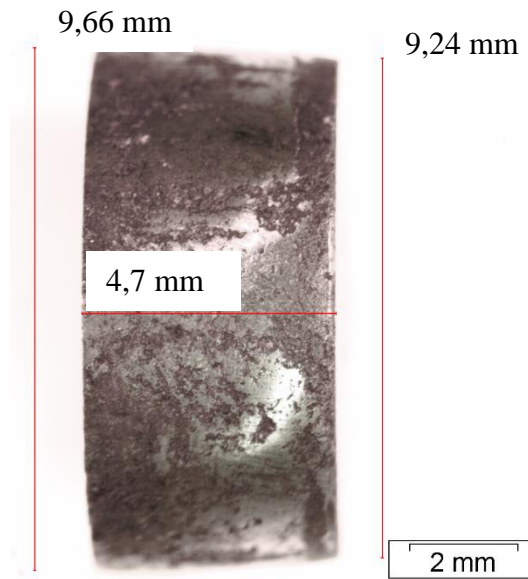


Fonte: Autor

4.11 Ensaio de compressão

Na Figura 76 temos o cdp do material na condição pura após ser submetido ao ensaio de compressão. A amostra cilíndrica está posicionada em seu sentido longitudinal, sendo que o diâmetro superior (o qual recebeu a carga) é 4,3% maior do que o diâmetro inferior. O corpo de prova suportou a carga máxima de 10 toneladas com pouca deformação e sem aparecimento de microtrincas aparentes.

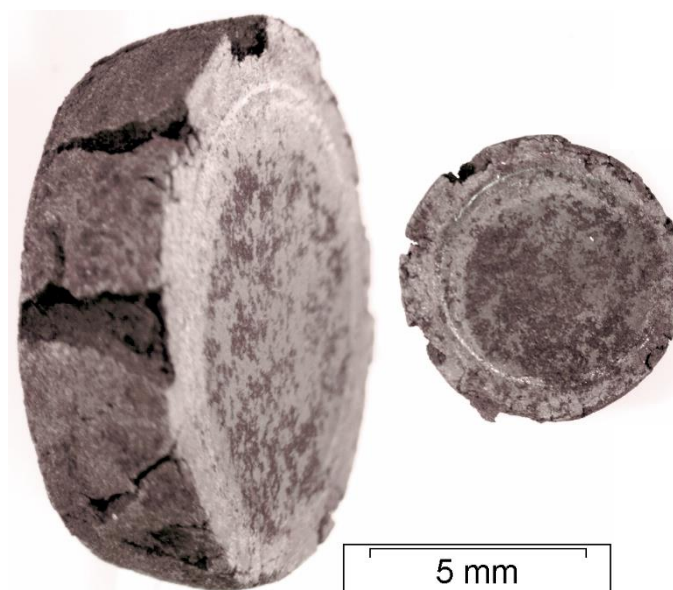
Figura 76 – Corpo de prova sinterizado - sem adição de carbeto – após compressão 10 tf



Fonte: Autor

Na Figura 77 tem-se as imagens do ensaio de compressão para a condição com adição de NbC. A inserção do carbeto de nióbio na moagem ocasionou uma maior fragilização do material. A carga exercida causou um grau de deformação ocasionando trincas laterais. Apesar das trincas o material suportou a carga máxima utilizado no ensaio, 10 tf.

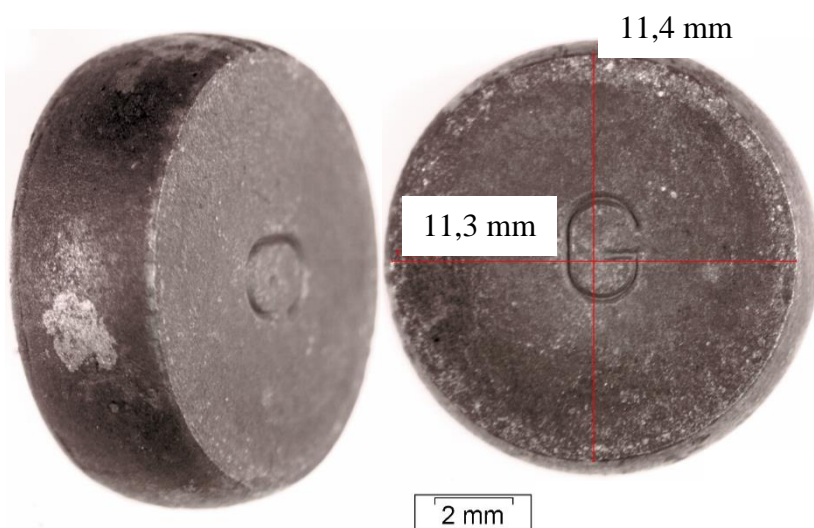
Figura 77 - Corpo de prova sinterizado – com adição de NbC – após compressão 10 tf



Fonte: Autor

Na condição com adição de VC (Figura 78) o cdp suportou a carga de prensagem (10 tf) sem trincas laterais. A deformação se mostrou mais uniforme com diâmetros próximos. O abaulamento das bordas é um indício de maior ductilidade do cdp, o qual adquiriu morfologia de discos.

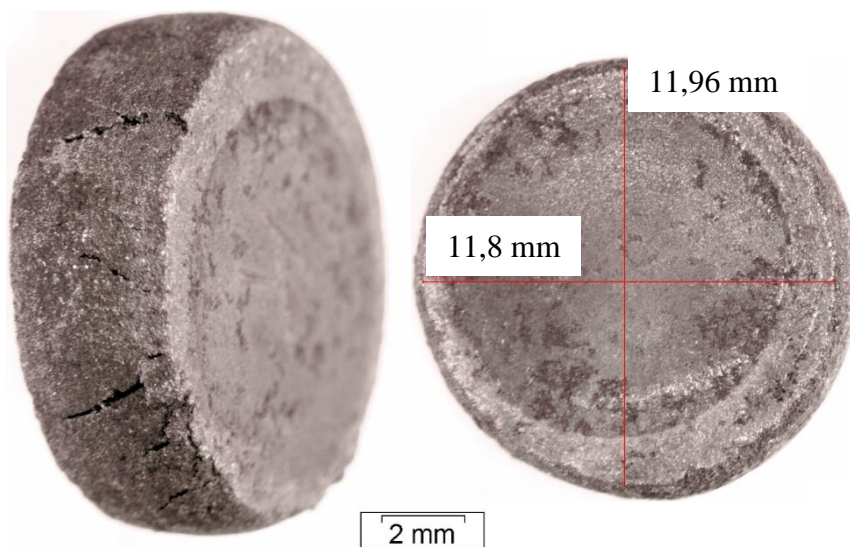
Figura 78 - Corpo de prova sinterizado – com adição de VC – após compressão 10 tf



Fonte: Autor

Na Figura 79 tem-se a condição quando foi adicionado WC à moagem. A distribuição de carga de compressão levou a uma deformação no diâmetro ligeiramente heterogênea, causando trincas laterais, porém o ensaio de compressão foi finalizado até atingir a carga máxima de compressão igual a 10 tf.

Figura 79 - Corpo de prova sinterizado – com adição de WC – após compressão 10 tf



Fonte: Autor

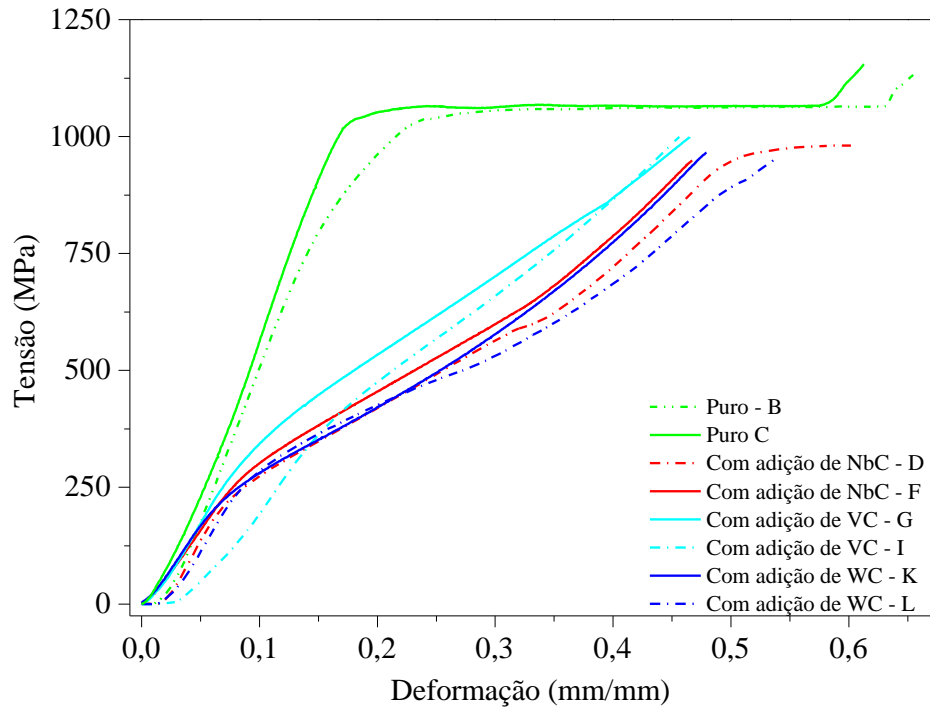
O módulo de elasticidade do material segundo norma DIN 10269, 2014 em temperatura ambiente é 216 GPa. Na Figura 80 temos o resultado do ensaio de resistência a compressão diametral das amostras, e a Figura 81 a retração linear. Os resultados obtidos permitem afirmar que todas as amostras suportaram a carga máxima da máquina (10 toneladas) sem ocorrer a fratura. Observa-se que a amostra do material sinterizado sem adição de carbetos apresentou maior resistência a compressão. O módulo de elasticidade encontrado foi de 6,74 GPa. Esta amostra foi também a que apresentou a menor taxa de retração linear, justificando o maior valor de compressão para uma mesma taxa de deformação em relação as demais amostras. Este fenômeno ocorreu porque a baixa porcentagem de porosidade promoveu o aumento da área da seção transversal de carga, o que consequentemente aumentou a resistência mecânica (XU; HODGSON; CAO, 2016).

As amostras com VC foram as que obtiveram o segundo melhor resultado no ensaio de compressão devido a baixa porosidade dos cdp, a média dos valores do módulo de elasticidade foi 4,1 GPa sendo as taxas de retração linear, a segunda menor.

As amostras com adição de WC e NbC apresentaram curvas de tensão deformação próximas e as médias dos módulos de elasticidade iguais a 3,71 e 3,4 GPa, respectivamente. E foram as amostras que mais retraíram devido a maior porosidade. A deformação destas amostras causou microtrincas nas bordas dos cdp. Para Falkowska, et al., 2018 e Schuler, et al., 2008 o aumento da porosidade afeta diretamente o módulo de elasticidade.

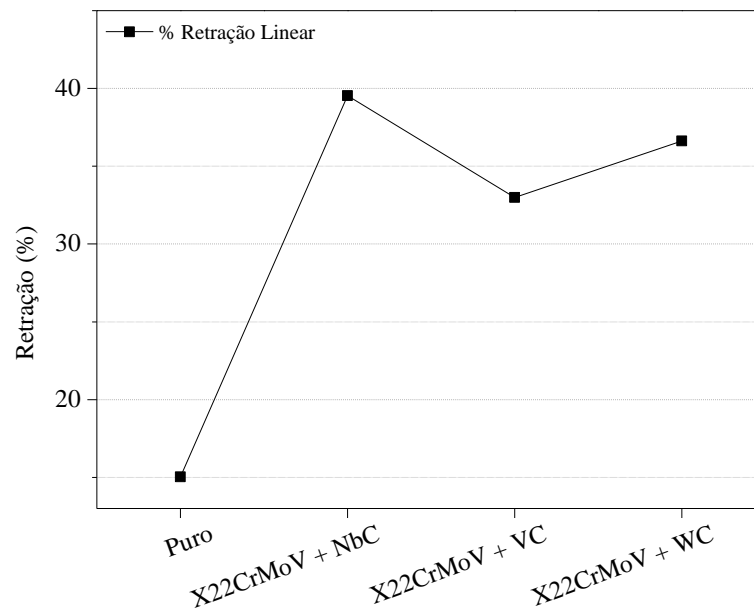
No trabalho de Kuffner, et al., 2017 e Barros, et al., 2012; foi encontrado valor do módulo de elasticidade igual a 1,8 GPa para o aço AISI 52100 e 316L, respectivamente.

Figura 80 - Ensaio de compressão das amostras sinterizadas



Fonte: Autor

Figura 81 - Retração linear após ensaio de compressão



Fonte: Autor

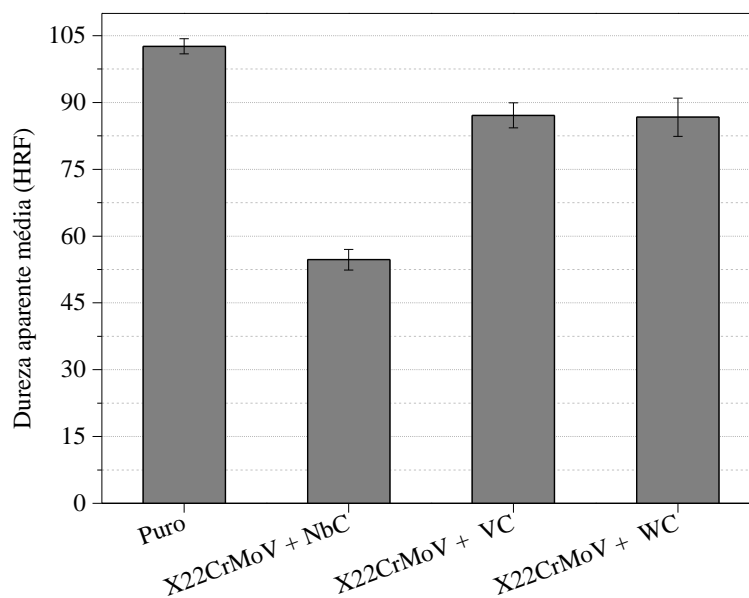
4.12 Dureza aparente

Após a sinterização, as amostras apresentaram resultados de durezas variados. Conforme mostra a Figura 82, a condição pura apresentou maior dureza, este resultado é decorrente da maior densificação obtida após a sinterização.

A baixa dureza obtida após a dopagem com o NbC pode ser atribuída a baixa densificação e maior quantidade de porosidade devido à não dissolução deste carbeto na matriz, que pode ser resultado da temperatura insuficiente de sinterização e tratamento térmico.

Já as amostras com adição de VC e WC apresentaram dureza intermediária às citadas anteriormente. Este fato pode ser explicado pela dissolução destes carbetos na matriz, visto que após o tratamento térmico a difração de raios X não identificou a presença de picos referentes a estes carbetos, e sim a predominância de fases com ferro e cromo.

Figura 82 - Dureza HRF



Fonte: Autor

5 CONCLUSÕES

- O processo de reciclagem dos cavacos da liga X22CrMoV 12-1 via metalurgia do pó se mostrou viável com redução no diâmetro médio partículas em até 80% e densidade aparente de 92% referente à densidade teórica.
- A adição de carbetos ao processo de moagem aumentou a eficiência na redução do diâmetro médio das partículas em todas as condições até o tempo de 30 horas. Porém após este tempo a adição de NbC e WC mostrou ser ineficaz na redução do diâmetro médio de partículas.
- A melhor eficiência na redução do diâmetro médio das partículas foi quando se adicionou VC ao processo de moagem.
- Após o processo de sinterização foi observado que as amostras nas quais foram adicionados NbC e WC, não houve difusão satisfatória entre as partículas, resultando em porosidades que interferiram diretamente na densificação do material. Os melhores resultados encontrados foram na condição puro e com VC.
- As condições com adição de NbC e WC apresentaram menor taxa de retração e maior porosidade quando comparadas com as condições pura e VC.
- A amostra sem adição de carbetos e com adição de VC foram as que mais suportaram a carga de compressão diametral com menor deformação devido a menor densidade de porosidade.
- Os resultados para o módulo de elasticidade encontrados foram baixos decorrentes da porosidade dos corpos sinterizados, sendo menor para aqueles onde a porosidade foi maior.
- A adição de carbetos ao processo de moagem, ocasionou uma menor dureza quando comparada à condição sem adição de carbetos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, F.; “Coarsening behavior of lath and its effect on creep rates in tempered martensitic 9Cr-W steels”, Mater. Sci. Eng. A 387-389 (2004) 565-569. (c)

ABE, F.; **Bainitic and martensitic creep-resistant steels. Current Opinion in Solid State and Materials Science**, 8:305–311, 2004. (a)

ABE, F.; HORIUCHI, T.; TANEIKE, M.; SAWADA, K.; “Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steels during creep at high temperature”, Mater. Sci. Eng. A 378 (2004) 299-303 (b).

ABE, F.; NAKAZAWA, S.; “Microstructural evolution and creep behaviour of bainitic, martensitic and martensite-ferrite dual phase Cr-2W steels”, Mat. Sci. & Tech. 8 (1992) 1063-1069.

AGHAJANI, A.; RICHTER, F.; SOMSEN, C.; FRIES, S, G.; STEINBACH, I.; EGGELER, G.; “On the formation and growth of Mo-rich Laves phase particles during long-term creep of a 12% chromium tempered martensite ferritic steel”, Scripta. Mater. 61 (2009) 1068-1071.

ARIF, M.; RAHMAN, M.; SAN, W. Y.; **Analytical model to determine the critical feed per edge for ductile–brittle transition in milling process of brittle materials**; Department of Mechanical Engineering, National University of Singapore, 10-Kent Ridge Crescent, 9 Engineering Drive1, Singapore 117576, Singapore; International Journal of Machine Tools & Manufacture 51 (2011) 170–181.

ARMAKI, H G., CHEN, R. P., KANO S., MARUYAMA, K., IGARASHI, M. “Effect of Cr content on the thermal stability of tempered lath structures and precipitates in strength enhanced ferritic steels”, Journal of Physics: Conference Series 240, 2010.

ASM HANDBOOK, **Metallography and Microstructures**, Volume 9, December, 2004.

ASM HANDBOOK, **Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys**, Vol. 1, 1990.

ASM SPECIALTY HANDBOOK. **Stainless steels**. [s.l.] ASM International, p. 6398, 1995.

ASTM International E9 – 09 - Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature.

AUGER, M.A.; CASTRO, V. DE; LEGUEY, T.; LOZANO-PEREZ, S.; BAGOT, P.A.J.; MOODY, M.P.; ROBERTS, S.G.; **Effect of the milling atmosphere on the microstructure and mechanical properties of a ODS Fe-14Cr model alloy**; Department of Materials, University of Oxford, OX1 3PH Oxford, UK; Materials Science & Engineering A 671 (2016) 264–274.

BAKER, R.G.; NUTTING, J.; **“The tempering of 2.25Cr1Mo steel after quenching and normalizing”**, J. Iron Steel I. 192 (1959) 257-268.

BAKER, R.G.; NUTTING, J.; **“The tempering of 2.25Cr1Mo steel after quenching and normalizing”**, J. Iron Steel I. 192 (1959) 257-268.

BAKIC, G. Djukic, M. Perunicic, B. V.; Prodanovic, A.; Rajicic, B.; Gajic, I.; Sekeljic, P.; Gregorjev, N.; 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.

BARBOSA, C; NASCIMENTO, J.L; CAMINHA, I.M.V; ABUD, I.C; **Microstructural aspects of the failure analysis of nickel base superalloys components**; Engineering Failure Analysis 12 (2005) 348–361.

BARROS, N. F.; LOURENCO, R. F. R.; VERNILLI JUNIOR, F.; SILVA, G.; FERNANDES, G. A.; **Avaliação da resistência à compressão do aço inox 316l sinterizado obtido com diferentes graus de porosidade**. In: 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville. p. 5920-5926.

BECKERS, L, J.; **Materials for Advanced Power Engineering**; Schriften des Forschungszentrums Jülich, vol. 20, Reihe Energietechnik, Jülich, Germany, 2002.

BENJAMIN, J. S; VOLIN, T. E, **The Mechanism of mechanical alloying**, Metal Trans A, 1974, pp. 5:1929-1934.

BENJAMIN, J.S; **Fundamentals of mechanical alloying**; Aluminum Company of America, Alcoa Laboratories, Alcoa Center, PA, USA; Materials Science Forum Vols. 88-90 (1992), p. 5.

BERGMARK, A.; ALZATI, L.; **Fatigue crack path in Cu–Ni–Mo alloyed PM steel**, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, Wiley Online Library, Höganas AB, SE 263 83 Höganas, Sweden, 2004.

BHADESHIA, H. K. D. H. “Design of ferritic creep-resistant steels”, *ISIJ*; Volume 41 (2001) Issue 6 Pages 626-640.

BHADESHIA, H.K.D.H.; **Recrystallisation of practical mechanically alloyed iron-base and nickel-base superalloys**. University of Cambridge/JRDC, Department of Materials Science and Metallurgy, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, UK, *Materials Science and Engineering A223* (1997) 64-77.

CAI, S.; MAA, X.; TANGA, H.; ZHAO, W.; YANA, J.; ZHAO, B.; QIAO, Z.; **Preparation of W–Al–Mo ternary alloys by mechanical alloying**. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, No. 5625 Renmin Street, Changchun 130022, PR China. *Journal of Alloys and Compounds* 430 (2007) 77-80.

CHUA, C. K.; LEONG, K. F.; LIM, C. S. **Rapid prototyping: principles and applications**. Third edition. Singapore: World Scientific, 2010.

CIPOLLA, L.; DANIESEN, H. K.; VENDITTI, D.; DI NUNZIO, P. E.; HALD, J.; SOMERS, M. A. J.; “Conversion of MX nitrides to Z-phase in martensitic 12% Cr steels”, *Acta Mater.* 58 (2010), 669-679.

CLARKE, P. D.; MORRIS, P. F.; CARDINAL, N.; WORRAL, M. J. “Factors influencing the creep resistance of martensitic alloys for advanced power plant applications”, in: A. Strang, R. D. Conroy, W. M. Banks, M. Blackler, J. Leggett, G. M. McColvin, S. Simpson, M. Smith, F. Starr, and R. W. Vanstone (Eds.), *Proc. 6th Intern. Charles Parsons Turbine Conf.*, Maney, Dublin (2003), pp. 333-345.

COMELI, F. W.; **Estudo de revestimento aspergido por hvof contra o desgaste em hastes de válvulas de turbinas termelétricas**; Dissertação de mestrado; UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2006.

CRISTOFOLINI, I.; MOLINARI, A.; PEDERZINI, G.; RAMBELLI, A.; **Study of the uniaxial cold compaction of AISI 316L stainless steel powders through single action tests**

Department of Industrial Engineering—DII, Via Sommarive 9, 38123 Trento, Italy; Powder Technology 295 (2016) 284–295.

DA SILVA, A.G.P., SCHUBERT W. D., LUX B. **The Role of Binder Phase in the WC-Co Sintering**. Materials Research, Vol. 4, n°. 2, 59-62; 2001.

DANIELSEN, H. K., HALD, J. **“On the nucleation and dissolution process of Z-phase Cr(V,Nb)N in martensitic 12%Cr steels”**, Materials Science and Engineering A 505, pp. 169-177, 2009^a.

DANIELSEN, H. K., HALD, **Tantalum-containing Z-phase in 12% Cr martensitic steels**, Scr. Mater. 60 (9) (2009)^b 811–813.

DANIELSEN, H. K.; HALD, J.; **“A thermodynamic model of the Z-phase Cr(V,Nb)N”**, Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem; 31 (2007) 505-514.

DANIELSEN, H.; HALD, J.; **Z-Phase in 9-12%Cr Steels**. Technical Report M4-313, Värmeforsk Service AB, 10153 Stockholm, February 2004. 8, 39, 55; December 2001.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. DIN 17 240 – **Heat resisting and highly heat resisting materials for bolts and nuts**: Quality specifications. July, 1976.

DONACHIE, M.J., DONACHIE, S.J., **Superalloys: A Technical Guide**, ASMInternational, Second Edition, USA, 2002.

DONG, X.; ZHANG, X.; DUL, K.; ZHOU, Y.; JIN, T; Ye, H.; **Microstructure of Carbides at Grain Boundaries in Nickel Based Superalloys**, J. Mater. Sci. Technol., 2012, 28(11), 1031–1038.

EGGELER, G.; EARTHMAN, J. C.; NILSVANG, N.; ILSCHNER, B.; **Microstructural study of creep rupture in a 12% chromium ferritic steel**; Laboratoire de Metallurgie Mecanique, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Chemin de Bellerive 34, CH-1007 Lausanne, Switzerland; Acta metall. Vol. 37, No. I, pp. 49-60, 1989.

ELARBI, Y. M.; **Weldability of high Cr and 1% tungsten alloyed creep resistant martensitic steel**; Budapest University of Technology and Economics Faculty of Mechanical Engineering Department of Materials Science and Engineering; p. 92, 2008;

ELARBI, Y.; PALOTÁS, B.; **Contributions of different factors to the improvement of the creep rupture strength of creep resistant martensitic steels**; Mechanical Engineering 51/1 (2007) 33–38.

ENNETI, R.K.; LUSIN, A.; GERMAN, R.M.; ATRE, S.V.; **Effect of lubricant on green strength, compressibility and ejection of parts in die compaction process**, Powder Technol. 233 (2013) 22–29

ENNIS, P.J., WOUTERS, Y; QUADAKKER, W. J.; **“The effect of oxidation on the service life of 9-12% chromium steels”**, in: R. Viswanathan, J. Nutting (Eds.), Proc. Advanced heat resistant steels for power generation, San Sebastian, Spain (1998), pp. 457-467.

ENNIS, P.J.; FILEMONOWICZ, C. A.; **Recent advances in creep-resistant steels for power plant applications** Creep resistant steels for power plant, OMMI 1 (April 2002), no. 1.

EUROPEAN STANDARDS. **EN 10269 (2014-2) - Steels and nickel alloys for fasteners with specified elevated and/or low temperature properties**, Germany, 2014.

EWING, L.; **P. TRANS**, ASM , v. 44; pp. 348, 1952.

FALKOWSKA, A.; SEWERYN, A.; TOMCZYK, A.; **Fatigue life and strength of 316L sintered steel of varying porosity**; International Journal of Fatigue Volume 111, 2018, Pages 161-176.

FARAH, A. F.; CRNKOVIC, O. R.; CANALE, L. C. F.; **Heat treatment in high Cr white cast iron Nb alloy**; Journal of Materials Engineering and Performance; Volume 10, pp 42–45 (2001).

FRANGINI, S.; MASCI, A.; **Surface and Coatings Technology**, 184 (2004). 31- 39.

FUJITA, T.; ASAKURA, K.; SAWADA, T.; TAKAMATSU, T.; OTOGURO, Y.; **“Creep rupture strength and microstructure of low C-10Cr-2Mo heat-resisting steels with V and Nb”**, Metall. Trans. A 12A (1981) 1071-1079.

FUJITA, T.; **Current progress in advanced high Cr ferritic steels for high-Temperature applications**. *ISIJ International*, v. 32, p. 175-181, 1992

FUJITA, T.; TAKAHASHI, N.; **“The effects of V and Nb on the long creep rupture strength of 12% Cr heat-resisting steels containing Mo and B”**, T. Iron Steel Jpn. 18 (1979) 269-278.

FURLANI, E.; ANEGGI, E.; LEITENBURG, C.; MASCHIO, S.; **High energy ball milling of titania and titania–ceria powder mixtures**; Università di Udine, Dipartimento di Chimica, Fisica e Ambiente, Via del Cottonificio 108, 33100 Udine, Italy; Powder Technology 254 (2014) 591–596.

GALO, A.; SERGI, V.; **“Influenza dell ossidazione a vapore sulla rugosità di materiali sinterizzati di varia composizione”**, in Convegno AIM-AMME: Tribologia. Attrito usura e lubrificazione, Sorrento, outubro, 1988.

GANDY, D. X20CrMoV12-1 Steel Handbook. USA: Electric Power Research Institute, 2006. p.4.1-5.25.

GAVRILOV, D.; VINOGRADOV, O.; SHAW, W. J. D.; **Simulation of grinding in a shaker ball mill**, Department of Mechanical and Manufacturing Engineering, University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada T2N 1N4. Powder Technology 101-1999, 63–72.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy of Iron and Steel**, New York, N.Y.: John Wiley & Sons Inc, 1st Ed., 1998.

GERMAN, R. M., **Power Metallurgy Science**. MPIF, Princeton-New Jersey, Second edition, “chapter seven” pp. 282 and “chapter six”, pp. 240, 1994.

GERMAN, R. M.; – **Fundamentals of Sintering**. In: S.J. Schneider – Engineered Materials Handbook, Vol.4, Ceramics and Glasses – ASM International, 1991.

GERMAN, R. M.; **A - Z OF POWDER METARLLURGY**. 1. ed. Metal Powders Technology: Elsevier Science, 2005.

GERMAN, R. M.; BOSE, A. **Injection Molding of Metals and Ceramics. Metal Powder Industries Federation**, Princeton, NJ, 1997.

GERMAN, R. M.; **Sintering Theory and Practice**. Toronto: Wiley Interscience, pp. 550, 1996.

GHAYOUR, H.; ABDELLAHI, M.; BAHMANPOUR, M.; **Optimization of the high energy ball-milling: Modeling and parametric study**; Advanced Materials Research Center, Faculty of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran; Powder Technology 291 (2016) 7–13

GIRANDON, JM; DEVASSINE, P; LAMONIER, JF.; DELANNOY, L.; LECLEVEQ, L.; LECLEVEQ, G.; **Synthesis of tungsten carbides by temperature-programmed reaction with CH₄– H₂ mixtures. influence of the CH₄ and hydrogen content in the carburizing mixture**. Solid State Chem 2000; 154:412–26.

GLODOWSKI, R.J. **Vanadium in medium and high carbon steels**. Vanadium Application Technology, The Use of Vanadium in Steel. Paper Presented at The Vanitec International Symposium. Guilin, China. 6th November 2000.

GOLPAYERGANI, A.; ANDRÉN, H.O.; DANIELSEN, H. K.; HALD, J.; **“A study on Z-phase nucleation in martensitic chromium steels”**, Mater. Sci. Eng. A 489 (2008) 310-318.

GOMES, U. U.; **Tecnologia dos Pós - Fundamentos e Aplicações**. Natal. UFRN Editora Universitária. (1995).

GOSHCHITSKII, B.N.; SAGARADZE, V.V.; SHALAEV, V.I.; ARBUZOV, V.L.; TIAN, Y.; QUN, W.; JIGUANG, S.; **Journal of Nuclear Materials**, 307-311 (2002). 783-787.

GÖTZ, G.; BLUM, W.; Influence of thermal history on precipitation of hardening phases in tempered martensite steel of type X12CrMoWVNbN10-1-1. Mater. Sci. Eng. A, 348/1-2:201–207, 2003. vii, 1, 8, 15, 37, 39, 55

GUBERNAT, A.; ZYCH, L.; **The isothermal sintering of the single-phase non-stoichiometric niobiumcarbide (NbC_{1-x}) and tantalum carbide (TaC_{1-x})**; AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, Department of Ceramics and Refractories, 30 Mickiewicza Av., 30-059 Krakow, Poland; Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) 2885–2894.

HALD, J., **“Metallurgy and creep properties of new 9-12%Cr steels”**, Steel Res. 67 (1996) 369-374.

HALD, J.; **“Development status and future possibilities for martensitic creep resistant steels”**, in: J. Lecomte-Beckers, Q. Contrepois, T. Beck, B. Kuhn, Proc. 9th Liege Conf. Materials for Advanced Power Engineering, Liege, Belgium (2010), pp. 55-66.

HONG, S.M; PARK, J. J; PARK, E. K; KIM, K. Y; LEE, J.G; LEE, M. K; RHEE, C. K; LEE, J. K; **Fabrication of titanium carbide nano-powders by a very high speed planetary ball milling with a help of process control agents**; Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Republic of Korea; Powder Technology 274 (2015) 393–401;

HOSSEIN-ZADEH, M.; RAZAVI, M.; SAFA, M.; ABDOLLAHI, A.; MIRZAEI, O.; **Synthesis and structural evolution of vanadium carbide in nano scale during mechanical alloying**; Department of Materials Engineering, Semnan University, Semnan, Iran; Journal of King Saud University – Engineering Sciences (2016) 28, 207–212.

HUANG, S. G; LIU, R. L; LI, L.; VAN DER BIEST, O.; VLEUGELS, J.; **NbC as grain growth inhibitor and carbide in WC-CO hardmetals**; Department of Metallurgy and Materials Engineering, Katholieke Universiteit Leuven, Kasteelpark Arenberg 44, B-3001 Heverlee, Belgium International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 26 (2008) 389–395.

HU, Z. F.; **Heat-Resistant Steels, Microstructure Evolution and Life Assessment in Power Plants**; School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai; China; 2012.

ISIK, M. I.; KOSTKA, A.; YARDLEY, V. A.; PRADEEP, K.G.; DUARTE, M. J.; CHOI, P. P.; RAABE, D. and EGGELER, G.; **The nucleation of Mo-rich Laves phase particles adjacent to M₂₃C₆ micrograin boundary carbides in 12% Cr tempered martensite ferrite steels**; Acta Materialia 90 (2015) 94-104.

IVANOV, E.; SURYANARAYANA, C.; **Materials and process design through mechanochemical routes**; Journal of Materials Synthesis and Processing, v. 8, p. 235-244; 2000.

JIANG, L.; BROOKS, C.R.; LIAW, P.K.; KLARSTROM, D.L.; RAWN, C.J.; MUENCHEN, B.; **Phenomenological aspects of the high-cycle fatigue of ULTIMET® alloy**, Materials Science and Engineering A316 (2001) 66–79.

JIN G.; XU B.S.; WANG H.D.; LI Q. F., WEI S.C.; **Characterization of WC/Co coatings on metal substrates.** Mater Lett 2007; 61:2454–6.

JOHNSON J. L.; GERMAN R. M.; **Role of Solid-State Skeletal Sintering during Processing of Mo-Cu Composite;** Metallurgical and Materials Transactions A, v. 32, n.3, 2001.

JONSÉN, P.; HÄGGBLAD, H.A.; SOMMER, K. (2007) **Tensile strength and fracture energy of pressed metal powder by diametral compression test.** Powder Technology. n.176.

KAMACHI MUDALI, U.; BHUVANESWARAN, N.; SHANKAR, P.; RAJ, B.; **Corrosion Science**, 46 (2004). 2867-2892.

KANEKO, K.; MATSUMURA, S.; SADAKATA, A.; FUJITA, K.; MOON, W.-J.; OZAKI, S.; NISHIMURA, N.; TOMOKIYO, Y. **Characterization of carbides at different boundaries of 9Cr-steel;** Materials Science and Engineering A 374 (2004) 82–89.

KANNAN, R; SANKAR, V.; SANDHYA, R.; MATHEW. M. D; **“Comparative evaluation of the low cycle fatigue behaviours of P91 e P92 steels”**, Procedia Engineering, vol. 55, pp. 149-153, 2013.

KEOWN, S.F. **Fagersta Technical Bulletin on High-Speed Steel**, p.30, 1981

KING, B. A.; **Welding and post weld heat treatment of 2.25Cr-1Mo Steel**, School of Mechanical, Materials and Mechatronic Engineering – University of Wollongong, 2005.

KLEIN, L; SHEN, Y; KILLIAN, M.S; VIRTANEN, S; **Effect of B and Cr on the high temperature oxidation behaviour of novel γ/γ' - strengthened Co-base superalloy;** Corrosion Science 53 (2011) 2713–2720;

KLOTZ, U. E.; SOLENTHALER, C.; UGGOWITZER, P. J.; **Martensitic–austenitic 9–12% Cr steels - Alloy design, microstructural stability and mechanical properties;** Materials Science and Engineering A 476 (2008) 186–194

KLOTZ, U. E.; SOLENTHALER, C.; UGGOWITZER, P.; **“Martensitic-austenitic 9-12% Cr steels-Alloy design, microstructural stability and mechanical properties”**, Mater. Sci. Eng. A 476 (2008) 186-194.

KNEZEVIC, V.; BALUN, J.; SAUTHOFF, G.; INDEN, G.; SCHNEIDER, A.; **“Design of martensitic/ferritic heat-resistant steels for application at 650°C with supporting thermodynamic modeling”**, Mater. Sci. Eng. A 477 (2008) 334-343.

KUMAR, D.; SINGH, K.; **High hardness-high toughness WC-20Co nanocomposites: Effect of VC variation and sintering temperature**; Mechanical Engineering Department, Thapar University, Patiala, Punjab, India; Materials Science & Engineering A663(2016)21–28.

KURLOV, A.S.; GUSEV, A.I.; **High-energy milling of nonstoichiometric carbides: Effect of nonstoichiometry on particle size of nanopowders**; Institute of Solid State Chemistry, Ural Division of the Russian Academy of Sciences, Pervomaiskaya 91, Ekaterinburg 620990, Russia; Journal of Alloys and Compounds 582 (2014) 108–118.

LAY, G. Y; **Journal of Metals**, 1985, p. 14.

LECKIE-EWING.; P. Trans. ASM, v.44; p. 348; 1952.

LENEL, F.V. **Powder Metallurgy: Principles and Applications**, Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, 1980.

LI, B.; ZHANG, G.; JIANG, F.; REN, S.; LIU, G.; SUN, J.; **Preparation of fine-grained Mo–12Si–8.5B alloys with improved mechanical properties via a mechanical alloying process**; State Key Laboratory for Mechanical Behaviour of Materials, Xi’an Jiaotong University, Xi’an 710049, PR China; Journal of Alloys and Compounds 609 (2014) 80–85.

LIANG, J. M.; JIA, M. T.; GUO, X. Q.; ZHANG, D. L.; **Microstructural evolution and microhardness change of Al–7wt%Si–0.3wt%Mg alloy granules/powder particles during high energy ball milling**; State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, 800 Dongchuan Road, Shanghai 200240, China; Materials Science&Engineering A590 (2014) 307–313.

LIU, F.; RASHIDI, M.; JOHANSSON, L.; HALD, J.; ANDRÉN, H.O.; **A new 12% chromium steel strengthened by Z-phase precipitates.**; Scripta Materialia 113 (2016) 93-96.

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 460 (2008) 220–231;

MAILE, K.; **Evaluation of microstructural parameters in 9-12% Cr-steels**; Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Germany, International Journal of Pressure Vessels na Piping 84 (2007) 62-68

MASUYAMA, F.; **History of Power Plants and Progress in Heat Resistant Steels**; ISIJ International, Vol. 41 (2001), No. 6, pp. 612–625.

MCINTYRE DR, BURSTEIN GT, VOSSEN A. **Effect of carbon monoxide on the electrooxidation of hydrogen by tungsten carbide**. J Power Sources 2002;107: 67–7

MEETHAM, G.W., VAN DE VOORDE, M.H., **Materials for High Temperature Engineering Applications**. (2000) Springer.

MILENKOVIC, S.; SABIROV, I.; LLORCA, J.; **Effect of the cooling rate on microstructure and hardness of MAR-M247 Ni-based superalloy**; Materials Letters 73 216–219, 2012.

MIYATA, K.; IGARASHI, M.; SAWARAGI, Y.; **“Effect of trace elements on creep properties of 0.06C-2.25Cr-1.6W-0.1Mo-0.25V-0.05Nb steel”**, ISIJ Int. 39 (1999) 947-954.

MIYATA, K.; SAWARAGI, Y.; **“Effect of Mo and W on the phase stability of precipitates in low Cr heat resistant steels”**, ISIJ Int. 41 (2001) 281-289.

MODENESI, P.J.; MARQUES, P.V.; SANTOS, D.B. **Metalurgia da Soldagem** – Aspectos Gerais. Belo Horizonte: EEUFMG, 1999. p.2.16-2.20.

MORRISSON, W.B. **Overview of microalloying in steel. Vanadium Application Technology, The Use of Vanadium in Steel**. Paper Presented at The Vanitec International Symposium. Guilin, China. 6th November 2000

ONIZAWA, T.; WAKAI, T.; ANDO, M.; AOTO, K.; **“Effect of V and Nb on precipitation behavior and mechanical properties of high Cr steels”**, Nucl. Eng. Des. 232 (2008) 408-416. pp. 148-155.

PANDEY, C.; GIRI, A.; MAHAPATRA, M. M.; **Evolution of phases in P91 steel in variour heat treatment conditions and their effect on microstructure stability and mechanical properties**, Department of Mechanical and Industrial Engineering, India Institute of Technology Roorkee, Utrakhand 247667, India, Materials Science & Engineering A 664 (2016) 58-74.;

PATEL, S.J; SMITH, G.D., **The role of Niobium in wrought superalloys**, In: *International symposium niobium 2001*, TMS, Orlando, Florida, pp. 1081–1102, 2–5

POLINI, R.; PALMIERI, E.; MARCHESELLI, G.; **Effect of carbon excess and milling conditions on the synthesis of nanostructured WC by carbothermic reduction of scheelite (CaWO₄)**; Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università di Roma “Tor Vergata”, Via della Ricerca Scientifica, 00133 Roma, Italy; *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 54 (2016) 178–185;

PRICE, P. E.; **Cold Isostatic Pressing**; ASM Handbook, Powder Metals Technologies and applications; vol. 7; 1998.

QUADAKKERS, W.J.; ENNIS, P.J.; ZUREK, J.; MICHALIK, M.; **Steam oxidation of ferritic steels – laboratory test kinetic data**; *Materials at High Temperature*, (2005), 22, 47-60.

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

RIEDEL, R.; CHEN, I.; **Ceramics Science and Technology: Synthesis and processing**. Weinheim: WILEY-VCH; Vol. 3; 2012.

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

SCHMIDT, D.; GALETZ, M.C.; SCHÜTZE, M.; **Ferritic-Martensitic Steels: Improvement of the oxidation behavior in steam environments via diffusion coatings**. *Surface and Coatings Technology* 237 (2013) 23-29.

SCHULLER, D.; BIANCHI, E. C.; AGUIAR, P. R.; **Influence of defects and different processes of manufacture on the final mechanical properties of ceramics**; *Cerâmica* 54 (2008) 435-442.

SCHWARTZKOPF, P.; KIEFFER, R.; **Refractory hard metals — borides, carbides, nitrides, and silicides**. New York: MacMillan; 1953.;

SCUSSEL H.J.; **Friction and Wear of Cemented Carbides**. ASM Handbook, vol.18, ASM International, p. 795. 1992.

SHANMUGAM S, JACOB DS, GEDANKEN A. **Solid state synthesis of tungsten carbide nanorods and nanoplatelets by a single-step pyrolysis.** J Phys Chem B 2005; 109: 19056–9.

SHARMA, D.; CHANDRA, K.; MISRA, P. S.; **Design and development of powder processed Fe–P based alloys**, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Indian Institute of Technology, Roorkee 247667, India. Materials and Design 32 (2011) 3198-3204.

SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R.; **Aços e ligas especiais**; 3ª Edição, 2011.

SILVA, M. C. da; COSTA, G. B.; SILVA, F. N. da; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L. de; **Moagem de alta energia de alumina sintetizada por reação de combustão utilizando moinho atritor de eixo vertical: influência da velocidade de rotação**; 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 09 a 13 de Novembro de 2014, Cuiabá, MT, Brasil.

SIM, G. M.; AHN, J.; C.; HONG, S. C.; LEE, K. J.; LEE, K. S.; **Effect of Nb precipitate coarsening on the high temperature strength in Nb containing ferritic stainless steels.** Materials Science and Engineering A, vol. 396^a, pp. 159-165, 2005.

SIMS, C.T.; HAGEL, W.C.; **The Superalloys**, John Wiley & Sons, New York, 1972.

SLAMA, C.; ABDELLAOUI, M. **Structural Characterization of the Aged Inconel 718**, Journal of alloys and compounds, v. 306,p. 277 – 284, 2000.

STAIN, F.; PALM, M.; SAUTHOFF, G.; **Structure and stability of Laves Phase**, Part I, Critical assessment of factors controlling Laves Phase stability, Intermetallics, vol. 12, pp 713-720, 2004.

SUGIURA, R.; A. TOSHIMITSU, Y. JR.; TAKAMORI, S.; TABUCHI, M.; FUJI, A.; YODA, M.; KOBAYASHI, K. AND YOKOBORI, T.; **Effects of Alloying Additions and Material Microstructure on the Accuracy of the Predictive Law of Creep Crack Growth for W-Strengthened 9–12%Cr Ferritic Heat-Resistant Steel**; Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan; Materials Transactions, Vol. 48, No. 11 (2007) pp. 2928 to 2936.

SURYANARAYANA, C.; **Mechanical alloying and milling**, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, Golden, CO 80401-1887, USA, *Progress in Materials Science* 46 (2001) 1-184.

TANEIKE, M.; ABE, F.; SAWADA, K.; “**Creep-strengthening of steel at high temperatures using nano-sized carbonitride dispersions**”, *Nature* 424 (2003) 294-296.

TANG, X.; WANG, B.; HUO, Y.; MA, W.; ZHOU, JI, H.; FU, X.; **Unified modeling of flow behavior and microstructure evolution in hot forming of a Ni-based superalloy**; *Materials Science & Engineering A* 662 (2016) 54–64.

TARASOV, L. P.; **Met. Progress**; v. 54; p. 846, 1948.

TCHIZHIK, T. A., T. A. Tchizhik, A. A. Tchizhik, “**Optimization of the heat treatment for steam and gas turbine parts manufactured from 9-12% Cr steels**”, *J. Mater. Process. Tech.* 77 (1998) 226-232.

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

TORRES, C. S.; KNEWITZ, F. L.; LUNA, W. H. D.; ROCHA, A. S.; SCHAEFFER, L.; **Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do composto Mo-30%Cu**. *Estudos Tecnológicos - Vol. 5, n° 2*:121-129 (mai/ago. 2009); doi: 10.4013/ete.2009.52.01

TRAPP, J.; KIEBACK, B.; **Solid-state reactions during high-energy milling of mixed powders**, Fraunhofer Institute for Manufacturing and Advanced Materials, Department of Powder Metallurgy and Composite Materials, D-01277 Dresden, Germany. *Acta Materialia* 61 (2013) 310–320.

TSAI, Y. L.; WANG, S. F.; BOR, H. Y.; HSU, Y. F.; **Effects of Zr Addition on the Microstructure and Mechanical Behavior of a Fine-Grained Nickel-Based Superalloy at Elevated Temperatures**, *Materials Science & Engineering A*, Taiwan, 2014.

TSCHIPTSCHIN, A.P.; GARZON, C.M.; LOPEZ, D.M.; **Tribology International**. 180 Years of Scratch Testing, 39 (2006).167-174.

VAJPAI, S. K, DUBE, R.K, SHARMA, M.. **Studies on the mechanism of the structural evolution in Cu-Al-Ni elemental powder mixture during high energy ball milling.** Springer Science. Uttar Pradesh, p. 4334-4341. 10 jun. 2009.

VIGNERON, G.; VANDERSCHAEGHE, A. AND LECOQ, J. “**A metallurgical contribution to the industrial-development of 12% chromium martensitic steels for pressure-vessels**”, Int. J. Press. Vessels Pip. 32 (1988) 389-413.

VON HAGEN, I.; BENDICK, W. “**Creep resistant ferritic steels for power plants**”, International Symposium on Niobium, 2001.

WANG SJ, CHEN CH, CHANG SC, UANG KM, JUAN CP, CHENG HC. **Growth and characterization of tungsten carbide nanowires by thermal annealing of sputter-deposited WCx films.** Appl Phys Lett 2004; 85:2358–60;

WARKE, V. S.; SISSON JR, R. D.; MAKHLOUF, M. M., **The effect of porosity on the austenite to ferrite transformation in powder metallurgy steels**, Department of Mechanical Engineering, Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA 01609, USA. Materials Science and Engineering A 528 (2011) 3533–3538.

WEI, C. N.; BOR, H. Y.; CHANG, L.; **The effects of carbon content on the microstructure and elevated temperature tensile strength of a nickel-base superalloy**; Materials Science and Engineering A 527 (2010) 3741–3747.

WEN-BIN, F.; XUE-WEN, L.; HONG-FEI, S.; YONG-FENG, D.; **Characterization of Ti-50%Al composite powder synthesized by high energy ball milling**, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21(2011) s-333-s337.

WONG-ÁNGEL, W. D.; TÉLLEZ-JURADO, L.; CHÁVEZ-ALCALÁ, J. F.; ELIZABETH CHAVIRA-MARTÍNEZ, E.; VERDUZCO-CEDENO, V. F.;**Effect of copper on the mechanical properties of alloys formed by powder metallurgy**, Instituto Politécnico Nacional-ESIQIE, Depto. Ing. Metalurgia y Materiales, Zacatenco, A.P. 07738, México D.F., Mexico. Materials and Design 58 (2014) 12-18.

WU, L.; WANG, Y.; YAN, Z.; ZHANG, J.; XIAO, F.; LIAO, B.; **The phase stability and mechanical properties of Nb–C system: Using first-principles calculations and nano-**

indentation; Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, College of Material Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China; Journal of Alloys and Compounds 561 (2013) 220–227.

XIAO DAI-HONG; HE YUE-HUI; LUO WEI-HONG; SONG MIN; **Effect of VC and NbC additions on microstructure and properties of ultrafine WC-10Co cemented carbides**; State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China; Trans. Nonferrous Met. Soc China 19(2009) 1520-1525.

XIAO, TC.; WANG, HT.; YORK, APE.; WILLIAMS, CV.; GREEN, MLH.; **Preparation of nickel–tungsten bimetallic carbide catalysts**. J Catal 2002; 209:318–30.

XU, Y.; ZHANG, X.; TIAN, Y.; CHEN, C.; NAN, Y.; HE, H.; WANG, M.; **Study on the nucleation and growth of M₂₃C₆ carbides in a 10% Cr martensite ferritic steel after long-term aging**; State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, College of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, PR China; Materials Characterization 111 (2016) 122–127.

YADAV, T. P.; YADAV, R. M.; SINGH, D. P.; **Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites**; Department of Physics, The University of Liverpool, Liverpool, L69 3BX, UK; Nanoscience and Nanotechnology 2012, 2(3): 22-48.

YAN, H.Y; VORONTSOV, V.A; DYE, D; *Effect of alloying on the oxidation behaviour of Co–Al–W superalloys*; Corrosion Science 83 (2014) 382–395;

YAN, W.; WANG, W.; SHAN, Y.; KE, S.; WEI SHA, Y.; **“9-12Cr Heat-Resistant Steels”**; Springer, 218 páginas, pp. 177-179, 2015.

YI-LUNG TSAI, SEA-FUEWANG, HUI-YUNBOR, YUNG-FUHSU; *Effects of alloy elements on microstructure and creep properties of fine-grained nickel-based superalloys at moderate temperature*; Materials Science & Engineering A 571 (2013) 155–160;

ZHANG, B.; LI, Z.Q.; **Synthesis of vanadium carbide by mechanical alloying**; Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, No. 38 Zhe Da Road, Hangzhou 310027, P.R. China; Journal of Alloys and Compounds 392 (2005) 183–186.

ZHANG, J.; BAI, Y.; DONG, H.; WU, Q.; YE, X.; ***Influence of ball size distribution on grinding effect in horizontal planetary ball mill***, College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Ximofan Road 5, Gulou District, Nanjing 210009, China. *Advanced Powder Technology* 25 (2014) 983-990.

ZHAO, Q.; SHAO, Z.; LIU, C.; JIANG, M.; LI, X.; ZEVENHOVEN, R.; SAXEN, H.; **Preparation of Cu–Cr alloy powder by mechanical alloying**, Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Ores (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China. *Journal of Alloys and Compounds* 607 (2014) 118–124.

ZHAO, X.; DANG, Y.; YIN, H.; LU, J.; YUAN, Y.; YANG, Z.; YAN, J.; GU, Y.; **Effect of heat treatment on the microstructure of a Ni–Fe based superalloy for advanced ultra-supercritical power plant applications**; *Progress in Natural Science: Materials International* 26 (2016) 204–209.