

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

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA BRONZE DE ALUMÍNIO
OBTIDA VIA METALURGIA DO PÓ UTILIZANDO MOAGEM DE ALTA
ENERGIA

Alexandre Nogueira Ottoboni Dias

Itajubá, 02 de abril de 2018.

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

Alexandre Nogueira Ottoboni Dias

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA BRONZE DE ALUMÍNIO
OBTIDA VIA METALURGIA DO PÓ UTILIZANDO MOAGEM DE ALTA
ENERGIA

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

Área de concentração: Materiais Metálicos

Orientador: Prof. Dr. Gilbert Silva.

Coorientadora: Profa. Dra. Mírian de Lourdes Noronha Motta Melo.

Itajubá, 02 de abril de 2018.

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

Alexandre Nogueira Ottoboni Dias

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA BRONZE DE ALUMÍNIO
OBTIDA VIA METALURGIA DO PÓ UTILIZANDO MOAGEM DE ALTA
ENERGIA

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Fernando Vernilli Junior

Prof. Dr. Marcelino Pereira do Nascimento

Prof. Dr. Gilbert Silva

Profa. Dra. Mírian de Lourdes Noronha Motta Melo

Prof. Dr. Geovani Rodrigues

Prof. Dr. Antônio Augusto Araújo Pinto da Silva

Itajubá, 02 de abril de 2018.

DEDICATÓRIA

A Deus, pela saúde, força, fé e perseverança nesta longa caminhada.

À minha esposa, meu amor, Thaíssa, que sempre está lá por mim, meu porto seguro; ao meu filho Fernandinho, minha vida e razão, que tanto amo! Obrigado pelo amor e carinho, apoio e paciência, além de incentivo incondicional em todos os momentos.

Aos meus pais Antônio Carlos e Sônia, pelo exemplo, amizade, pelas palavras e incentivo.

Aos meus irmãos, Marina e Rafael pelo companheirismo, amizade e os bons momentos.

Por fim, a todos que acreditaram e nunca duvidaram dessa conquista!

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e amigo de todos os momentos, Prof. Dr. Gilbert Silva, por ser parte da minha formação técnica e pessoal nesses anos de doutorado com sua competência profissional, sabedoria, paciência e amizade para realizar este trabalho.

À minha co-orientadora, Profa. Dra. Mírian de Lourdes Noronha Motta Melo pela amizade, apoio e encorajamento desde o mestrado até o doutorado.

Ao Prof. Dr. Geovani Rodrigues, pela amizade, competência e apoio sempre que preciso.

Aos mais amigos que técnicos do LMM, laboratório de metalurgia e materiais da UNIFEI, pela ajuda na fase experimental.

Aos amigos doutorandos, obrigado pelos excelentes momentos que vivemos nesta caminhada, com as muitas boas risadas, os papos, os cafés e os memoráveis churrascos!

À CAPES pela custeio da bolsa de doutorado.

À UNIFEI, a melhor universidade desse país!

*“É melhor tentar e falhar,
que preocupar-se e ver a vida passar.
É melhor tentar, ainda que em vão,
que sentar-se fazendo nada até o final.
Eu prefiro na chuva caminhar,
que em dias tristes em casa me esconder.
Prefiro ser feliz, embora louco,
que em conformidade viver.”*

Marthin Lüther King

RESUMO

DIAS, A.N.O. (2018), *Produção e Caracterização da Liga Bronze de Alumínio obtida via Metalurgia do Pó utilizando Moagem de Alta Energia*, Itajubá, 160 p. *Tese de Doutorado (Materiais para Engenharia)* – Instituto de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá.

Os bronzes de alumínio são parte de uma classe de ligas de cobre que possuem excelentes propriedades mecânicas, a resistência à corrosão e ao desgaste, sendo utilizados na fabricação de buchas, válvulas, hélices e outras componentes da indústria aeroespacial e naval. No estado bruto de fusão, o material possui um ciclo de vida que começa na manufatura, com a usinagem para a produção de peças, e termina com a exclusão dos resíduos que, sob a forma de cavaco, são refundidos ou até descartados, prejudicando o meio ambiente. Assim, a possibilidade de reuso do material pela rota da metalurgia do pó (MP) é eficaz e propõe alto aproveitamento da matéria prima rejeitada com baixo impacto ambiental, boa tolerância dimensional e bom acabamento superficial, baixa energia de transformação, além de propriedades mecânicas vantajosas. Atualmente, há muito ainda a se explorar sobre processos de produção para este tipo de liga a partir de rejeitos de usinagem com o uso de técnicas como a moagem de alta energia (MAE). Portanto, esse trabalho tem como objetivo de analisar um material compósito, metal-cerâmico, produzido a partir de cavacos da liga bronze de alumínio, para que se avaliem suas propriedades para realizar comparações com o material no estado bruto de fusão. Para tal, foi produzido o pó da liga por MAE com tamanho de partículas reduzido através da adição de carbetos de vanádio (VC) e nióbio (NbC) que, em seguida, foi sinterizado de modo a se obter a melhor densificação e menor porosidade possível. Para tal, fez-se a otimização dos parâmetros dos processos de moagem e sinterização via metodologia *Design of Experiments* (DOE) com auxílio do *software Minitab*. Foram realizadas caracterizações via análise de tamanho de partículas, espectrometria de análise química, também microestruturais com a metalografia qualitativa, via microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-x (DRX), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), além de caracterizações mecânicas por meio de ensaios de dureza e compressão. Por fim, foram determinadas as densidades e porosidades teórica e aparente, para as condições propostas, tanto do material como recebido (CR), quanto dos pós, dos materiais sinterizados e daqueles tratados por têmpera seguida de revenimento (TQ-30). Os resultados confirmam a eficiência da MAE com a adição de VC e otimização do tempo de moagem na transformação de cavacos em partículas micro e nanométricas. A temperatura de sinterização se mostrou mais influente na densificação dos materiais sinterizado, com 5,7 g/cm³, e tratado, com 5,83 g/cm³, além de apresentar porosidades entre 20 e 30 %. Já o tratamento TQ-30 no material sinterizado promoveu o aumento da densidade e diminuição da porosidade. Também elevou a dureza até 87 *Rockwell B* (85 % da dureza do CR) e a resistência a compressão até quase 450 MPa (40 % da resistência do CR). Portanto, a aplicação da rota da MP com a MAE firma-se como alternativa para a obtenção de um material sinterizado de alta qualidade e propriedades mecânicas superiores.

Palavras-chave: bronze de alumínio; metalurgia do pó; moagem de alta energia; sinterização, planejamento de experimentos.

ABSTRACT

DIAS, A.N.O. (2018), *Production and Characterization of Aluminum Bronze Alloy obtained by Powder Metallurgy using High Energy Mechanical Milling Process*, Itajubá, 160 p. *Doctoral Thesis (Materials Engineering)* – Institute of Physics and Chemistry, Federal University of Itajubá.

Aluminum bronzes are part of a class of copper alloys that have excellent mechanical properties, resistance to corrosion and wear, and are used in the manufacture of bushings, valves, propellers and other components of the aerospace and naval industry. In the as-cast state, the material has a life cycle that begins in the manufacture, with the machining for the production of parts, and finishes in the discarding of the residues that, in the form of chips, are remelted or even discarded, burdening the environment. Thus, the possibility of reuse of the material by the powder metallurgy route (PM) is effective and proposes high utilization of the rejected material with low environmental impact, good dimensional tolerance, good surface finishing, low processing energy, and good better mechanical properties. Currently, there is still a lot to be explored about production processes for this type of alloy from machining scraps with the use of techniques such as high energy milling (HEM). Therefore, this work aims to analyze a metal ceramic composite material, produced from aluminum bronze alloy chips, in order to evaluate its properties with the material in the as-cast state. For this, the alloy powder was produced by HEM with reduced particle size through the addition of VC and NbC, which was then sintered in order to obtain better densification and lower possible porosity. For that, the optimization of the milling and sintering parameters processes was done using the Design of Experiments (DOE) methodology with aid of Minitab software. Characterizations were performed through particle size analysis, chemical analysis spectroscopy, qualitative metallography, optical (OM) and scanning electron (SEM) microscopy, x-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS), in addition to mechanical characterization by hardness and compressive tests and determination of the theoretical and apparent densities and porosities, for all proposed conditions, material in as received state, sintered materials and submitted to quench and temper treatment (TQ-30). The results confirm the efficiency of the HEM with the VC addition and optimization of the milling time in the chips transformation in a micro and nanometric particles. The sintering temperature was more influential in the densification of the sintered material with 5.7 g/cm³, and treated with 5.83 g/cm³, with porosities between 20 and 30%. The application of TQ-30 treatment in sintered materials provided increase density, low porosity and increase hardness, with 87 *Rockwell B* (85% of the as received state hardness), and compressive strength, with almost 450 MPa (40% of the as received state strength). Therefore, the application of the PM route to the HEM is an alternative to obtain a high quality sintered material with superior mechanical properties.

Keywords: aluminum bronze; powder metallurgy; high energy mechanical milling; sintering, design of experiments.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Aplicações do bronze de alumínio: carcaça de bombas marinhas (a); tubulações de óleo e gás (b); anéis, buchas e rolamentos para trens de pouso (c); propulsores navais (d).	16
Figura 2. Cobre e suas ligas.	20
Figura 3. Rotor marítimo de bronze de alumínio C95800.	23
Figura 4. Diagrama de fases Cu-Al	28
Figura 5. Diagrama CuAlFeNi com 5% Fe e 5% Ni	29
Figura 6. Representação esquemática das fases κ presentes na liga bronze de alumínio fundido.	30
Figura 7. Sequência de transformações de fase no resfriamento da liga Cu-9AL-5Ni-4Fe.	31
Figura 8. Microscopia eletrônica de varredura (ERE) da microestrutura de uma liga fundida de bronze de alumínio.	32
Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura (ERE) da microestrutura de uma liga fundida de bronze de alumínio.	32
Figura 10. Mecanismo de colisão entre esfera e pó na MAE.	38
Figura 11. Morfologia das partículas dos pós obtidos por MAE.	39
Figura 12. Variação do tamanho de partícula em função do tempo de moagem para uma liga de tântalo – níquel.	40
Figura 13. Moinho tipo planetário (a) e o mecanismo de movimento das esferas e material no interior do jarro (b).	41
Figura 14. Formação de novas partículas na MAE.	44
Figura 15. MEV do sistema de mistura dúctil-dúctil Ag – Cu.	45
Figura 16. Evolução microestrutural dúctil-frágil na MAE.	45
Figura 17. Esquema da compactação uniaxial de pós metálicos.	47
Figura 18. Mecanismo de sinterização.	48
Figura 19. MEV de partículas de níquel sinterizadas.	49
Figura 20. Possíveis fluxos difusionais no processo de sinterização.	50
Figura 21. Difusão de partículas na direção “x” através do elemento de volume.	51
Figura 22. Etapas do planejamento de experimentos.	55
Figura 23. Efeito principal A em relação à resposta y_i .	57
Figura 24 (a,b). Efeitos de interação entre os fatores A e B.	58
Figura 25. Gráfico de probabilidade normal para ajuste de distribuição	58
Figura 26. Gráfico de Pareto para efeitos relevantes.	58
Figura 27. Fluxograma esquemático da rota de desenvolvimento do projeto.	59
Figura 28. Amostras de bronze de alumínio no estado CR.	62
Figura 29. Cavacos da liga de bronze de alumínio (a,b).	62
Figura 30. Evolução da temperatura durante o processo de sinterização.	65
Figura 31. Esquema da análise de imagem da porosidade via MO.	72
Figura 32. Micrografia (MO) do material CR com tratamento térmico TQ-30. Ataque químico cloreto férrico (5s). Aumento de 200X (a) e 500X (b).	74
Figura 33. Micrografia (MEV/ES) do material CR com tratamento térmico TQ-30. Ataque	74

químico com cloreto férrico (5s) e aumento de 2000X (a) e 5000X (b).	
Figura 34. Micrografia (MEV/ES) da liga bronze alumínio no estado CR atacada quimicamente (cloreto férrico) por 5s: ampliação de 10000X (a) e 20000X (b).	75
Figura 35. Micrografia (MO) do cavaco de bronze alumínio com TT TQ-30. Aumento de 500X (a) e 1000X (b).	75
Figura 36. Análise via energia dispersiva de raios-x (EDS) da amostra CR de bronze alumínio.	76
Figura 37. Ensaio de compressão de amostras do bronze alumínio no estado como recebido (CR).	77
Figura 38. MEV dos carbeto de nióbio (a) e vanádio (b).	78
Figura 39. MAE sem a adição de carbeto (a) em contraste com sua adição (b).	79
Figura 40. Soldagem a frio na liga acrescida de carbeto sem uso de ACP.	79
Figura 41. Distribuição acumulativa de tamanho de partículas completa (a) e ampliado (b).	82
Figura 42. Redução de tamanho de partículas em função do tempo de moagem.	83
Figura 43. Micrografia (MO) do bronze de alumínio com NbC, 500X (a) e 1000X (b), com 50 horas de moagem.	84
Figura 44. Micrografia (MEV/ES) dos pós com NbC e 50 h. de moagem com 200X (a), 6300X (b) e a distribuição de tamanho de partículas (c).	85
Figura 45. Micrografia (MEV/ES) dos pós com NbC e 100 h. de moagem com 200X (a), 5000X (b) e a distribuição de tamanho de partículas (c).	86
Figura 46. Micrografia (MEV/ES) dos pós com VC e 50 h. de moagem com 2000X (a), 5000X (b) e a distribuição de tamanho de partículas (c).	87
Figura 47. Micrografia (MEV/SE) do bronze alumínio com NbC e 50 horas de moagem com 1000X (a) e modo mapeamento de elementos químicos (b).	88
Figura 48. Análise via energia dispersiva de raios-x (EDS).	88
Figura 49. Micrografia (MEV/SE) do bronze de alumínio com VC e 50 horas de moagem com 1000X (a) e modo mapeamento de elementos químicos (b).	89
Figura 50. Análise via energia dispersiva de raios-x (EDS).	89
Figura 51. Difratoograma de raios X do bronze de alumínio CR e sob moagem com NbC e VC.	90
Figura 52. Micrografia (MO) do bronze de alumínio com adição de NbC e 100h de moagem (a) e VC (b) com 50h de moagem, com aumento de 100X.	93
Figura 53. Diagrama de Pareto dos parâmetros padronizados.	99
Figura 54. Gráfico de probabilidade normal dos parâmetros padronizados.	99
Figura 55. Gráfico linear dos efeitos principais.	100
Figura 56. Gráfico das interações dos parâmetros.	101
Figura 57. Análise dos resíduos para a resposta “fração volumétrica”.	101
Figura 58. Micrografia (MEV/ES) dos pós de bronze alumínio com VC. Experimento 1: 500X (a), 5000X (b) e a distribuição de tamanho de partículas (c).	103
Figura 59. Micrografia (MEV/ES) dos pós de bronze alumínio com VC. Experimento 8: 5000X (a), 30000X (b) e a distribuição de tamanho de partículas (c).	104
Figura 60. Micrografia (MEV/ES) dos pós de bronze alumínio com VC. Experimento CP:	105

500X (a), 5000X (b) e a distribuição de tamanho de partículas (c).	
Figura 61. Difratoograma de raios X relativo à MAE das amostras do planejamento de experimentos.	106
Figura 62. Difratoograma de raios X relativo ao DOE da MAE em maior resolução.	106
Figura 63. Diagrama de Pareto dos parâmetros padronizados.	111
Figura 64. Gráfico de probabilidade normal dos parâmetros padronizados.	111
Figura 65. Gráfico linear dos efeitos principais.	112
Figura 66. Gráfico das interações dos parâmetros.	112
Figura 67. Análise dos resíduos para a resposta “densidade aparente”.	113
Figura 68. Micrografias (MO) das amostras de bronze alumínio sinterizadas relativas aos experimentos 1 (a,b), 8 (c,d) e do CP (e,f).	114
Figura 69. Micrografias (MEV/ES) do bronze alumínio sinterizada relativa ao experimento 8: 1000X (a) e ampliado em 10000X (b).	115
Figura 70. Micrografia (MEV/ERE) do bronze de alumínio sinterizado com VC: aumento de 30000X (a), modo mapeamento de elementos químicos (b).	116
Figura 71. Análise via energia dispersiva de raios-x (EDS) da amostra de bronze alumínio sinterizada.	116
Figura 72. Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas relativas ao projeto de experimento.	117
Figura 73. Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas ampliado.	117
Figura 74. Micrografias (MO) do bronze alumínio sinterizado e tratado com TQ-30 em 200X (a) e 500X (b).	118
Figura 75. Micrografias (MEV/ERE) do bronze alumínio sinterizado e tratado (TQ-30): 1000X (a) e 20000X (b).	119
Figura 76. Micrografia (MEV/ERE) do bronze de alumínio sinterizado com VC: aumento de 3000X (a), modo mapeamento de elementos químicos (b).	120
Figura 77. Micrografia (MEV/ERE) do bronze de alumínio sinterizado com VC: mapeamento com modo Line Scan em 3000X (a) e detecção de fases (b).	120
Figura 78. Comparação dos ensaios de dureza do bronze de alumínio no estado CR e das amostras sinterizadas e tratadas (TQ-30).	121
Figura 79. Ensaio de compressão de amostras do bronze alumínio sinterizado.	122
Figura 80. Ensaio de compressão de amostras do bronze alumínio sinterizado e tratado (TQ-30).	123
Figura 81. Comparação de densidades das diferentes condições do bronze de alumínio: CR, a verde e sinterizado.	124
Figura 82. Micrografias (MO) das amostras de bronze de alumínio sinterizadas dos experimentos: 1 (a), 8 (b) e CP (c), com aumento de 100X.	126
Figura 83. Porosidades aparente e por imageamento das amostras de bronze de alumínio sinterizadas.	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Designações UNS de Ligas de Cobre.	22
Tabela 2. Propriedades mecânicas do bronze de alumínio comercial.	26
Tabela 3. Estruturas cristalinas das fases sólidas presentes no bronze de alumínio	29
Tabela 4. Estrutura cristalina e composição química dos compostos intermetálicos κ.	30
Tabela 5. Comparativo da energia consumida na fabricação e índice de rejeitos da metalurgia do pó frente outros processos.	34
Tabela 6. Planejamento experimental 2 ³ .	56
Tabela 7. Parâmetros e massas dos materiais aplicados na MAE com NbC.	63
Tabela 8. Parâmetros e massas dos materiais aplicados na MAE com VC.	64
Tabela 9. Amostras compactadas para sinterização.	65
Tabela 10. Parâmetros e níveis usados na moagem do cavaco de bronze de alumínio.	66
Tabela 11. Parâmetros e composições de materiais aplicados na MAE.	67
Tabela 12. Parâmetros e níveis dos processos de compactação e sinterização.	68
Tabela 13. Parâmetros e composições de materiais aplicados na sinterização.	69
Tabela 14. Análise química da liga bronze de alumínio (% em massa).	73
Tabela 15. Composição química da liga Bronze de Alumínio UNS C63020 (% em massa).	73
Tabela 16. Distribuição acumulativa “D” para os pós da liga bronze de alumínio com NbC.	80
Tabela 17. Valores de distribuição acumulativa para 50 horas de moagem com VC.	81
Tabela 18. Comparação entre densidades a verde e sinterizadas.	91
Tabela 19. Fração volumétrica de porosidade do bronze de alumínio sinterizado.	92
Tabela 20. Porosidade média obtida via análise de imagem.	92
Tabela 21. Parâmetros e valores relativos à distribuição acumulativa e média das amostras submetidas ao planejamento de experimentos DOE.	96
Tabela 22. Efeitos Estimados e coeficientes para a resposta “tamanho de partícula”.	97
Tabela 23. Análise de Variância para a resposta “tamanho de partícula”.	98
Tabela 24. Parâmetros e resultados de densidade aparente das amostras sinterizadas relativos ao DOE.	108
Tabela 25. Efeitos Estimados e coeficientes para a resposta “densidade”.	109
Tabela 26. Análise de Variância para a resposta “densidade aparente”.	110
Tabela 27. Comparação entre densidades a verde e sinterizada.	124
Tabela 28. Fração volumétrica de porosidade do bronze de alumínio sinterizado.	125
Tabela 29. Porosidade média obtida via análise de imagem.	125
Tabela 30. Densidade aparente amostras sinterizadas e tratadas (TQ-30).	128
Tabela 31. Porosidade aparente amostras sinterizadas e tratadas (TQ-30).	128

LISTA DE SIGLAS

ABNT NBR – Associação brasileira de normas técnicas;
ACP – Agente controlador de processo;
ANOVA – Análise de variância;
ASM – American society for metals (sociedade americana para metais);
CCC – Cúbica de corpo centrado;
CFC – Cúbica de face centrada;
CR – Material como recebido;
CP – Center point (ponto central);
D10; D50; D90 – Distribuição acumulativa de 10, 50 e 90 %;
DOE – Design of experiments (planejamento de experimentos);
DRX – Difração de raios x;
MO – Microscópio óptico;
MEV – Microscópio eletrônico de varredura
EDS – Energia dispersiva de raios x;
ERE – Modo elétron retroespalhado;
ES – Modo elétron secundário;
IACS – International annealed copper standard;
ICSD – Inorganic crystal structure database (base de dados de materiais inorgânicos);
MAE – Moagem de alta energia;
MM – Moagem mecânica;
MP – Metalurgia do Pó;
UNS – Unified numbering system;
ODS – Oxide dispersion strengthening (reforço de dispersão de óxido);
SFS/ SFL – Sinterização de fase sólida/ líquida;
SM – Síntese mecânica;
TT TQ-30 – Tratamento térmico de têmpera seguida de revenimento;
UNS – Unified numbering system (sistema de numeração para a composição do material);

LISTA DE SÍMBOLOS

CoK_α – radiação monocromática via cobalto;
 CuK_α – radiação monocromática via cobre;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 O cobre e suas ligas	19
3.2 Ligas de Bronze	21
3.3 A Liga Bronze de Alumínio	22
3.3.1 Transformações de Fase nas Ligas de Bronze-Alumínio	27
3.4 Metalurgia do Pó	33
3.4.1 Processos de obtenção de pós metálicos	35
3.4.1.1 Eletrodeposição	36
3.4.1.2 Redução de Óxidos	36
3.4.1.3 Atomização	37
3.4.1.4 Moagem de Alta Energia	38
3.4.1.4.1 Variáveis do processo de MAE	40
3.4.1.4.2 Sistemas de mistura	43
3.4.2 Compactação dos pós	46
3.4.3 Sinterização	47
3.4.3.1 Sinterização de fase sólida	48
3.4.3.2 Difusão	49
3.4.3.2.1 Lei de Fick	50
3.4.4 Adição de materiais cerâmicos	52
3.4.4.1 Carbetos de Nióbio (NbC)	53
3.4.4.2 Carbetos de Vanádio (VC)	53
3.5 Planejamento de Experimentos – DOE	54
3.5.1 Planejamento Fatorial Completo 2 ⁿ	55
4 MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1 Materiais	60
4.2 Métodos	60
4.2.1 Bronze de Alumínio no Estado Como Recebido (CR).	61
4.2.2 Processo de Usinagem.	62
4.2.3 MAE da Liga Bronze de Alumínio com Adição de Carbetos.	63
4.2.4 Compactação e Sinterização dos Pós com Adição de Carbetos.	64
4.2.5 Planejamento Experimental (DOE) da MAE do Bronze de Alumínio com VC.	65
4.2.6 Planejamento Experimental (DOE) da Compactação e Sinterização do Bronze de Alumínio com VC.	67

4.2.6.1 Tratamento Térmico: Têmpera seguida de Revenimento	69
4.2.7 Caracterização Microestrutural: Pós e Material Sinterizado	70
4.2.8 Caracterização Mecânica: Material Sinterizado	71
4.2.9 Determinação da Densidade e Porosidade	71
5 RESULTADOS & DISCUSSÃO	73
5.1 Caracterização da Liga Bronze de Alumínio no estado CR e Carbetos.	73
5.1.1 Análise de Composição Química.	73
5.1.2 Caracterização Microestrutural	73
5.1.3 Ensaio de Compressão das Amostras no Estado CR.	76
5.1.4 Determinação da Densidade Aparente.	77
5.1.5 Caraterização dos Carbetos.	77
5.2 Comparação entre os Processos de MAE e Sinterização das Amostras com Adição de NbC e VC.	78
5.2.1 Aspectos Gerais da MAE dos Cavacos de Bronze de Alumínio.	78
5.2.2 Análise do Tamanho de Partículas dos Pós com Adição de Carbetos.	80
5.2.3 Caracterização Microestrutural dos Pós.	83
5.2.4 Sinterização do Bronze de Alumínio com Adição de Carbetos.	91
5.3 Planejamento experimental (DOE) do Bronze de Alumínio com Adição de VC.	93
5.3.1 Método Fatorial Completo Aplicado à MAE.	94
5.3.1.1 Análise dos Resultados.	96
5.3.1.2 Caracterização dos Pós da MAE relacionados ao DOE.	102
5.3.2 Método Fatorial Completo Aplicado à Compactação e Sinterização.	107
5.3.2.1 Análise dos Resultados	109
5.3.2.2 Caracterização das Amostras Sinterizadas relativos ao DOE.	113
5.3.2.3 Ensaio de Dureza das Amostras Sinterizadas	121
5.3.2.4 Ensaio de Compressão das Amostras Sinterizadas.	122
5.3.2.5 Determinação da Densidade Aparente das Amostras Sinterizadas.	123
6 CONCLUSÕES	129
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	130
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
9 ANEXOS	139
10 TRABALHOS PUBLICADOS	142

1 INTRODUÇÃO

O bronze de alumínio faz parte da família de ligas à base de cobre que oferecem uma excelente combinação de propriedades físicas, químicas e mecânicas, como a alta resistência atribuída à presença do alumínio como elemento de liga e a estabilidade contra corrosão em diversos meios devido ao seu óxido superficial passivador, sendo amplamente apreciada em diversos ramos da engenharia, conforme visto na Figura 1. Por estes e outros motivos, torna-se um material de imenso interesse em pesquisas para setores que agregarem alta tecnologia como o aeronáutico e naval. Estas áreas têm como foco, frente à alta competitividade, alcançar sempre o maior rendimento com mínimo custo, fato que se reflete também na busca por materiais cada vez mais resistentes, leves e de elevado custo-benefício.

A escolha de um determinado tipo de bronze leva em conta propriedades específicas para determinada aplicação exigida e, apesar do seu alto custo, seu uso se justifica por fazer parte de uma classe de materiais destinados a aplicações nobres. Por sua extensa variedade de composições, inclusive com adição de elementos de liga como o ferro, níquel, manganês e o silício, pode ser destinado a aplicações industriais onde há a necessidade de projetos estruturais sujeitos a elevadas tensões ou expostos a ambientes corrosivos.

Figura 1. Aplicações do bronze de alumínio: carcaça de bombas marinhas (a); tubulações de óleo e gás (b); anéis, buchas e rolamentos para trens de pouso (c); propulsores navais (d).



Fonte: Copper Development Association Inc. (2016).

Apesar das muitas vantagens, como em tantas outras ligas complexas, é necessária uma reflexão sobre importantes questões relacionadas à viabilidade dos processos de produção, no que diz respeito ao consumo de energia e ao destino final dos resíduos pós-produção. Quando se leva em consideração o elevado custo do descarte para a indústria, já que boa parte da liga trabalhada na usinagem se transforma em cavacos, sem citar possíveis prejuízos ambientais.

Segundo Padilha (2000), a fabricação e o custo da produção de alguns metais, estão diretamente relacionados à energia gasta na sua produção, que corresponde de 15 a 25% de toda eficiência energética primária utilizada na economia industrializada. No entanto, ainda segundo o autor, quando metais são produzidos a partir da reciclagem de rejeitos, pode-se empregar apenas 15% da energia necessária para se produzir a mesma quantidade de material.

Outro fator importante a respeito de processos metalúrgicos convencionais é que não mais do que 54% dos resíduos de uma liga trabalhada são recuperados, e, neste contexto, a fabricação de pós metálicos através da reciclagem do cavaco por outros processos como a metalurgia do pó com a moagem mecânica tornam-se técnicas vantajosas, recuperando até 95% dos cavacos do metal usinado (Gronostajski; Chmura; Gronostajski, 2006).

Neste viés, uma nova indústria tem crescido em torno da reciclagem de resíduos metálicos, evitando o desperdício, por meio de métodos de reciclagem mais eficazes. Tais métodos aproveitam o refugo de produção, como matéria prima valiosa, para gerir processos mais econômicos no setor metalúrgico, preservar energia e minimizar o esgotamento dos recursos naturais disponíveis (Çanakçi; Varol, 2015; Rahim; Lajis; Arifin, 2015).

A metalurgia do pó é uma importante alternativa de processo de conformação metálica e apontada como um dos principais caminhos para o futuro da metalurgia no país com aplicações em vários setores da engenharia, assim como a moagem mecânica surge como uma técnica de processamento alternativa para a obtenção de compostos intermetálicos capaz de reduzir cavacos de um material a partículas muitas vezes de tamanho nanométrico.

2 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é produzir, caracterizar e otimizar os parâmetros de produção, de um compósito a partir de cavacos da liga de bronze de alumínio, obtidos por usinagem do material no estado bruto de fusão, com adição de carbetos, pela rota da metalurgia do pó. Neste contexto, foram aplicados os processos de moagem de alta energia, compactação de pós, sinterização e tratamentos térmicos, segundo a norma TQ-30.

Outros objetivos incluem a otimização dos parâmetros relacionados aos processos MAE e sinterização, para se obter partículas com dimensões submicrométricas, a caracterização dos pós obtidos do processo de moagem de alta energia, das amostras sinterizadas e daquelas amostras sinterizadas e tratadas termicamente por meio de têmpera seguida de revenimento (TQ-30), para devidas comparações com o material no estado como recebido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O cobre e suas ligas

O cobre é um material com características únicas, sendo um dos metais mais antigos já usados pelo homem com seu primeiro uso datando de mais de dez mil anos atrás. Por aproximadamente cinco milênios o cobre foi único metal conhecido pelo homem e, desse modo, constavam aplicações na confecção de artefatos, decorações e utilitários primitivos, quando na época o cobre nativo já era conformado por meio de martelos. O cobre pode ser encontrado na crosta terrestre principalmente na forma de sulfuretos, óxidos, carbonatos ou sulfatos, porém presente em quantidades muito menores do que outros metais existentes. As minas de cobre mais importantes do mundo estão localizadas no Chile, Estados Unidos, Canadá, Rússia e Zâmbia. (Copper Development Association Inc., 2016).

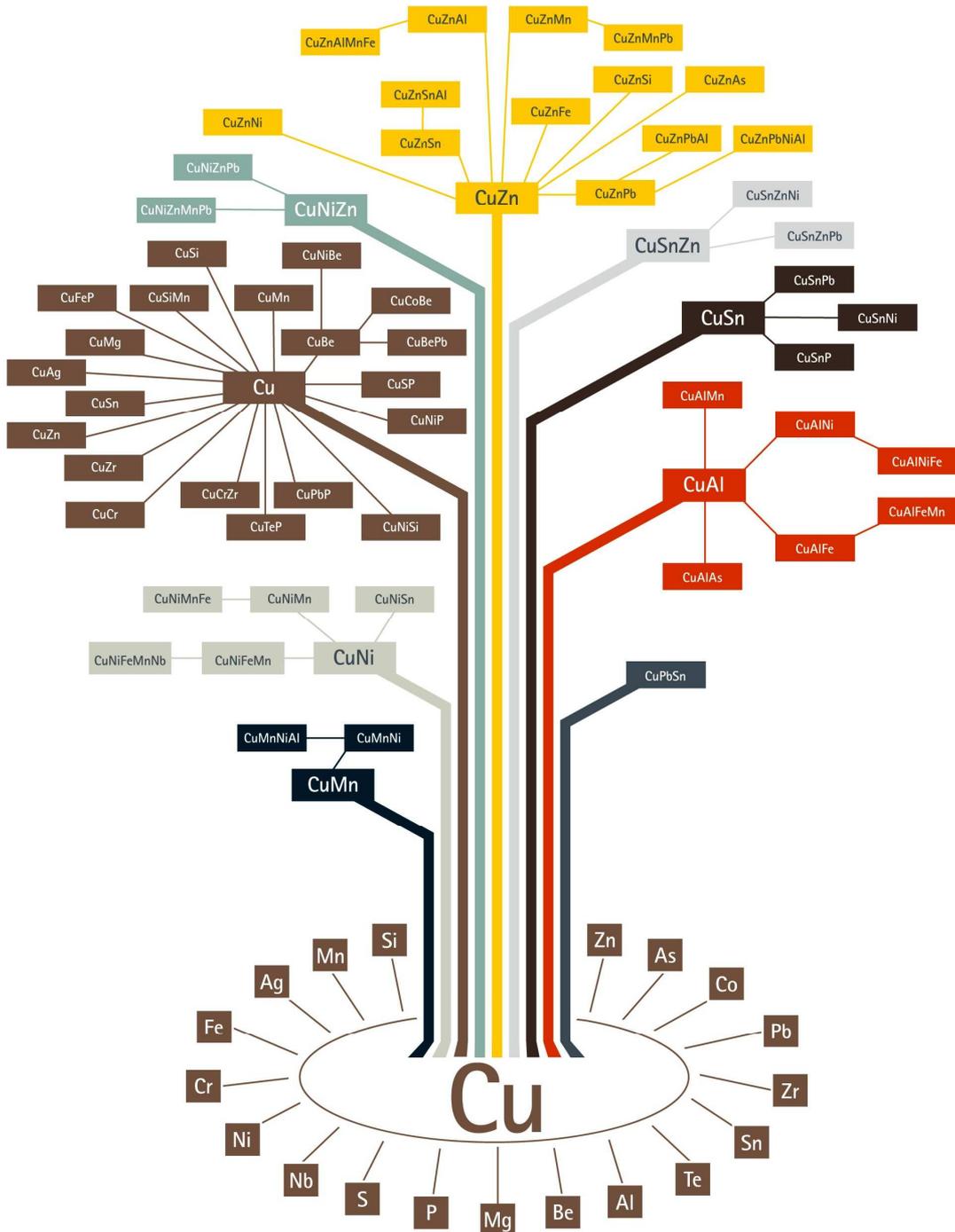
O cobre e suas ligas constituem um dos maiores grupos de metais comerciais da atualidade. Possuem alto custo uma vez que para determinadas aplicações, o cobre comercialmente puro e as ligas ainda são insuperáveis em razão de suas excelentes propriedades físicas, químicas, elétricas, térmicas e mecânicas (ASM Metals Handbooks, 1990; Chen; Minxi; Li, 2016).

O cobre possui ponto de fusão de 1083°C, é um bom condutor de calor, possui boa soldabilidade, pequeno índice de impurezas sendo aplicado também na indústria eletrônica, estrutura cristalina FCC e resistividade elétrica de 0,15328 ohm.g/m² a 20°C referenciada pela IACS. Tal valor é mais alto do que o do alumínio comercialmente puro e ainda mais alto do que o ferro puro no mesmo estado. Ainda é possível dizer que o cobre é um metal de transição cuja densidade (massa específica) é 8,94 g/cm³, sendo um metal ainda mais “pesado” do que o ferro e muito mais denso que o alumínio (Copper Development Association Inc., 2016; Derek; Tyler; Blank, 1990).

O desempenho do cobre pode ser expandido para se adequar a muitas aplicações industriais. Isto pode ser conseguido por meio das ligas de cobre, ou seja, cobre ligado a outros elementos de liga dando origem a outro material. Este metal combinado com outros metais pode produzir uma enorme variedade de ligas com variadas aplicações (Copper Development Association Inc., 2016).

A combinação do cobre com outros elementos de liga em diferentes teores, conforme visto na Figura 2, permite obter novas ligas com diversas aplicações que podem requerer diferentes índices de resistência mecânica e à corrosão, dureza, usinabilidade, abrasão, entre outros (Li; Zinkle, 2012; Derek; Tyler; Blank, 1990).

Figura 2. Cobre e suas ligas.



Fonte: Copper Development Association Inc. (2016).

A classificação das ligas de cobre é determinada pelo Sistema de Numeração Unificada (UNS), desenvolvido pela Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) e a Associação para o Desenvolvimento do Cobre (CDA) que identifica um metal ou liga por numeração de suas famílias com base em sua composição. Nesta classificação, apresentada na Tabela 1, as ligas de cobre forjadas correspondem à numeração entre C10000 a C79999 e as ligas fundidas a numeração que varia de C80000 a C99999.

Tabela 1. Designações UNS de Ligas de Cobre.

Ligas de Cobre	Forjados	Moldados
Cobre	C10100 a C13000	C80100 a C81200
Latão	C40400 a C48600	C83300 a C84800
Bronze Fosforoso	C50100 a C52400	C90200 a C91700
Bronze Alumínio	C60800 a C64210	C95200 a C95900
Bronze Silicioso	C64700 a C66100	C87000 a C87999
Latão Silicioso Vermelho	C69400 a C69710	C87300 a C87900
Cupro-Níquel	C70100 a C72950	C96200 a C96900
Alpaca	C73500 a C79900	C97300 a C97800

Fonte: ASM Internacional (2001).

3.2 Ligas de Bronze

Com relação aos bronzes, estes são ligas de cobre e outros elementos de liga incluindo o estanho, alumínio, zinco, fósforo, silício, berílio ou níquel. Estas ligas possuem maior resistência mecânica que o cobre puro e ainda têm um elevado grau de resistência à corrosão. No que diz respeito à produção de ligas de bronze, as temperaturas de fusão são consideravelmente mais altas do que para ligas de alumínio, magnésio, zinco ou chumbo (ASM Metals Handbooks, 1990).

Os bronzes de estanho são também denominados bronzes comuns sendo utilizado principalmente em fundição de peças de configuração muito complexa (inclusive na moldagem artística), devido ao seu baixíssimo valor de contração (Gulháev, 1981). Já os bronzes fosforosos possuem adição de até 0,35% de fósforo, onde este elemento age como desoxidante, pois contribui para a eliminação das inclusões frágeis de óxido de estanho (SnO). Além disso, o fósforo confere à liga grande resistência ao desgaste e dureza,

propriedades que a tornam aplicável à fabricação de engrenagens e argolas. Com relação aos bronzes siliciosos, estes fazem parte de um subgrupo de latões de alta resistência que contêm menos de 20% de Zn e até 6% de Si. São usados em hastes de válvulas nas quais a resistência mecânica e à corrosão são essenciais (ASM Metals Handbooks, 1990).

Os bronzes de alumínio possuem o elemento Al como principal elemento de liga, podendo ainda conter para aplicações industriais pequenas porcentagem de níquel, manganês, ferro entre outros, objetivando o refino da granulação com melhor resistência à corrosão e à tração (Aluminum Bronze for Industry, 1986).

3.3 A Liga Bronze de Alumínio

O bronze de alumínio é um tipo de bronze em que o alumínio é o principal elemento de liga adicionado ao cobre. Pode conter de 5 a 14% em peso de alumínio, o que implica no aprimoramento de suas propriedades mecânicas. Outros elementos de liga como ferro, níquel, manganês e silício podem estar presentes em proporções variáveis aperfeiçoando ainda mais as propriedades do material. É comumente comparado aos aços de alta resistência e baixa liga devido à sua elevada resistência mecânica, ao desgaste, a cavitação e ao impacto, sendo assim requisitado para alguns setores industriais específicos. Esta liga também possui resistência à corrosão, semelhante à de aços inoxidáveis, que é atribuída ao alumínio que reage com oxigênio da atmosfera para formar uma fina e resistente camada passiva de óxido de alumínio que protege o material. Por tantas qualidades, este material é amplamente usado na indústria aeroespacial e naval para a fabricação de componentes como buchas e mancais do trem de pouso, hélices, anéis de desgaste para a indústria naval, rotores e peças para bombas hidráulicas e tubulações para a indústria de petróleo e gás, entre outros (Zhong et al., 2015; Sekunowo et al., 2013; Kear et al., 2007; Pisarek, 2007).

Os bronzes de alumínio são ligas especiais de elevado custo e, por esta razão, somente são empregados quando há necessidade das características que lhes são próprias. Os custos do processo de fundição também são elevados em virtude das dificuldades de fusão e moldagem. Além disso, durante seu processo de solidificação, esta liga se contrai excessivamente tornando necessário o uso de moldes especiais, como na produção de aços especiais. Este material possui forte tendência a formar drosses formadas pela precipitação de partículas de Fe com Al que se depositam no fundo da cuba e que requer remoção ao longo da superfície, o

que torna necessário usiná-los. Porém, o processo de usinagem neste caso é complexo e exige o emprego de ferramentas afiadas de aço rápido, fato que também eleva o custo do processo. Ademais, o pequeno peso específico do alumínio torna difícil a obtenção de peças homogêneas sem o recurso da dupla fusão, isto é, onde a liga obtida é moldada em lingotes que são refundidos para o vazamento em moldes (Philips, 1971; Dreher, 2009).

Os bronzes de alumínio compreendem uma vasta gama de composições e suas ligas podem ser escolhidas de acordo com sua variedade de propriedades para atender muitos tipos de serviços. Assim, por tantas qualidades, a seleção da liga correta para determinada aplicação deve feita de maneira cuidadosa, ou seja, a escolha de um bronze de alumínio para uma dada aplicação não considera somente suas propriedades e características para um determinado fim, mas também fatores relacionados ao seu custo. Por exemplo, não é viável escolher um bronze de berílio de alto custo para um tipo de aplicação em que bronzes mais baratos como o de estanho sejam suficientes (Dreher, 2009; Copper Development Association Inc., 2002).

Na Figura 3 é apresentado o bronze de alumínio C95800 selecionado para a fabricação de um sistema de rotor, que combina resistência de alto rendimento, resistência à corrosão em água do mar e compatibilidade galvânica com materiais de acoplamento.

Figura 3. Rotor marítimo fabricado de bronze de alumínio C95800.



Fonte: MetalTek, Inc.(2002).

Uma variedade de bronzes de alumínio de diferentes composições tem encontrado grande utilização industrial, a maioria com porcentagem de alumínio entre 5% e 11% e o restante composta de cobre e outros elementos de liga como níquel, ferro e manganês (Kear et al., 2007). O níquel e o manganês presentes aumentam a resistência à corrosão, o manganês

melhora a soldabilidade da liga, ao passo que o ferro, além de ser um refinador de grão, também melhora sua resistência mecânica, juntamente com o alumínio (Wharton et al., 2005; Derek; William, 1990).

Alguns bronzes de alumínio, especialmente os que contêm mais do que 9,5% de Al, podem ser endurecidos por têmpera acima de determinada temperatura crítica com o surgimento de uma fase martensítica semelhante ao endurecimento martensítico feito em ligas de ferro-carbono também temperadas. Suas propriedades mecânicas ainda podem ser variadas por recozimento após tratamento térmico. Estes materiais ligados ao níquel ou zinco usam transformações martensíticas reversíveis para obter efeitos de memória de forma. Assim como os bronzes de manganês, os bronzes de alumínio podem desenvolver resistências à tração acima 700 MPa. Ainda podem conter de 0,75 a 4% de Fe a fim de refinar estrutura de grão e aumentar a resistência. As ligas contendo de 8 a 9,5% de Al não possuem eficiência se tratadas termicamente, a menos que outros elementos (como o Ni ou Mn) em quantidades acima de 2% estejam também adicionados, pois não há ganho de resistência neste caso. Os bronzes de alumínio tratáveis termicamente contêm de 9,5 a 11,5% de Al; estas peças podem ser temperadas em água ou óleo em temperaturas entre 760°C e 925°C e revenidos de 425°C a 650°C. Possuem limite de fadiga que são consideravelmente maiores do que os bronzes de manganês ou qualquer outra liga de cobre fundido (ASM Metals Handbooks, 1990).

As propriedades mecânicas das ligas de bronze de alumínio dependem da sua composição química, tipo de microestrutura, das condições de produção e podem ser significativamente melhoradas por meio de tratamentos térmicos (Adeyemi; Oluwadare; Olanipekun, 2013). No caso de aplicações no setor aeronáutico, esta liga pode ser tratada termicamente seguindo a norma TQ-30 (ASM 4590B) para obter maior resistência mecânica (Rodrigues; Melo; Paes, 2012).

O bronze de alumínio é a liga de cobre mais resistente a manchas ou a qualquer alteração em sua aparência, perda significativa de propriedades mecânicas ou de resistência à corrosão, quando exposta a severas condições atmosféricas combinada com alta tensão mecânica como a aplicação em rolamentos e buchas de trens de pouso em aeronaves. Também apresenta baixa taxa de oxidação em alta temperatura e excelente resistência a substâncias químicas como ácido sulfúrico, óxido de enxofre e outros produtos de combustão (Adeyemi; Oluwadare; Olanipekun, 2013).

Segundo a Copper Development Association Inc. (2002), ainda existem quatro tipos de classificações para os bronzes de alumínio:

- Baixa liga, com uma única fase α (CFC), contendo menos de 8% de Al. Estas ligas têm uma boa ductilidade e são endurecidas principalmente por trabalho a frio com aplicações em tubos, folhas, tiras e arames.
- As ligas com duas fases (α e β) que contém de 8% a 11% de Al e, em geral, adições de Fe e Ni, para aumentar a resistência. Conforme o teor de Al aumenta na liga, maiores níveis de resistência e dureza são vistos a partir do aparecimento da fase β mais dura, CCC, que torna o material mais suscetível ao trabalho a quente. Tais ligas são comumente aplicadas em sistemas que requeiram resistência ao desgaste.
- Ligas cobre-alumínio-silício ou bronzes de silício e alumínio possuem uma boa resistência e ductilidade por possuírem teores de silício da ordem de 2%. Possuem baixa permeabilidade magnética. O Si também melhora a usinabilidade.
- Liga de cobre-manganês-alumínio ou manganês bronzes-alumínio. Estas ligas possuem boa fluidez e foram desenvolvidas, principalmente, para a fabricação de hélices. O manganês é o elemento com maior adição, com cerca de 13%. Apesar de não serem tão resistentes como outros bronzes de alumínio, possuem melhores propriedades para fundição. Também apresentam boa resistência ao impacto e cavitação, podendo ser tratados termicamente, a fim de se obter baixa permeabilidade magnética. Esta liga também possui uma excelente soldabilidade.

Outra característica apreciada é a capacidade de manter a resistência mecânica em temperaturas relativamente altas, mantendo relativa ductilidade. Como aplicação, podem ser citados alguns tipos de parafusos utilizados em pás de turbinas em geral, constantemente submetidos a temperaturas elevadas, que conseguem suportar de forma mais eficiente o efeito do calor e também a erosão por cavitação, causador da corrosão. A resistência à erosão por cavitação nesta liga é maior que a de aços e até mesmo de algumas superligas *Monel*. Além disso, em baixas temperaturas, podem ganhar resistência mantendo a ductilidade (Aluminum Bronze for Industry, 1986).

Também possuem excelentes propriedades tribológicas, sendo um material comumente utilizado, por exemplo, em sistemas mecânicos que sofrem com o desgaste e requerem resistência à abrasão (Thapliyal; Dwivedi, 2016; Li et al., 2006).

A dureza e a resistência ao desgaste do bronze com alto teor de alumínio são tão elevadas que podem ser empregadas em matrizes para estampagem, pois danificam menos os materiais moldados frente às feitas em aço. Produtos como peças de carrocerias de automóveis, cubas de máquinas de lavar roupas e vasilhames são estampados em matrizes de bronze de alumínio. Além do teor de Al influenciar em sua dureza, alguns bronzes com alto teor de Mn e Ni exibem transformações martensíticas semelhantes às observadas em aços, de forma a produzir propriedades mecânicas mais elevadas (Dreher, 2009).

A maioria dos bronzes de alumínio apresenta ampla ductilidade de modo a proporcionar vida útil adequada para resistir à fadiga, porém os valores atingíveis variam de acordo com sua composição e como foi trabalhada a frio. Em geral, o alongamento diminui à medida que a liga torna-se mais dura. Ademais, não produz faíscas, sendo adequado à fabricação de ferramentas e equipamentos de risco, utilizados no manuseio de explosivos, em minas, em indústrias químicas e de petróleo, equipamentos de manuseio de gás, entre outros (Copper Development Association Inc., 2002).

A Tabela 2 mostra exemplos de ligas de bronze de alumínio utilizadas comercialmente com diferentes composições químicas, propriedades mecânicas e processos de fabricação.

Tabela 2. Propriedades mecânicas do bronze de alumínio comercial.

Composição (% peso) (Equilíbrio em Cu)	Amostra	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Dureza Brinnell (HB)
9% Al, 3%Fe	Fundido	550	35	125
11% Al, 4%Fe	Fundido	758	3	240
10% Al, 1%Fe	Fundido	586	9	195
10% Al, 5%Ni, 4%Fe, 1%Mn	Fundido	660	25	160
11% Al, 4%Ni, 4%Fe, (TT)	Fundido	830	10	230
18% Mn, 8% Al, 3%Fe, 2%Ni	Fundido	600	15	220
11% Al, 2%Ni, 4%Fe	Fundido	517	18	155
10% Al, 1%Fe	Forjado	469-855	6-30	120-248
9% Al, 1%Fe	Forjado	551-800	18-43	101-218
10% Al, 5%Ni, 3%Fe, 1%Mn	Forjado	662-1000	11-24	217-248

Fonte: Copper Development Association Inc. (2002); ASM Engineering Bookshelf (1971).

Bronzes de alumínio com maiores quantidades de Al, como a liga Cu15Al, podem ser usados para conformação a frio. São fornecidos laminados, em tiras, barras ou fios e têm resistência à tração de até 380 MPa, alongamento de 40% e dureza entre 70 a 110 HB, podendo ser usados na construção de barcos. Já os bronzes com adições de outros elementos de liga, são normalmente utilizados em conformação a quente, como é o caso da liga Cu9Al2Mn usada na produção de armações metálicas. A liga Cu9Al3Fe fundida é usada para fabricação de rolamentos e suportes de válvula. A liga Cu10Al3Fe1,5Mn possui elevada dureza e resistência sendo adequada para uso em reservatórios. Na liga Cu10Al4Fe4Ni, o Ni afeta diretamente as propriedades mecânicas e anticorrosivas do material, onde após tratamento térmico a liga passa a ter resistência a tração de 836 MPa com menor ductilidade e alongamento de 13,4%. Em ambientes corrosivos, como em água do mar, pode alcançar melhores resultados que aços Cr-Ni, sendo especificamente mais resistente contra corrosão por cavitação e por tensão. São utilizadas na construção de turbinas e bombas hidráulicas (Skocovsky et al., 2006).

3.3.1 Transformações de Fase nas Ligas de Bronze-Alumínio

A microestrutura e as transformações de fase das ligas de bronze de alumínio se mostram complexas, pois requerem um estudo dos diagramas de equilíbrio tanto das ligas binárias Cu-Al, quanto de ligas como a CuAlNiFe, no que diz respeito aos tratamentos térmicos aplicados para a formação de fases e precipitados (Rodrigues; Melo; Paes, 2012).

No estado como fundido, a microestrutura das ligas binárias Cu-Al pode ser composta pelas fases α , γ (γ_1 ou γ_2) e β . No caso das ligas complexas, que possuem adição de elementos de liga como Fe e Ni, a composição envolve as fases α , β , os intermetálicos κ com suas variações e eventualmente a fase β' martensítica quando o material é submetido a algum tratamento térmico. Os processos de transformação e precipitação de fase dependem fortemente dos elementos de liga que compõem a liga, dos tratamentos térmicos envolvidos e do tipo de resfriamento aplicado no processo. A presença de diferentes fases microestruturais no material desempenha um importante papel na confiança e desempenho em ambientes de serviço (Yuting et al., 2015; Zhong et al., 2015; Rizi; Kokabi, 2014; Okolo et al., 2007).

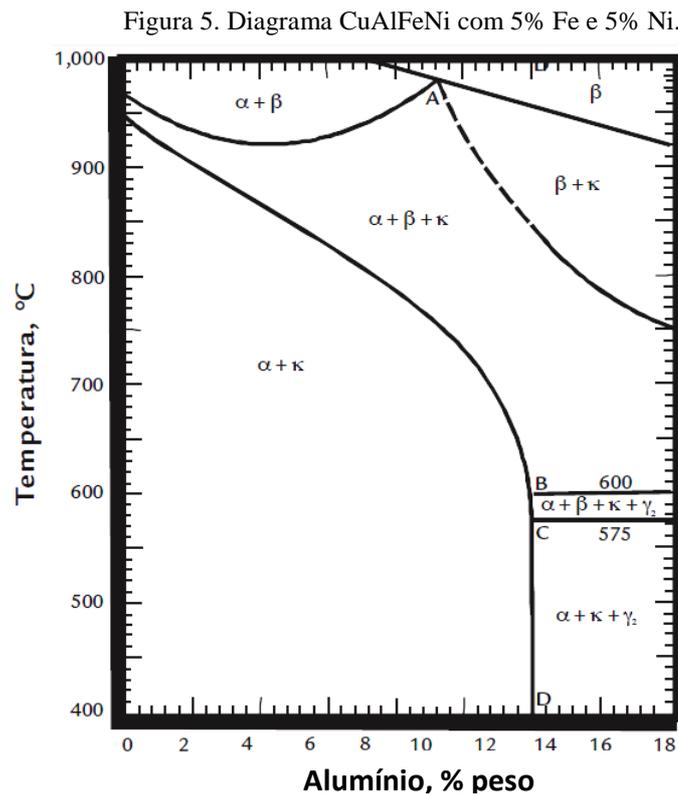
A partir de uma análise do diagrama de equilíbrio Cu-Al, Figura 4, é possível verificar as fases oriundas da variação do teor de Al na liga de bronze de alumínio:

Tabela 3. Estruturas cristalinas das fases sólidas presentes no bronze de alumínio.

Fases	Fórmula Química	Grupo Espacial	Densidade (g/cm ³)	Parâmetro de Rede (nm) ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)
α	Cu _{0,848} Al _{0,152}	cF4/ Fm-3m	7,9	a = b = c = 0,36536
β	Cu _{0,75} Al _{0,25}	cI2/ Im-3m	7,11	a = b = c = 0,294
γ_1	Cu ₉ Al ₄	cI52/ I-43m	0,6621	a = b = c = 0,87158
γ_2	Cu ₉ Al ₄	cP52/ P-43m	0,66009	a = b = c = 0,8707

Fonte: ASM Handbooks, 2016.

Em relação às ligas com adições de Fe e Ni, deve-se levar em consideração o diagrama CuAlNiFe da Figura 5, onde é possível verificar a existência dos precipitados κ , compostos por microconstituintes e suas variações de FeAl ou NiAl, além das fases α e β já descritas acima. (Wharton, 2008).



Fonte: Ciocan e Bratu (2005).

κ – estes compostos intermetálicos podem ser divididos em quatro outros compostos originando as seguintes fases: κ_I com forma de roseta; κ_{II} e κ_{III} com forma globular ou lamelar; κ_{IV} é um precipitado fino presente dentro de grãos ricos em Fe. (Xiaoyan et al., 2016;

Wharton et al., 2005). A Tabela 4 mostra a composição de cada uma das variações dos precipitados intermetálicos κ .

Tabela 4. Estrutura cristalina e composição química dos compostos intermetálicos κ .

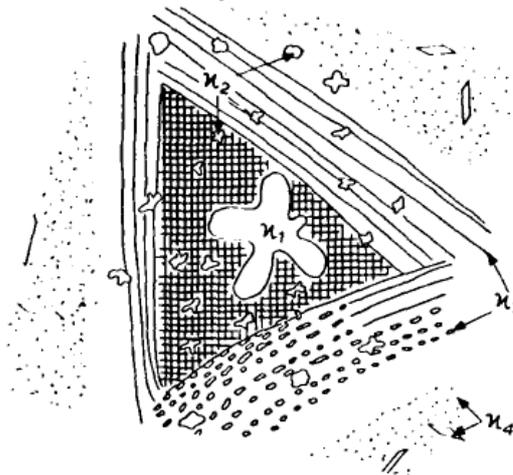
Fases	Composição Química (% peso)						Estrutura
	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Cu	
κ_I	9	2	3	72	4	11	Fe_3Al (DO_3)
κ_{II}	12	4	2	61	8	12	
κ_{IV}	11	4	2	73	7	3	
κ_{III}	27	0	2	13	41	17	$NiAl(B2)$

Fonte: Jahanafroz et al., 1983.

Ainda, em ligas de bronze de alumínio compostas por Fe e Ni, dependendo das quantidades, os compostos intermetálicos κ podem surgir fases intermetálicas do tipo $FeAl_3$, $NiAl_3$, $FeNiAl_9$ (Pisarek, 2012).

A Figura 6 mostra uma representação esquemática dos precipitados κ , onde se pode notar que, todas as variações desta fase possuem diferentes morfologias, apesar dos compostos κ_I , κ_{II} e κ_{IV} apresentarem a mesma composição química, com a predominância dos elementos Fe e Al, enquanto o composto κ_{III} apresenta os elementos Ni e Al como principais (Jahanafroz et al., 1983; Culpan e Rose, 1978).

Figura 6. Representação esquemática das fases κ presentes na liga bronze de alumínio fundido.

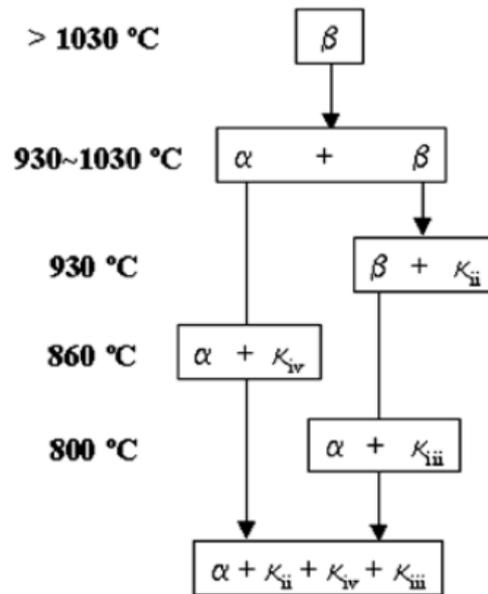


Fonte: Weill-Couly e Arnaud, 1973.

A microestrutura da liga é controlada principalmente pelas transformações de fase que ocorrem durante um tratamento térmico. Por vazamento, a liga de bronze de alumínio

solidifica a uma temperatura em torno de 1070°C. Em resfriamento lento, à temperatura ambiente, a liga sofre alterações microestruturais, Figura 7 (Anantapong et al., 2014).

Figura 7. Sequência de transformações de fase durante o resfriamento de uma liga de Cu-9Al-5Ni-4Fe.

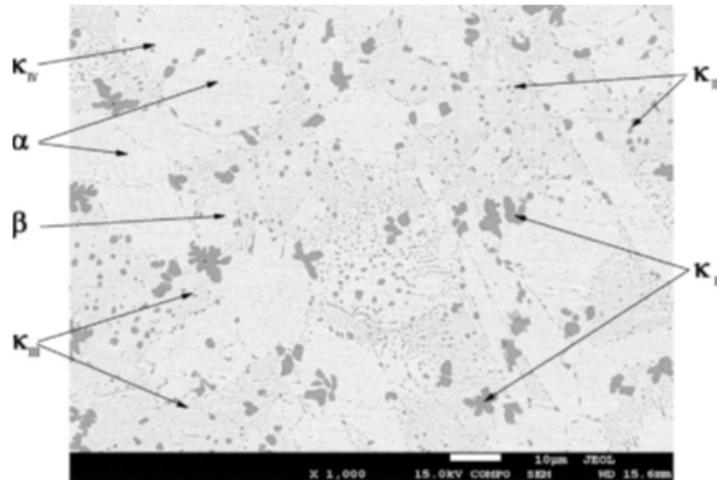


Fonte: Oh-Ishi; McNelley (2004).

Em altas temperaturas, sua microestrutura possui apenas a fase β até que o material seja resfriado abaixo de 1030°C. Em seguida, a fase primária α , de morfologia *Windmanstatten*, se forma no interior da fase β entre 930~1030°C. Logo abaixo da temperatura de 930°C, a fase intermetálica globular κ_{II} também começa a se formar na fase β e, se a porcentagem em peso de Fe for superior a 5% no material, a fase intermetálica κ_I poderá se formar. Quando a temperatura decresce até 860°C, a fase κ_{IV} surge na fase α , uma vez que a solubilidade do Fe é excedida. À temperatura de 800°C, o restante da fase β é transformado na fase intermetálica κ_{III} por reação eutetóide. Por fim, quando a liga é fundida a temperatura ambiente, ela consiste inteiramente da fase α e os intermetálicos κ . Se a velocidade de resfriamento é rápida, os resultados dessa transformação podem ser diferentes, isto é, uma parte da fase β permanece na microestrutura do material sob forma de β retida ou de martensita β' . A liga ainda pode ser recozida a 675°C para eliminar a fase β retida (Zhong et al., 2015; Anantapong et al., 2014; Oh-Ishi; McNelley, 2004).

Zhong Wu et al. (2015) fizeram a análise da microestrutura de uma liga fundida de bronze de alumínio com composição $\text{Cu}_{9,85}\text{Al}_{3,86}\text{Fe}_{3,76}\text{Ni}_{1,03}\text{Mn}$ (% em peso) para análise do comportamento sob situação de erosão-corrosão e identificaram as fases α , β e os intermetálicos κ descritos acima, conforme a Figura 8.

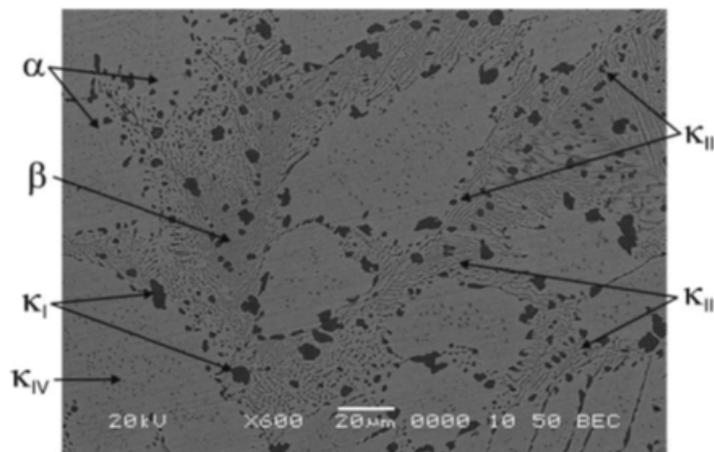
Figura 8. Micrografia (MEV/ ERE) da liga fundida de bronze de alumínio.



Fonte: Zhong et al. (2015).

Wharton e Stokes (2008) estudaram uma liga semelhante em conformidade com a especificação naval britânica (NES 747) que foi recozida a 675°C por até 6h e resfriada ao ar com composição química $\text{Cu}_{9,3}\text{Al}_{5,4}\text{Ni}_{5}\text{Fe}_{1,1}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}$ (% em peso), para fins de análise de corrosão intersticial. Neste trabalho os autores também identificaram as fases citadas aqui por meio de MEV, conforme a Figura 9.

Figura 9. Micrografia (MEV/ ERE) da liga fundida de bronze de alumínio.



Fonte: Wharton e Stokes (2008).

3.4 Metalurgia do Pó

Metalurgia do pó (MP) pode ser definida como um processo metalúrgico para a fabricação de materiais compósitos que se distingue de outros processos metalúrgicos tradicionais por utilizar pós-metálicos e não metálicos como matéria-prima durante o processo de produção, além de agregar desenvolvimento das propriedades finais (física e mecânica) e estruturais do novo compósito (Kumar et al., 2014; Nawathe et al., 2009; ASM Metals Handbooks, 1998).

O processo de fabricação de peças metálicas por meio da MP consiste de uma série de técnicas de processamento para obtenção de pós elementares, incluindo também a moagem de sucatas metálicas para composição uniforme, com fins de compactação desses elementos em ferramental apropriado. Posteriormente, é feito o tratamento de sinterização dos pós para a densificação do material, que ocorre com temperaturas abaixo do ponto de fusão do metal base, para promover a ligação entre átomos vizinhos das partículas que compõem o material. O processo de densificação é geralmente realizado por meio de um forno para altas temperaturas (Nawathe; Wong; Gupta, 2009; Anklekar et al., 2005).

A MP já foi chamada de arte perdida, pois apesar de ser um processo antigo, a etapa de sinterização de metais foi totalmente esquecida por décadas sendo apenas revivida na Europa no final do século XVIII, quando vários métodos de produção de pó de platina foram testados. Os primeiros passos para o desenvolvimento da MP foram dados no século XIX, mais especificamente em 1829, um marco histórico para o processo, para a produção de peças de platina maleável, que até então não podiam ser processadas pela técnica de fundição tradicional, em razão do seu alto ponto de fusão de 1770°C. Já no século XX foram desenvolvidas técnicas para produção de peças de tungstênio (fusão em 3410°C) e molibdênio (fusão em 2610°C) via MP (ASM Metals Handbooks, 1998).

Uma das grandes vantagens da MP é a obtenção de produtos e componentes acabados com grande complexidade geométrica, homogeneidade e precisão dimensional superior àquelas obtidas por outros processos de fabricação com custo menor, devido principalmente à economia de matéria-prima, operações e uso de energia. Outro fator importante do processamento por MP é o menor impacto oferecido ao meio ambiente. Por ser uma tecnologia mais limpa que as concorrentes, proporcionam um melhor aproveitamento dos recursos utilizados, com um índice de refugo em toda a cadeia produtiva menor que 5% e

exigindo um menor custo de destinação e reciclagem de resíduos (Tangzelius, 2000), conforme comparação da Tabela 5.

Tabela 5. Comparativo da energia consumida na fabricação e índice de rejeitos da metalurgia do pó frente outros processos.

Energia Consumida/ kg Processado (MJ)	Processo de Fabricação	Uso da Matéria-Prima (%)
29	Metalurgia do Pó	95
30 – 38	Fundição	90
41	Extrusão	85
46 – 49	Forjamento	75 – 80
65 – 82	Usinagem	40 – 50

Fonte: European Powder Metallurgy Association - Adaptado (2011).

Além disto, existem materiais que somente podem ser obtidos a partir de consolidação de pós, tais como ligas refratárias, materiais porosos sinterizados (filtros metálicos, mancais auto lubrificantes e catalisadores) e compósitos particulados (pastilhas de freio, embreagem, contatos elétricos e filamentos). Outro ponto positivo é a possibilidade de obtenção de materiais com propriedades singulares, difíceis de serem obtidas pela tecnologia da fusão ou outras (Ertugrul et al., 2014; Kurgan; Varol, 2010).

Em processos metalúrgicos convencionais geralmente não mais de 54% dos cavacos de liga de alumínio são recuperados. No entanto, no processo de metalurgia do pó cerca de 95% de destas aparas de metal pode ser recuperado. Os benefícios da conversão direta de sucata da liga de alumínio em metal compacto inclui também uma possível redução de consumo energético, proteção do ambiente e menos emissão de poluição do ar. Além disso, o processamento por MP pode oferecer menor custo de fabricação devido ao seu elevado índice de automação, maior robustez na produção em massa frente aos processos convencionais e por ser uma tecnologia “*near net shape*”, isto é, ao fim do processo a peça assume praticamente sua forma final (Gronostajski; Chmura; Gronostajski, 2006).

Neste cenário, a MP também se destaca como sendo um processo economicamente vantajoso frente a outras técnicas de produção, uma vez que minimiza a necessidade de usinagem e acabamento superficial, mantém estreita tolerância dimensional e os poros de

materiais sinterizados apresentarem densidades entre 25% e 85% da densidade teórica (Jabur, 2013; Rochman, 1999).

A MP tem experimentado atualmente um enorme desenvolvimento tecnológico contínuo e em crescente expansão, abrangendo não somente setores industriais, como também centros de pesquisa e universidades, envolvidos na fabricação de componentes aplicados em condições críticas de temperatura, corrosão e resistência ao desgaste. Também vem comumente substituindo processos como fundição, forjamento, fundição de precisão, estampagem, usinagem e outros (Dhanasekaran; Gnanamoorthy, 2007).

A produção de milhares de peças por hora, de formas complexas, com forma definitiva, com tolerâncias estreitas, como complexos elementos de máquinas, tais quais engrenagens, mancais e bielas, combinada com a eliminação de operações de acabamento, com economia de matérias primas, tempo e energia, tem levado a essa tendência. O processamento de metais em pó passa por um momento de crescente aplicação por oferecer muitas vantagens em comparação a outros processos de fabricação (Klar; Samal, 2007).

Os pós-metálicos são a matéria-prima para se trabalhar com o processo de MP. Conhecer as propriedades destes pós é de suma importância para a correta utilização e aperfeiçoamento técnico de componentes, já que tais características influenciam a fabricação e o uso do componente. Algumas dessas especificidades são: pureza e composição química, microestrutura da partícula, tamanho do grão e composição granulométrica, porosidade da partícula, densidade aparente, velocidade de escoamento, compressibilidade e resistência a verde (Klar; Samal, 2007).

3.4.1 Processos de obtenção de pós metálicos

A produção de pós metálicos com maior homogeneidade, elevada pureza, baixo nível de inclusões e tamanho médio de partículas submicrométrico, alavanca o desenvolvimento de novas tecnologias de processamento de pós, além de aprimorar técnicas em uso (Dunkley, 1989).

O método adequado para a produção de um determinado tipo de pó leva em conta as taxas de produção requeridas, as propriedades intrínsecas do pó e as propriedades físicas e químicas do material base (ASM Metals Handbook 1998).

As principais técnicas de obtenção e processamento de pós-metálicos estão agrupadas em processos químicos e mecânicos, sendo as principais apresentadas a seguir:

- Processo eletrolítico (eletrodeposição);
- Processos químicos (redução de óxidos) e físico-químicos;
- Atomização de metais líquidos (água ou gás);
- Moagem mecânica de materiais sólidos (moagem de alta energia - MAE).

Dentre as diversas aplicações, os processos eletrolíticos e químicos são úteis para a produção de pós de alta pureza, porém com baixo rendimento, enquanto a cominuição ou moagem mecânica é mais indicada para a produção de pós de metais duros e óxidos. A maioria dos pós-ferrosos são produzidos pelo processo de atomização do aço líquido. Este último foi criado na década de 1960 pela *A. O. Smith Company* e adotado por produtores de pós da América do Norte, que desenvolveram um amplo espectro de pós elementares direcionados as necessidades específicas da metalurgia do pó (ASM Metals Handbook 1998).

3.4.1.1 Eletrodeposição

O processamento eletrolítico é altamente adequado para a obtenção de metais na forma de pó. Em comparação com outras formas de síntese, tais como a moagem mecânica, reações químicas e a atomização de metal líquido, o processo de eletrólise requer menor investimento de capital e custos operacionais. O pó metálico produzido pela técnica de eletrodeposição possui pureza elevada, podendo ser facilmente prensado e sinterizado, baixa densidade aparente, além de ser ambientalmente correto. Pós metálicos eletrodepositados tem forma principalmente dendrítica e, embora dendritas tenham frequentemente a forma de partículas de pó, algumas outras formas como flocos, fibras, esponjas, nanofios e estruturas tipo couve-flor também podem ser obtidas por este processo (Nikolic et al., 2014; Orhan; Hapci, 2010).

3.4.1.2 Redução de Óxidos

O uso de pós metálicos com tamanhos de partículas cada vez menores geram grande interesse quando aplicados na produção de peças metálicas via MP, uma vez que particulados menores resultam em peças moldadas de maior qualidade. O processo de oxi-redução é baseado na precipitação de metais a partir de soluções aquosas por redução em condições

controladas envolvendo um agente de precipitação solúvel e um sal do metal desejado. O produto pode ser constituído por partículas do próprio metal, se o precipitante for um agente redutor, ou de um sal insolúvel deste metal. A principal vantagem do processo de redução por precipitação é a possibilidade de se produzir partículas metálicas com tamanhos menores que 1 μm até cerca de 20 μm , onde dificilmente poderiam ser obtidas por processos convencionais como a atomização (Poço et al., 2006; ASM Metals Handbook, 1990).

3.4.1.3 Atomização

A atomização é um processo considerado dominante no meio industrial na produção de pós metálicos em larga escala com qualidade a partir de ligas de alumínio, cobre, ferro, além de uma variedade de aços, superligas, entre outros. Ademais, o método é bastante versátil podendo produzir pós-metálicos com uma grande variedade de tamanhos entre 10 e 1000 μm . (ASM Metals Handbook, 1990).

No processo, o metal líquido é forçado através de um orifício onde na saída, o fluxo é desintegrado por um jato de água, ar ou gás. O metal solidifica pela ação do jato e pela expansão ao deixar o bocal. Como resultado, pós com diferentes granulometrias e morfologias são obtidos (ASM Metals Handbook, 1998; Höganäs, 2013).

Durante o processo de atomização padrão, jatos de gás ou água em alta velocidade são usados para fragmentar rapidamente um volume de metal fundido corrente em um grande número de gotículas. Gotas mais finas tendem a esfriar mais rapidamente antes da solidificação. Com relação à técnica de atomização a gás, trata-se de um processo amplamente usado para a fabricação de metais ultrafinos e pós para liga. A energia cinética do jato de gás em alta velocidade é transferida, através de um injetor, na direção do metal líquido que escorre, resultando em uma fragmentação das gotas do metal. As gotículas de metal líquido, posteriormente esferoidizadas, resfriadas e solidificadas em partículas de pós metálicos podem variar entre 1 μm e 1 mm de diâmetro (Tongsri et al, 2013; Ünal, 2006).

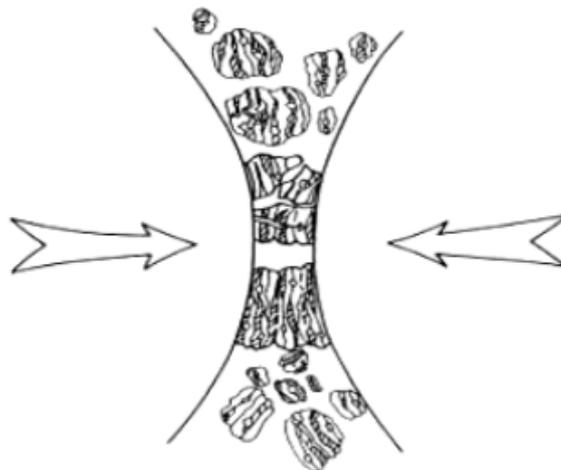
Os pós fabricados a partir desta técnica possuem a forma arredondada, alta densidade aparente, pouca porosidade, boa compressibilidade e são indicados para a fabricação de peças de média e alta densidade. A geometria, a pressão e a velocidade do fluido na saída do atomizador determinam a forma e tamanho do pó obtido. (EPMA, 2015; Höganäs, 2013).

3.4.1.4 Moagem de Alta Energia

Dois diferentes termos, desenvolvidos na década de 1960, são usados pela literatura para definir duas técnicas de processamento de partículas de pós na moagem de alta energia (MAE): a Síntese Mecânica (SM) ou *Mechanical Alloying*, que é a mistura de pós de diferentes metais ou ligas, disponíveis comercialmente com partículas entre 1 a 200 μm para moagem em conjunto, com transferência de massa para obtenção de uma liga homogênea, e a Moagem Mecânica (MM) ou *Mechanical Milling*, que produz uma composição uniforme dos pós, a partir de metais puros, sucatas, intermetálicos ou ligas, o qual não requer transferência de material para homogeneização (Suryanarayana, 2001).

A vantagem da MM sobre a SM se dá porque, como os pós já estão inicialmente ligados e somente uma redução no tamanho de partícula precisa ser induzida mecanicamente, o seu tempo de processamento é menor reduzindo em aproximadamente metade do valor requerido para se obter o mesmo efeito via SM. Assim, quando o processo de moagem se inicia, as partículas de pó são deformadas plasticamente a todo instante, soldadas a frio, fragmentadas, novamente soldadas, por meio de esferas de aço inox, e inseridas em um vaso de moagem geralmente feito do mesmo material das esferas, conforme a Figura 10 (Suryanarayana, 2001).

Figura 10. Mecanismo de colisão entre esfera e pó na MAE.

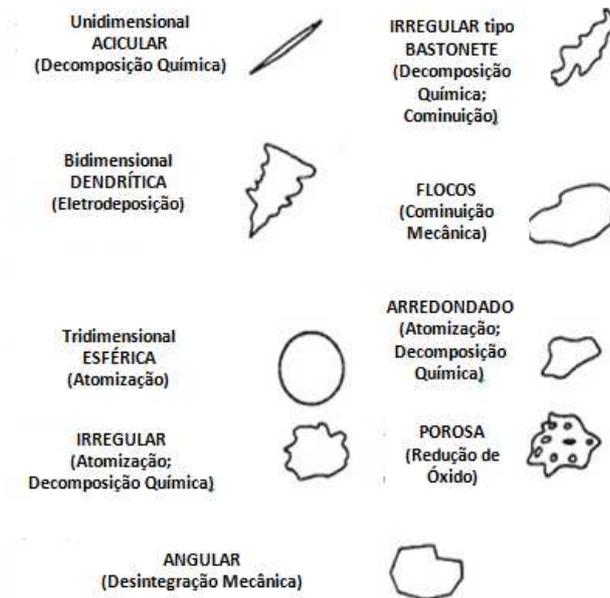


Fonte: Suryanarayana (2001).

Por vibração ou rotação, as esferas se chocam com as paredes do vaso gerando uma prensagem do pó a cada impacto e, por um intenso processo cíclico de transferência de

energia com ação simultânea entre atrito, abrasão e compressão, torna-se possível a nanoestruturação dos materiais moídos, no qual as partículas resultantes podem apresentar diferentes morfologias, como mostrado na Figura 11 (ASM Metals Handbook, 1990).

Figura 11. Morfologia das partículas dos pós obtidos por MAE.



Fonte: Hirschhorn (1969).

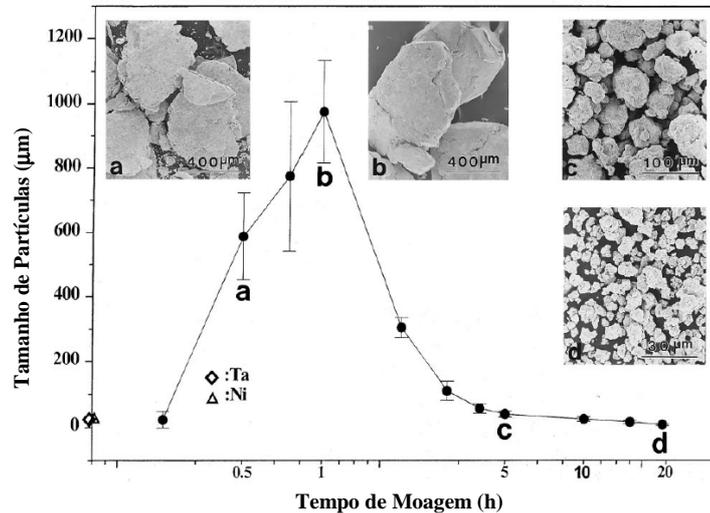
O início do processo de moagem se dá quando as partículas frágeis são fragmentadas e as partículas dúcteis tornam-se achatadas por um processo de microforjamento. A partir daí, as partículas então achatadas sofrem soldagem a frio umas com as outras, enquanto as partículas frágeis que foram moídas ficam distribuídas na superfície do material macio se incorporando em sua matriz (Nowosielski, 2005).

Com o aumento do tempo de moagem, o sistema de partículas finalmente encontra um balanço entre a taxa de soldagem e fragmentação e atinge um determinado tamanho de partícula muito pequeno, que acaba por não permitir mais a nucleação e propagação de trincas, fazendo com que o sistema atinja o equilíbrio. Neste momento, dependendo das variáveis do processo, como o tempo de moagem, por exemplo, é possível obter partículas submicrométricas (Zhang, 2004; Zhang; Wang; Zhu, 2003).

De acordo com Suryanarayana (2001), Figura 12, nos pontos “a” e “b” existe um aumento do tamanho das partículas nas primeiras horas de moagem, devido a soldagem a frio das mesmas. Já num segundo momento, as fraturas tornam-se mais comuns que a soldagem das partículas, resultando no refinamento das partículas. Com o decorrer da moagem, ambos

os fenômenos, soldagem e fratura, se equilibram e o tamanho de partícula segue constante, pontos “c” e “d”.

Figura 12. Variação do tamanho de partícula em função do tempo de moagem para uma liga de tântalo – níquel.



Fonte: Suryanarayana (2001).

3.4.1.4.1 Variáveis do processo de MAE

As principais características para a modelagem deste processo visam definir quais parâmetros envolvidos são necessários para alcançar o refinamento da estrutura das partículas, as fases e a microestrutura, desejados para o produto final. A MAE é um processo dinâmico onde é possível estabelecer modelos matemáticos ou estatísticos, que podem descrever seus vários mecanismos, a fim de aperfeiçoar o processo (Zhang, 2004).

Segundo Suryanarayana (2001), os mais importantes parâmetros ou variáveis envolvidos no processo de MAE são:

- Tipo de moinho;
- Rotação da moagem;
- Tempo de moagem;
- Razão entre massa de material e esferas;
- Atmosfera de moagem;
- Agente controlador de processo (ACP).

Com relação aos tipos de moinhos do processo de MAE, existem alguns dependendo da aplicação e objetivos desejados, dentre os quais, é possível citar 3:

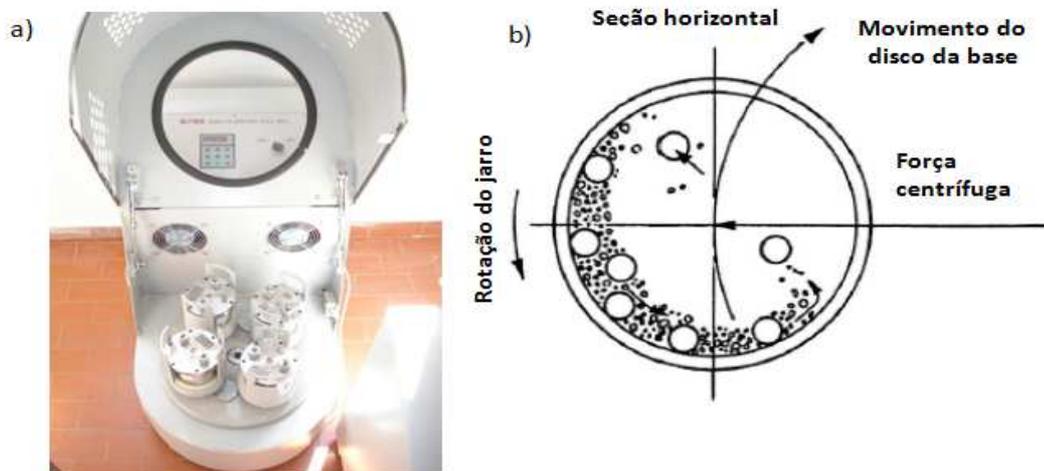
- *SPEX Shaker Mills*: são moinhos com capacidade de massa entre 10 e 20 g, onde seu vaso que sofre um forte movimento repetitivo para frente e para trás milhares de vezes por

minuto. Este movimento longitudinal é combinado com movimentos transversais, resultam em uma série de impactos das esferas contra a amostra promovendo sua moagem e mistura. Devido a velocidade (cerca de 1200 rpm) do movimento, a velocidade das esferas torna-se alta (cerca de 5 m/s) e, conseqüentemente, a força de impacto da bola é muito elevada sendo considerado como de alta energia, (Suryanarayana, 2001; Watanabe et al., 1995).

- *Moinho Atritor (Szegvari)*: desenvolvido por Andrew Szegvari em 1922, consiste em um cilindro vertical com um eixo central que possui uma série de hastes horizontais fixadas ao longo do eixo. No acionamento, o eixo central e as hastes horizontais giram provocando a movimentação das esferas de moagem junto ao material a ser moído junto à ação de forças de impacto e cisalhamento. É capaz de moer de 0,5 a 40 kg de pós, entretanto com rotação menor do que moinhos Spex, gerando baixa energia interna (Suryanarayana, 2001; Zoz et al., 1997).

- *Moinho de Bolas Planetário*: este tipo de moinho é assim chamado porque o movimento de seus jarros se assemelha aos movimentos de rotação e translação dos planetas, conforme mostrado na Figura 13. Neste moinho, os jarros são dispostos sobre uma base de rotação com suporte e um mecanismo de acionamento para rotação em seu próprio eixo. Uma vez que o jarro e sua base de apoio giram em sentidos contrários, a força centrífuga produzida pelo movimento de rotação e translação do jarro provoca uma interação das esferas entre si com a parede do jarro e, conseqüentemente, sobre o material a ser moído. Os jarros e esferas podem ser feitos de materiais como ágata, nitreto de silício, zircônia, aço inox, WC ou polímeros (Suryanarayana, 2001; Schwarz, 1996; Watanabe et al., 1995).

Figura 13. Moinho tipo planetário (UNIFEI) (a) e o mecanismo de movimento de esferas/ material no jarro (b).



Fonte: Suryanarayana (2001).

Com relação à velocidade de moagem ou rotação, quanto maior seu módulo, maior será a energia aplicada na moagem do pó. Entretanto, existe uma velocidade crítica para a realização da moagem, onde as esferas não mais exercam impacto entre elas e os pós, de modo a centrifugar em direção as paredes do jarro de moagem. Por outro lado, se há um aumento da rotação, a temperatura interna do sistema também aumenta promovendo maior difusão, homogeneização e melhora na formação de ligas. A cinética de transformação de fase induzida pela MAE depende da quantidade de energia transferida para o material durante o choque entre as esferas. A transferência de energia é nula se o choque entre esferas for elástico, e total se o choque for plástico (Suryanarayana, 2001; Schwarz, 1996).

O tempo de moagem é outra variável muito importante na MAE. Normalmente, é definido para se alcançar um estado estável entre a fratura e a soldagem a frio das partículas dos pós. Os tempos são definidos para cada combinação de diferentes parâmetros e sistemas envolvendo vários tipos de pós. Entretanto, para longos tempos de moagem, o teor de contaminação pode aumentar, além da possibilidade de fazer surgir fases indesejáveis para determinada aplicação (Suryanarayana, 2001).

A razão entre a massa de material e a massa de esferas, ou razão de carga, é um importante parâmetro para se atingir a estrutura ou granulometria desejada para o material moído. Assim, se esta relação é maior, menor será o tempo necessário de moagem, pois o número de colisões aumenta a cada instante e, conseqüentemente, eleva a energia interna do sistema de moagem e as transformações físicas sobre o material (Giro et al., 2000; Ivanov; Suryanarayana, 2000).

A frequência de choques no interior do jarro de moagem é influenciada pela relação material esfera e também pelo diâmetro das esferas e do recipiente. A energia de ativação necessária para a ocorrência da reação de formação de um composto é liberada nos choques entre o material e as esferas. Assim, o volume de esferas torna-se um fator crítico na determinação da velocidade da reação, que varia exponencialmente com a taxa de acúmulo de deformação das partículas, que muda com a energia cinética das esferas (Magini et al., 1996; Wolski et al., 1996). No que diz respeito à contaminação do particulado durante o processo de MAE, entre os principais fatores estão a atmosfera de moagem, o ACP ou ainda o material que compõe as esferas (Murty; Ranganathan, 1998).

A contaminação do produto final da moagem ou sua oxidação por contato com o ar, causada pela atmosfera de moagem, é a maior causa de contaminação dos pós metálicos na

MAE. A presença de oxigênio ou nitrogênio no recipiente de moagem pode alterar as propriedades mecânicas do material e suas fases, além de prejudicar o processo de sinterização, pois a reação de oxidação é altamente exotérmica e acaba liberando a maior parte da energia necessária para que ocorra a difusão atômica (Gill; Aparicio; Planell, 2002; Ivanov; Suryanarayana, 2000).

A contaminação por oxigênio gera crescimento dos grãos devido à alta concentração de oxigênio intersticial, chamado efeito de arrastamento do soluto, enquanto que a contaminação por nitrogênio, se intencional, produz nitretos. Assim, é consenso que a moagem de sistemas de pós seja feita em recipientes preenchidos com gases inertes como argônio ou hélio, ou ainda sob vácuo (Wexler; Calja; Mosbah, 2000).

A aplicação de ACP visa reduzir e controlar o mecanismo de soldagem a frio e a formação de aglomerados, uma vez que é adsorvido sobre a superfície das partículas de materiais dúcteis. Podem ser adicionados em cerca de 1 a 5 % em peso da massa total dos pós e atuam como lubrificantes ou agentes tenso-ativos, minimizando as tensões superficiais entre as partículas dos pós. Os ACP's mais utilizados são o ácido esteárico, ácido oxálico, ácido bórico, alumina, metanol, etanol, polietileno glicol, entre outros. Estes agentes podem ficar incorporados no interior das ligas e, como são fontes de carbono e oxigênio, é possível a formação de carbonetos e óxidos como contaminações, além da formação de fases indesejáveis no produto final (Suryanarayana, 2001; ASM Metals Handbook, 1990).

3.4.1.4.2 Sistemas de mistura

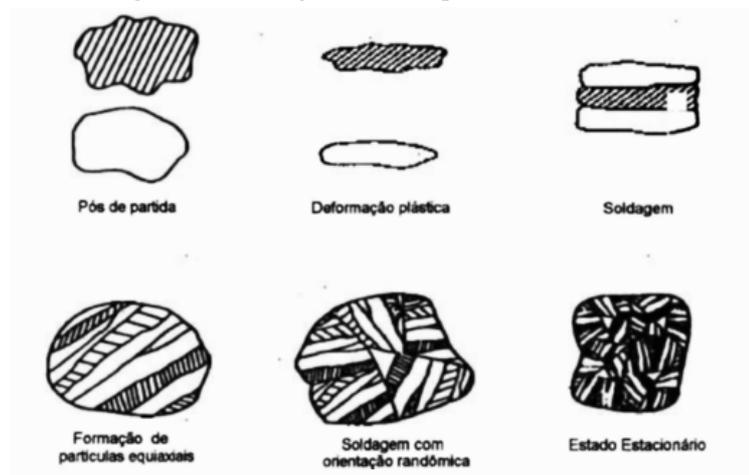
O processo de moagem é caracterizado pela soldagem e fratura repetitivas das partículas de pó aprisionadas entre a superfície das esferas de colisão durante a moagem. A extensão deste processo de micro forjamento individual e sua influência sobre a síntese na liga depende principalmente do comportamento mecânico dos componentes ou pós envolvidos (Murty; Ranganathan, 1998; Portnov et al., 1998).

Segundo Suryanarayana (2001), a formação de uma fase metaestável durante o processo de MAE torna possível a obtenção de compósitos com microestruturas semelhantes à de materiais solidificados de maneira convencional com a diferença de que a solidificação envolve transformações do estado líquido para o sólido e na MAE as transformações acontecem apenas no estado sólido. Neste contexto, a energia livre de Gibbs, definida como a

energia de que um processo dispõe para realizar trabalho útil à temperatura e pressão constantes, é aumentada para altos níveis durante a MAE, resultando em reações que favorecem as mudanças microestruturais (Zoz et al., 1996).

O processo de MAE pode dar origem a vários fenômenos, como a deformação plástica, com modificação da forma, a soldagem ou fratura das partículas (Nowosielski, 2005). A Figura 14 mostra de forma esquemática os tipos de partículas formadas durante o MAE.

Figura 14. Formação de novas partículas na MAE.

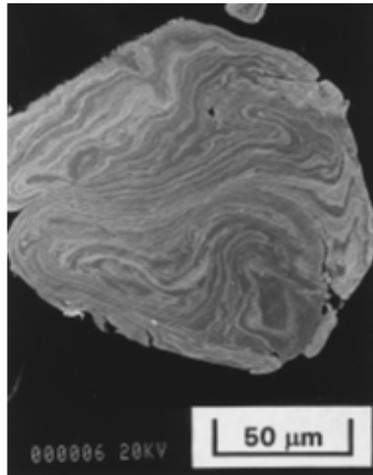


Fonte: Maurice; Courtney (1995).

Segundo Suryanarayana (2001), existem três sistemas de mistura na MAE para a produção de novas ligas: dúctil-dúctil; dúctil-frágil; frágil-frágil.

No sistema dúctil-dúctil, na Figura 15, os componentes metálicos dúcteis sofrem sucessivas soldagens a frio, encruamento e fraturas assumindo a forma de plaquetas ou flocos pelo processo de microforjamento. Parte do material é soldado à superfície das esferas de moagem formando uma camada que previne seu desgaste evitando a contaminação. Na fase de formação de plaquetas, é observado um aumento das partículas e, a partir daí, ocorre o encruamento, aumentando a dureza e tensão interna, devido ao elevado número de discordâncias na microestrutura, que dificultam a deformação plástica e geram a fragilidade das partículas, que se quebram em outras menores (Suryanarayana, 2001; Benjamin, 1976).

Figura 15. Micrografia (MEV/ ES) do sistema de mistura dúctil-dúctil Ag – Cu.

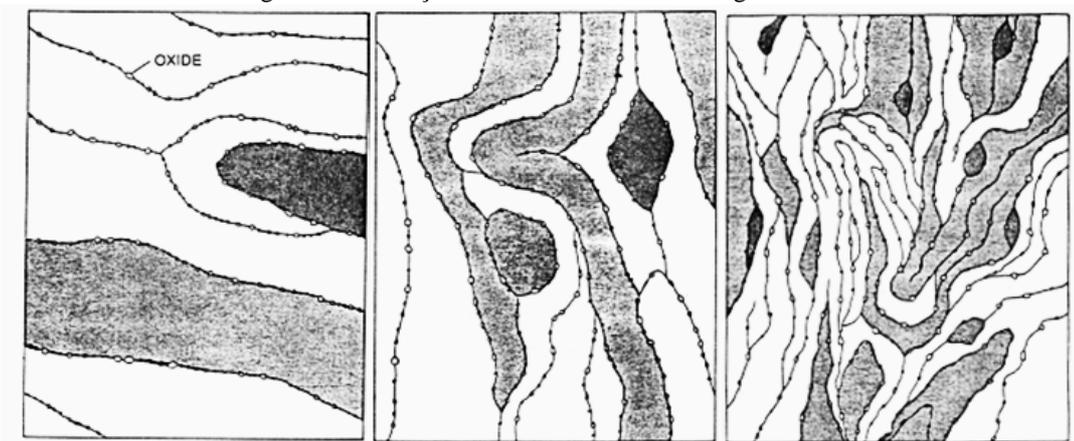


Fonte: Suryanarayana (2001).

No sistema dúctil-frágil, as partículas dúcteis que assumem a forma de plaquetas, criadas pelas sucessivas soldagens a frio, se juntam com as partículas frágeis, fraturadas pelos corpos moedores, e ficam distribuídas ao longo de espaços interlamelares da matriz dúctil, conforme visto na Figura 16 (Suryanarayana, 2001).

Conforme a moagem evolui e há suficiente solubilidade no estado sólido, ocorre a difusão de curto alcance e a formação de uma solução sólida de matriz dúctil, isto é, a matriz dúctil saturada de partículas duras sob suas lamelas torna-se mais tensionada e por fim o material se rompe formando partículas menores (Koch, 1998; Murty; Ranganathan, 1998).

Figura 16. Evolução microestrutural dúctil-frágil na MAE.



Fonte: Suryanarayana (2001).

Sobre o sistema frágil-frágil, Benjamim (1976), um dos pioneiros da MAE, afirma que um sistema para ser processado por MAE deve possuir cerca de 15% de um componente

dúctil para que a soldagem a frio ocorra. Desta forma, quando o sistema é composto apenas de partículas frágeis, o resultado será tão somente a fragmentação durante o processo de moagem, sendo as partículas reduzidas continuamente até o limite de cominuição, onde o sistema entra em equilíbrio. Como exemplo deste sistema pode-se citar às ligas Si-Ge e Mn-Bi (Suryanarayana, 2001).

3.4.2 Compactação dos pós

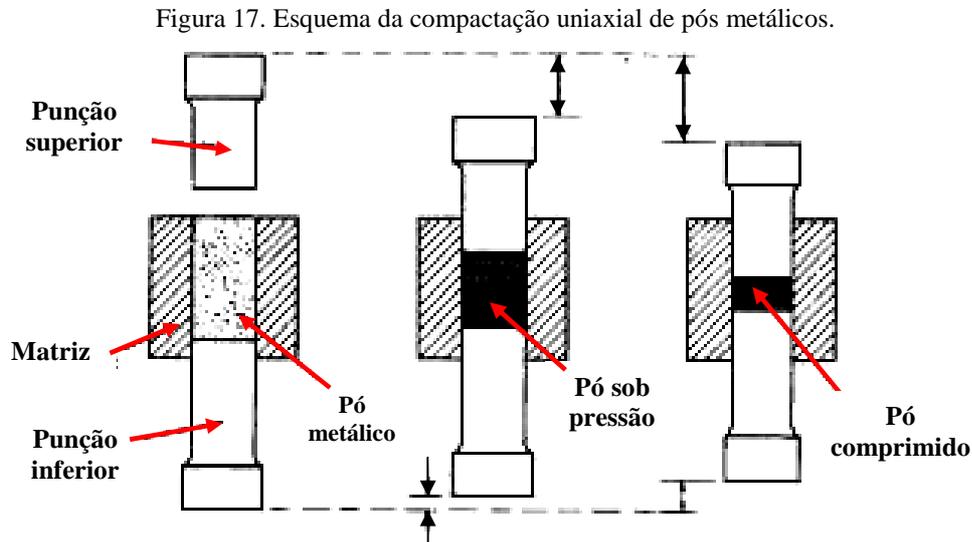
A compactação de pós solicitados mecanicamente é a última etapa que antecede o processo de sinterização. Logo, a compactabilidade é definida como a pressão mínima necessária para produzir um compacto com certa resistência a verde ou como uma operação de conformação baseada na compactação de pós no interior de uma matriz rígida metálica através da aplicação de pressão (Schwarzkopf, 2012; Klar; Samal, 2007).

Segundo Seelig e Wulff (1946), a prensagem ou compactação de pós compreende três fases: a primeira corresponde a um rearranjo das partículas, a partir de pequenos esforços aplicados; a posteriori, é produzida uma deformação elasto-plástica das partículas em torno de sua área de contato; por fim, sob grandes esforços, as partículas sofrem deformação plástica e encruamento com ou sem fragmentação. Os autores ainda descrevem o processo de consolidação dos pós por meio do preenchimento da matriz de compactação seguida da compressão aplicada para a obtenção do composto agregado, onde a densidade depende do tipo ou natureza dos pós e também de como o material foi transferido e inserido no molde.

A pressão aplicada sobre o pó a ser compactada envolve a transmissão das tensões geradas por meio das paredes da matriz em direção ao pó processado e, então, distribuído para todas as partículas que compõem o sistema por meio de processos cinemáticos como a movimentação, o escorregamento, a rotação e a deformação (Aydin; Briscoe; Ozkan, 1997).

A compactação de pós metálicos é influenciada por fatores relativos ao ferramental usado no processo de prensagem como o tipo de prensa, de matriz, o método de prensagem ou até o lubrificante utilizado nas paredes da matriz. Dentre os métodos de prensagem, podem-se citar dois principais: uniaxial e isostático. A prensagem uniaxial é amplamente usada, se comparada à isostática, pela sua praticidade, porém observando que, neste caso, são fornecidos compactados com densidades não tanto uniformes, conforme apresentado na Figura 17. A prensa uniaxial consiste de um equipamento com uma matriz rígida, aberta ou

fechada com dois punções, onde a pressão aplicada no punção superior cria uma força na direção axial ou longitudinal comprimindo o material (Klar; Samal, 2007).



Fonte: adaptado de ASM Metals Handbooks (1998).

3.4.3 Sinterização

A sinterização é a fase final do ciclo de consolidação do pó metálico, iniciado na compactação, quando o compactado verde é aquecido, resultando em alteração dimensional e aumento da densidade. A fase de sinterização consiste no aquecimento do compactado da ordem de $2/3$ a $3/4$ da temperatura de fusão da liga, onde as partículas do pó são unidas por meio do deslocamento difusional de massa e outros mecanismos de transporte atômico (Klar; Samal, 2007; German, 2005). Quando os materiais envolvidos são do estado sólido, a sinterização é denominada de fase sólida (SFS), porém se houver a formação de uma fase líquida, por conta de aditivos agregados, com ponto de fusão abaixo da temperatura de sinterização do material base, então a sinterização é denominada de fase líquida (SFL). (German, 1996; Thummler; Oberacker, 1993).

Alguns importantes parâmetros do processo de sinterização devem ser avaliados a fim de não prejudicarem as propriedades finais do material sinterizado, como, por exemplo, dependendo da temperatura de sinterização do material, faz-se necessário o uso de atmosfera controlada no forno usado, que visa minimizar qualquer reação química sobre o compactado verde, como a oxidação. Outro detalhe diz respeito ao tempo de sinterização inadequado, que

pode levar a grandes variações dimensionais na peça e na densidade final do material, gerando porosidade (ASM Metals Handbooks, 1992).

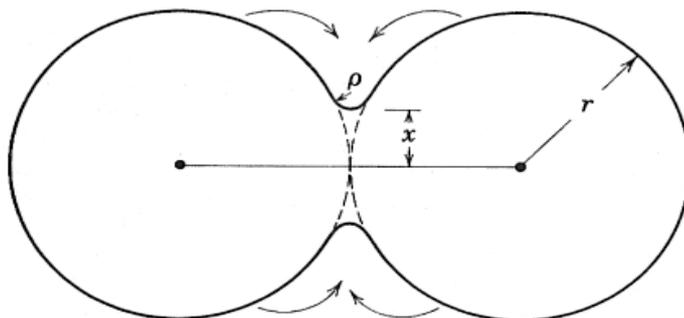
A sinterização em excesso também pode reduzir a permeabilidade, em função da diminuição de tamanho de poro, sem, no entanto, melhorar de forma significativa suas propriedades mecânicas. A presença de poros no material sinterizado ainda limita sua aplicação para componentes sob leve e médio esforço, pois os poros atuam como concentradores de tensão e afetam propriedades mecânicas como o limite de resistência à fadiga (Dhanasekaran; Gnanamoorthy, 2007).

3.4.3.1 Sinterização de fase sólida

A força motriz da sinterização no estado sólido se define como a redução da energia livre nas superfícies e interfaces do compacto de partículas ativadas termicamente. Neste contexto, é possível observar pela Figura 18 que, quando os centros das partículas se aproximam um da outro e há um rearranjo destas, alguns fenômenos podem ser notados como a contração do componente com formação de uma interface e a diminuição da porosidade e da área superficial durante o processo (German, 1996; Kaysser, 1991).

Figura 18. Mecanismo de sinterização.

Deslocamento difusional de



Fonte: Reed (1995).

Segundo Kaysser (1991), a SFS pode ser dividida em três estágios:

a) Ligação sólida com transporte de massa entre partículas e formação de “pescoços”. Uma pequena redução da porosidade e área superficial pode ser notada até que os “pescoços” correspondam a 1/3 do diâmetro das partículas;

- b) A densidade aumenta significativamente (~75%), onde não é possível mais se distinguir partículas individuais. Há um alargamento do pescoço e a porosidade agora só existe ao longo de junções triplas de grãos adjacentes. A contração é rápida com lento crescimento de grão;
- c) Os canais de porosidade se fecham com poucos poros residuais.

3.4.3.2 Difusão

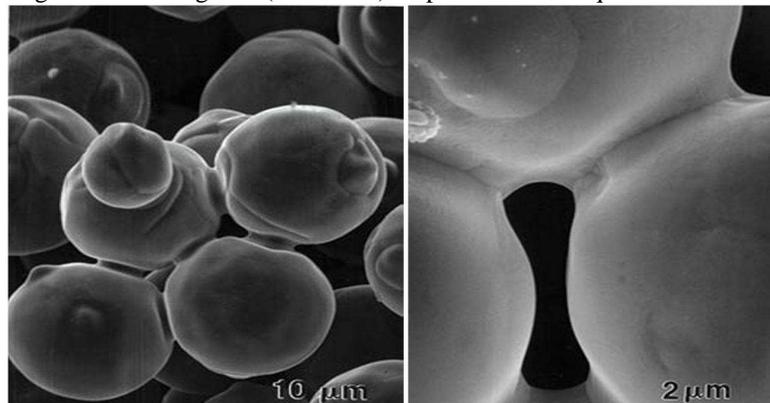
O mecanismo de difusão é um fenômeno de transferência de massa que permite que as partículas se redistribuam através do contato com outras ou ocupem espaços vazios, com objetivo de reduzir a área superficial e a energia do sistema através de força termodinâmica, diminuindo o gradiente de concentração (Klar; Samal, 2007; ASM Metals Handbooks, 1998).

Existem dois mecanismos propostos que explicam o movimento atômico na difusão em metais: a difusão por lacunas ou substitucional e a difusão intersticial. Na difusão por lacunas, um átomo se desloca de uma posição da rede cristalina para uma lacuna adjacente. Já na difusão intersticial, átomos intersticiais migram para posições intersticiais adjacentes vazias no reticulado, caracterizando um processo mais eficaz (ASM Metals Handbooks, 1998).

O fluxo difusional com transferência de massa é responsável pelo fenômeno da formação de um “pescoço” no contorno do grão das partículas, onde há diferença de concentração de defeitos cristalinos. Outros dois tipos de fluxos difusionais também podem ocorrer: a difusão superficial e a difusão volumétrica (Klar; Samal, 2007).

A Figura 19 mostra a evidência de sinterização pelo crescimento de pescoços entre duas partículas pelo movimento atômico induzido pela alta temperatura de sinterização.

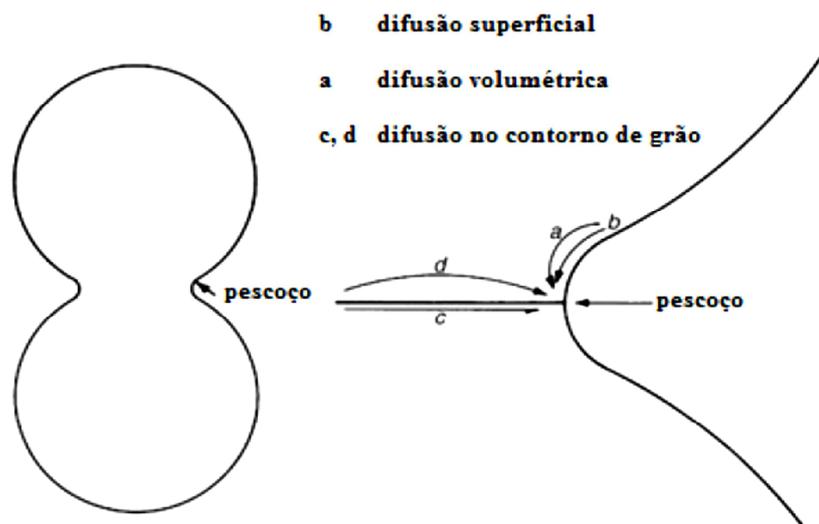
Figura 19. Micrografia (MEV/ ES) de partículas de níquel sinterizadas.



Fonte: German (2002).

Por meio da Figura 20, é possível observar a secção transversal esquemática de duas esferas de sinterização já com a formação de um pescoço. O percurso “a” mostra a difusão volumétrica a partir da superfície plana para o pescoço. O percurso “b”, a difusão da superfície do plano para o pescoço. Em “c”, a difusão no contorno de grão para o pescoço. Em “d”, a difusão volumétrica a partir do contorno de grão para o pescoço. A diferença de curvatura do pescoço com a superfície plana e adjacente provoca uma diferença de tensão e potencial químico entre os dois pontos que, por sua vez, produz um gradiente de concentração de vacâncias entre a curvatura da superfície do pescoço, a qual possui uma concentração elevada de vacâncias, e a superfície plana adjacente, que tem uma concentração mais baixa destas (ASM Metals Handbooks, 1998).

Figura 20. Possíveis fluxos difusionais no processo de sinterização.



Fonte: ASM Metals Handbooks (1998).

3.4.3.2.1 Lei de Fick

As equações fundamentais da difusão conhecidas para o transporte de massa nos três estados da matéria, sólido, líquido e gasoso, relacionam a taxa de fluxo de matéria em uma unidade de área com o gradiente (∇) de sua concentração normal a esta área (Cussler, 1984).

Para processos de difusão em estado estacionário, o fluxo J de partículas que atravessa uma unidade de área normal à direção de fluxo, por unidade de tempo, com ρ sendo a

densidade de partículas difundentes e D o coeficiente de difusão ou difusividade, representa grande parte dos fenômenos de difusão de acordo com a lei de Fick vista pela equação 3:

$$J = -D\nabla\rho \quad (3)$$

com $\rho = \rho(r; t)$, $r = (x_1; x_2; x_3)$. O coeficiente de difusão ou difusividade depende das propriedades do meio e indica o quão rápido a quantidade medida por ρ difunde-se de regiões de altas concentrações para regiões de baixas concentrações. Já o sinal negativo da equação em conjunto com o gradiente (∇) mostra que a difusão tende a ocorrer da região de maior concentração para a de menor concentração.

Na sua forma tridimensional, a equação diferencial assume a forma descrita em 4:

$$J = -(D_{xx} \frac{\partial p}{\partial x} \vec{i} + D_{yy} \frac{\partial p}{\partial y} \vec{j} + D_{zz} \frac{\partial p}{\partial z} \vec{k}) \quad (4)$$

com “ D_{ii} ” os coeficientes de difusividade ao longo dos eixos tridimensionais cristalográficos.

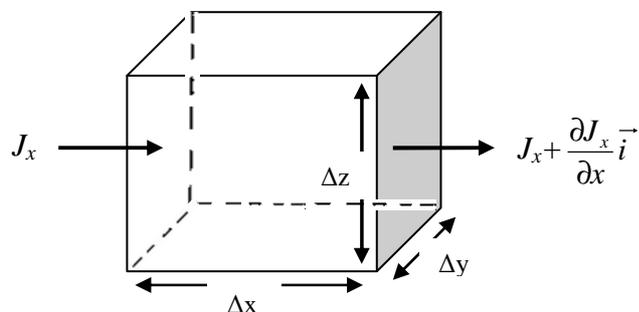
Para um meio isotrópico com simetria cúbica, por exemplo, a equação 4 pode ser simplificada assumindo a forma da equação 5:

$$J = -\left(D_{xx} \frac{\partial \rho}{\partial x} \vec{i}\right) \quad (5)$$

Logo, para processos de difusão em estados não estacionários, ou seja, quando a concentração de partículas pode variar em algum momento em relação ao tempo, é possível deduzir a segunda equação diferencial relativa a processos difusionais.

Considere o fluxo de material que atravessa o elemento de volume cúbico $\Delta x \Delta y \Delta z$, conforme apresenta a Figura 21:

Figura 21. Difusão de partículas na direção “x” através do elemento de volume.



Fonte: autor.

A taxa de matéria acumulada no elemento de volume é igual à diferença entre a taxa de matéria na entrada do volume “ $J(x)$ ” menos a matéria de saída $J(x+dx)$. Portanto a taxa de matéria resultante na difusão pode ser descrita pela equação (6):

$$[J(x) - J(x + dx)]dt \approx -\frac{\partial J}{\partial x} dx \cdot dt \quad (6)$$

Esta quantidade é igual à variação da quantidade de átomos no elemento de volume “ $dCdx$ ” quando “ dC ” significa a variação da concentração no intervalo de tempo “ dt ”.

$$dC = \frac{\partial C}{\partial t} dt \quad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} dt \cdot dx = dC \cdot dx = -\frac{\partial J}{\partial x} dx \cdot dt \quad (8)$$

Logo, temos a chamada equação da conservação em 9:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (9)$$

Substituindo J da equação 5, temos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (10)$$

Se D não depende de x , uma constante, então obtemos a segunda lei da difusão de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (11)$$

3.4.4 Adição de materiais cerâmicos

Nos últimos anos, um extenso trabalho tem sido realizado com compósitos que possuem uma matriz de metal sinterizado juntamente com partículas cerâmicas incorporadas, denominadas óxidos ou carbetos como Al_2O_3 , VC, NbC, TiC, WC. Carbetos são compostos em que o carbono é combinado com elementos menos eletronegativos de um metal ou de um semimetal para poder melhorar propriedades como a resistência ao desgaste. Possuem como características a alta dureza e módulo de elasticidade, além de resistência maior do que aços de alta resistência. Tais partículas tem atraído interesse, devido as suas excepcionais

propriedades mecânicas, físicas e químicas, com o objetivo de aumentar a eficiência da MAE e a resistência mecânica do material (Madej, 2013; Subramanian et al., 1996).

O aumento da eficiência da moagem decorre do fato de que muitas ligas possuem partículas dúcteis, como o próprio bronze de alumínio, em contraste com carbeto que possuem alta dureza, formando um sistema dúctil-frágil. Durante o processo de moagem, fatores como as colisões ocorridas entre os materiais e esferas e também o fato das partículas duras de carbeto se incorporam a matriz dúctil, elevam as tensões sobre esta matriz levando-a a ruptura. Tal processo favorece a produção de um particulado com dimensões micro e nanométricas (Madej, 2013; Suryanarayana, 2001).

A adição de carbeto na moagem aumenta a resistência mecânica do composto barrando o movimento das discordâncias que ficam obrigadas a seguirem trajetórias alternativas ou até se dividirem requerendo maior energia para superar este obstáculo. Assim, a dureza e resistência mecânica do material aumentam devido a maior dificuldade de se deformarem plasticamente (Padilha, 2000; ASM Metals Handbooks, 1998).

3.4.4.1 Carbeto de Nióbio (NbC)

O carbeto de nióbio é um metal refratário que apresenta dureza acima de 20 GPa e alto ponto de fusão, acima de 3000°C. O Brasil possui cerca de 98% das reservas conhecidas de Nb e sua demanda tem aumentado significativamente ao longo dos últimos 45 anos particularmente como um elemento de liga para aços de alta resistência e inoxidáveis. Nesses metais, o nióbio age formando como uma partícula nano dimensionada, que controla a microestrutura de forma a melhorar as propriedades mecânicas do material. Muitos estudos são realizados a respeito da sinterização de metais com adições de cerâmicos duros, como NbC, com o objetivo de produzir um composto mais resistente ao desgaste (Woydt; Mohrbacher, 2013; Handbook of Advanced Ceramics, 2003).

3.4.4.2 Carbeto de Vanádio (VC)

O carbeto de vanádio é um composto inorgânico ou também definida como uma cerâmica refratária extremamente dura e de alta densidade de 5,77 g/cm³. Apresenta alta

dureza sendo, possivelmente, o carbeto metálico conhecido de maior dureza (ASM Metals Handbooks, 1998; ASM Engineered Materials, 1994).

O carbeto de vanádio é um dos mais atrativos tipos de carbeto por suas excelentes propriedades físicas e mecânicas, tais como dureza elevada, cerca de 90 HRA, excelente resistência ao desgaste, boa resistência à corrosão, excelente resistência à alta temperatura, tendo ponto de fusão de 2810°C alta estabilidade química e estabilidade térmica, mesmo a altas temperaturas. Geralmente, o aumento do teor de vanádio (quando em equilíbrio com carbono) facilita a sinterização (Mahajan et al., 2013; Kurlov et al., 2013).

É produzido pelo aquecimento dos óxidos de vanádio com carbono a cerca de 1000°C. Pelo lado estequiométrico, o VC é um composto intersticial, onde vanádio forma a rede principal e o carbono ocupa vãos intersticiais octaédricos (Portolan et al., 2009).

3.5 Planejamento de Experimentos – DOE

A elaboração de uma pesquisa ou de um determinado processo nas diversas áreas das ciências é realizada via análise experimental para definir suas particularidades. Na avaliação de um processo, é possível modificar intencionalmente as variáveis de entrada de um sistema, a fim de propor possíveis mudanças nas variáveis de saída que possam aperfeiçoar o processo. Assim, o planejamento de experimentos surge como uma eficiente ferramenta para análise de dados via métodos estatísticos, resultando em conclusões objetivas (Montgomery, 2009).

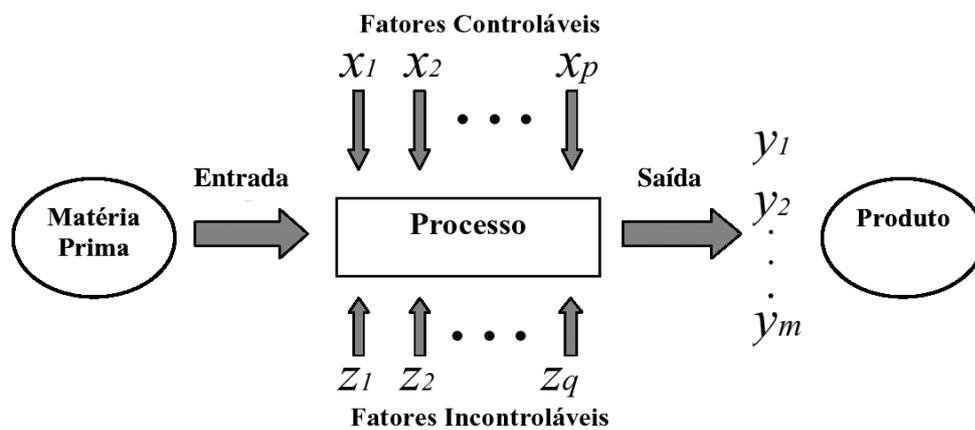
O planejamento de experimentos é uma metodologia desenvolvida nos anos de 1920 por Ronald A. Fisher com aplicação inicial em experimentos agrícolas e ciências biológicas. Na engenharia, o DOE tornou-se uma ferramenta importante para o desenvolvimento de produtos e processos, a redução da variabilidade, conformidade, do tempo de desenvolvimento e custos. A utilização em larga escala começou com o desenvolvimento de programas estatísticos computacionais que puderam fornecer melhores resultados com menor tempo e cálculos simplificados (Montgomery, 2009; Rowlands; Antony, 2003).

A seguir, as etapas pertinentes à aplicação do DOE são descritas por Montgomery (2009), Box; Hunter; Hunter (2005), entre outros autores, e ilustradas pela Figura 22:

1. Identificação o problema;
2. Escolha dos fatores e níveis de trabalho;
3. Seleção das variáveis de resposta, isto é, saídas que deverão ser otimizadas;

4. Fatores de controle ou variáveis que podem ser modificadas durante os experimentos para determinar a influência nas saídas;
5. Fatores de não controle ou variáveis que deveriam permanecer constantes durante os experimentos, mas que de alguma forma variam alterando as saídas;
6. Técnicas de planejamento experimental de acordo com o custo, tempo e metas pretendidas;
7. Realização do experimento minimizando erros experimentais;
8. Análise estatística aplicada sobre a variável de resposta influenciada pelas variáveis de controle com a ajuda de softwares como *Minitab*, *Statistica*, *Excel* e *DOE Pro*.
9. Conclusões e interpretação dos resultados.

Figura 22. Etapas do planejamento de experimentos.



Fonte: Montgomery (2009).

No que diz respeito às técnicas utilizadas em projetos no DOE, o planejamento fatorial completo e fracionado, os arranjos de Taguchi, a Metodologia de Superfície de Resposta e os experimentos de misturas são as principais. Dentre as opções, a metodologia do planejamento fatorial completo foi usada neste estudo para a análise do processo de MAE e sinterização dos pós de bronze de alumínio (Montgomery, 2009; Cornell, 2002; Tagushi, 1988).

3.5.1 Planejamento Fatorial Completo 2ⁿ

O planejamento fatorial é indicado na fase inicial de um projeto onde há a necessidade de definição dos principais parâmetros influentes, com a finalidade de avaliar os efeitos destes sobre a variável de resposta (Montgomery, 2009). Já o método fatorial completo, consiste em

testar todas as combinações entre níveis das variáveis, abrangendo todas as possibilidades experimentais. O planejamento fatorial com “n” fatores e 2 níveis é denominado planejamento fatorial 2^n , onde os fatores e os níveis são pré-determinados (Juran; Gryna; Bingham, 1974).

Como exemplo, autores como Montgomery (2009) e Devor et al. (1992) fazem a análise de um experimento de 3 fatores (A, B, C) tendo cada um 2 níveis: mínimo (-1) e máximo (+1). Neste caso, onde a matriz de planejamento experimental será 2^3 , a coluna “y” indica as respostas de cada teste e as linhas das colunas dos fatores (A, B, C), os diferentes níveis ou combinações dos fatores, conforme a Tabela 6.

Tabela 6. Planejamento experimental 2^3 .

Número do teste	Fatores de Controle			Ordem do teste (aleatório)	Resposta (y_i)
	A	B	C		
1	-1	-1	-1	6	y_1
2	+1	-1	-1	8	y_2
3	-1	+1	-1	1	y_3
4	+1	+1	-1	2	y_4
5	-1	-1	+1	5	y_5
6	+1	-1	+1	3	y_6
7	-1	+1	+1	4	y_7
8	+1	+1	+1	7	y_8

Fonte: Montgomery (2009); Devor et al. (1992).

Assim, de acordo com Montgomery (2009), a partir da matriz do planejamento experimental 2^3 é possível descrever um modelo estatístico descrito pela equação 12:

$$y_{ijk} = \mu + \mu_1\tau_i + \mu_2\beta_j + \mu_3\gamma_k + \mu_4(\tau\beta_{ij}) + \mu_5(\tau\gamma_{ik}) + \mu_6(\beta\gamma_{jk}) + \mu_7(\tau\beta\gamma_{ijk}) + \varepsilon_{ijk} \quad (12)$$

onde:

μ = média dos resultados;

$(\tau\beta_{ij})$ = efeito de interação dos fatores A e B;

$\mu_i (i = 1, \dots, 7)$ = coeficientes de regressão dos parâmetros;

$(\tau\gamma_{ik})$ = efeito de interação dos fatores A e C;

$(\beta\gamma_{jk})$ = efeito interação dos fatores B e C;

τ_i = efeito principal do fator A;

$(\tau\beta\gamma_{ijk})$ = efeito de interação entre os fatores

β_j = efeito principal do fator B;

A, B e C;

γ_k = efeito principal do fator C;

ε_{ijk} = erro experimental.

Após, é possível estimar os efeitos principais e a interação entre os diversos fatores. Os efeitos principais indicam que há uma mudança diferente da resposta média quando o nível de algum fator varia entre (-1) e (+1), mantidos os outros fatores constantes (equação 13):

$$E_i = \frac{\sum y_i \cdot x_i}{N/2}$$

(13)

onde:

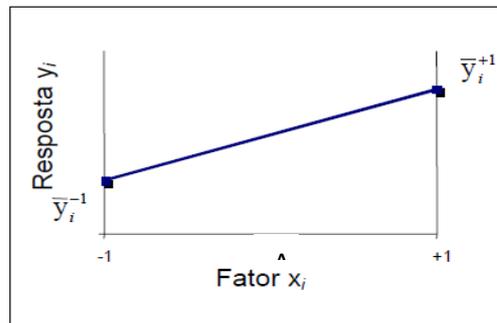
E_i = efeito estimado; N = total de observações; $\sum y_i \cdot x_i$ = somatório das respostas (y_i do experimento x valores das colunas x_i ou A, B e C);

Nesta etapa da análise, segundo Devor et al. (1992), é necessária a construção de gráficos lineares e de probabilidade normal com apoio de softwares, já citados anteriormente, para auxiliar a interpretação dos resultados em conjunto com duas importantes propriedades:

- Os sinais (\pm) indicam a direção do efeito com a variação de (-1) para (+1);
- A magnitude indica a intensidade do efeito.

A Figura 23 ilustra graficamente o efeito principal com variação média das respostas em função da mudança de nível (-1,+1) de um fator (A), mantendo outros fatores constantes.

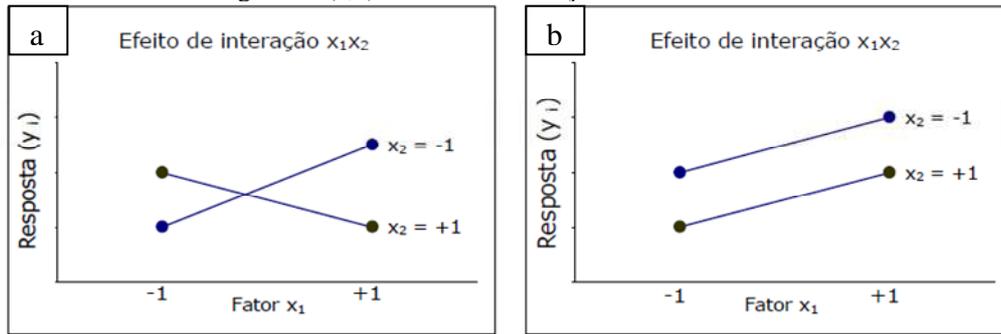
Figura 23. Efeito principal A em relação à resposta y_i .



Fonte: Galdamez (2002).

Na Figura 24, podem-se observar os gráficos dos efeitos de interação onde há variação da média de um fator em função dos níveis de outros fatores. Na Figura 24a, o efeito provocado pela variação no nível do fator A depende do nível do fator B, o que caracteriza interação entre A e B. Já na Figura 24b, como as retas de interação estão paralelas, não há dependência entre os fatores A e B, já que a mudança de nível de A, independe do nível de B.

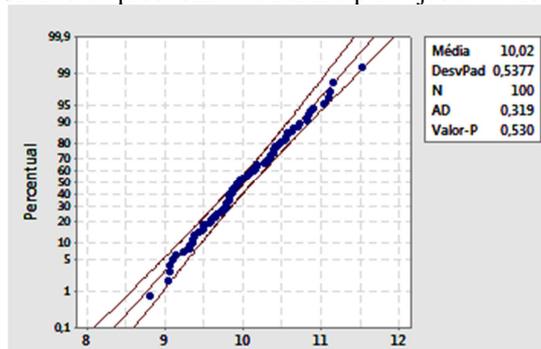
Figura 24 (a,b). Efeitos de interação entre os fatores A e B.



Fonte: Galdamez (2002).

O gráfico de probabilidade normal, Figura 25, mostra que os efeitos principais, que são desprezíveis, se distribuem segundo uma distribuição normal centrada em zero e com variância, se concentrando ao longo de uma reta normal (Montgomery, 2009).

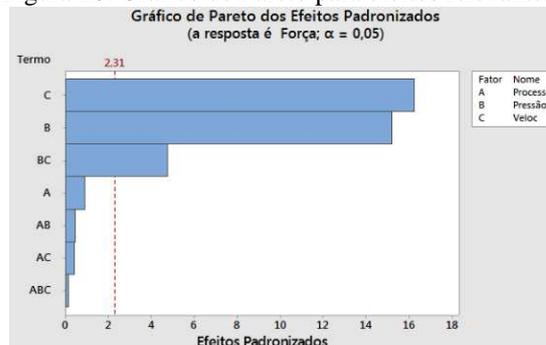
Figura 25. Gráfico de probabilidade normal para ajuste de distribuição.



Fonte: Minitab Inc. (2016).

O gráfico de Pareto, Figura 26, determina a magnitude de um efeito, avaliando quais são realmente relevantes em uma margem de erro (linha vermelha). Logo, todo efeito que se estende além da linha de referência é dito potencialmente importante (Montgomery, 2009).

Figura 26. Gráfico de Pareto para efeitos relevantes.

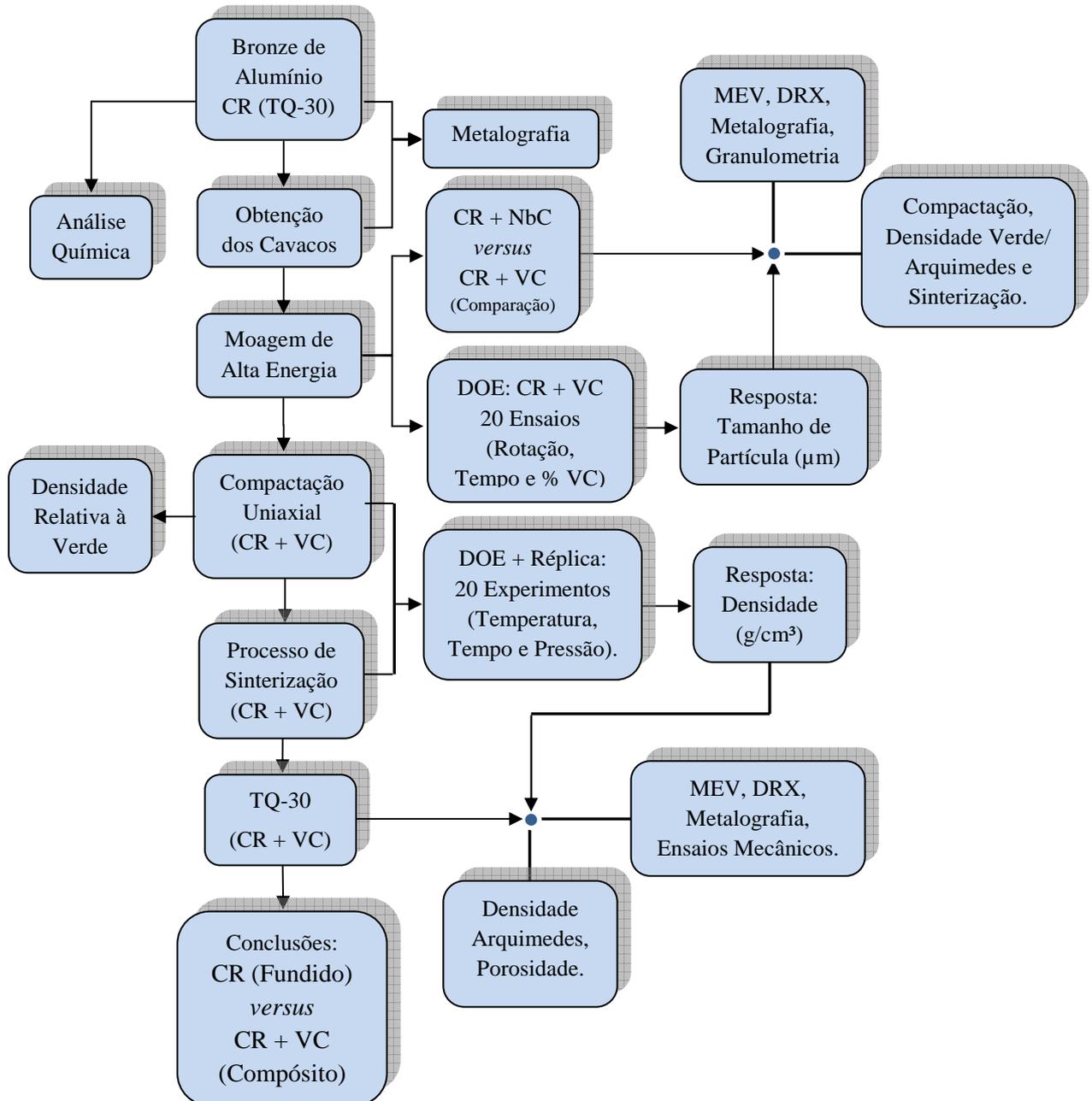


Fonte: Minitab Inc. (2016).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 27 mostra um fluxograma experimental esquemático que descreve a rota de desenvolvimento deste projeto.

Figura 27. Fluxograma esquemático da rota de desenvolvimento do projeto.



Fonte: autor.

4.1 Materiais

O material utilizado nesta pesquisa é a liga bronze de alumínio, gentilmente doada pela empresa fabricante de componentes para trem de pouso, *Eleb Equipamentos LTDA*, de São José dos Campos/ SP.

Os carbeto definidos para o processo de moagem foram o NbC e o VC, ambos produzidos pela empresa *Hermann C. Starck* com granulometria de 3 a 6 μm e 3 a 4 μm , respectivamente. Estes dois tipos de carbeto foram selecionados via referencial bibliográfico por sua aplicação na cominuição de partículas de ligas metálicas com resultados satisfatórios.

4.2 Métodos

Neste capítulo, os métodos experimentais utilizados para transformar o cavaco da liga de bronze de alumínio em um novo compósito serão detalhados, além das técnicas aplicadas na caracterização desse novo material.

Todos os equipamentos empregados na fase experimental encontram-se disponíveis nos laboratórios do Instituto de Engenharia Mecânica (IEM) da Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI, com exceção da determinação da composição química do material, que foi gentilmente realizada pela Indústria de Material Bélico do Brasil – *Imbel*.

O processo de moagem de alta energia (MAE) foi uma das fases mais importantes de todo o projeto, uma vez que a produção de um compósito, pela rota de metalurgia do pó, com propriedades semelhantes a do material CR, requereu tempo e empenho na fase experimental.

A definição dos parâmetros relacionados à MAE e à sinterização se deu via pesquisa bibliográfica sobre ligas metálicas com os temas MP, MAE, compactação e sinterização. A partir desse referencial, determinaram-se os parâmetros mais relevantes a moagem: o tempo de moagem, a rotação do moinho, a relação massa/esferas e porcentagem de carbeto.

Para o processo de compactação e sinterização, os principais parâmetros são: temperatura e tempo de sinterização, além de pressão de compactação.

A etapa de moagem foi dividida em duas séries de experimentos, onde houve a adição dos dois diferentes carbeto, NbC e VC, com o objetivo de verificar qual a eficiência de cada um na MAE da liga de bronze de alumínio.

A sinterização também foi dividida em duas séries de experimentos para que fosse possível analisar as densidades a verde e do material sinterizado, além de sua porosidade.

4.2.1 Bronze de Alumínio no Estado Como Recebido (CR)

O material no estado CR, Figura 28, foi submetido aos seguintes ensaios e análises:

- Análise química;
- Caracterização microestrutural (MO, MEV, EDS, DRX);
- Ensaios mecânicos de dureza e compressão;
- Determinação da densidade aparente (princípio de Arquimedes) e teórica.

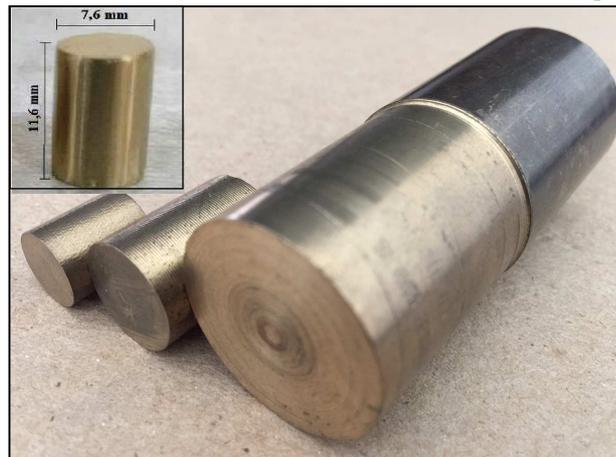
A composição química qualitativa e quantitativa do bronze de alumínio no estado CR foi determinada via espectrometria de emissão óptica (OES) utilizando excitação de arco e de centelha, por meio de um espectrômetro da marca *Spectro*, modelo *SpectroMaxx*, disponível nas instalações da *Imbel*, fábrica de Itajubá.

Para a caracterização microestrutural, o material CR foi preparado via processo metalográfico, onde amostras de 1 cm de diâmetro por 1 cm de altura foram embutidas, lixadas (600 a 1200 *mesh*), polidas (alumina de 1, 0,3 μ m e OPU) e atacadas quimicamente por 5 segundos em solução de cloreto férrico (5% HCl + 5% FeCl₃).

Os ensaios de dureza foram realizados no material CR com 12 medidas na escala *Rockwell B* (HRB) por meio de um durômetro da marca *OttoWolpert – Werke*. As durezas do material CR serão apresentadas junto com os resultados de dureza das amostras sinterizadas.

Para a realização dos ensaios de compressão, utilizou-se uma máquina universal de ensaios da marca *Kratos*, modelo K10002 de 10t. O material no estado CR foi usinado e lixado, sendo transformado em corpos de prova cilíndricos com medidas de diâmetro de 7,6 mm e altura de 11,6 mm. Estas dimensões foram determinadas segundo a norma ASTM E9-09 (2018). Foram produzidas 2 amostras do material no estado CR para este ensaio.

Figura 28. Amostras de bronze de alumínio no estado CR. Em detalhe o CP para ensaio de compressão.

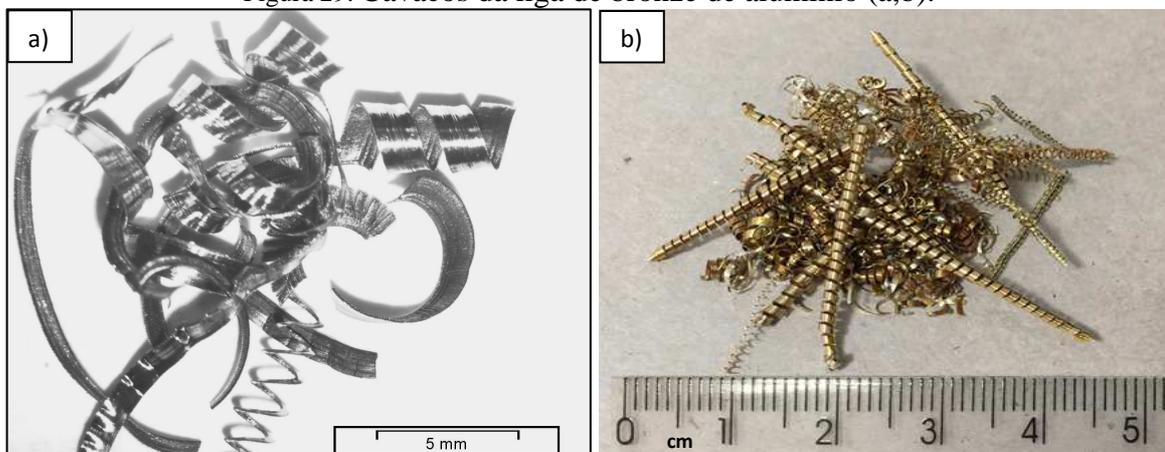


Fonte: autor.

4.2.2 Processo de Usinagem

Os cavacos da liga de bronze de alumínio foram obtidos por processo de usinagem da barra do material com os seguintes parâmetros: velocidade de corte (v_c) de 55 m/min, avanço (f_n) de 0,1 mm/rotação e profundidade de corte (a_p) de 0,2 mm, sem o uso de lubrificantes para evitar a contaminação por óleo solúvel. Com a obtenção dos cavacos, (Figura 29) foi possível realizar sua caracterização microestrutural via metalografia, onde amostras foram embutidas, lixadas, polidas para análise via MO. Na Figura 29a é mostrada uma micrografia obtida via estereoscópio para descrever a proporção média dos tamanhos dos cavacos da liga e na Figura 29b uma convencional.

Figura 29. Cavacos da liga de bronze de alumínio (a,b).



Fonte: autor.

4.2.3 MAE da Liga Bronze de Alumínio com Adição de Carbetos

A moagem dos cavacos com a adição de carbetos, a fim de aumentar a eficiência do processo, foi realizada um moinho planetário, da marca *Noah-Nuoya*, modelo NQM 0,2L, com atmosfera de argônio para evitar a oxidação dos pós. Devido a testes realizados a priori e a maior dureza do VC, já se supunha que este se mostraria mais eficiente que o NbC. A partir destas premissas, para se verificar a eficiência ideal do NbC, foi adotado um tempo de moagem maior para este carbeto, mantendo-se constantes os outros parâmetros e valores :

- Adição de NbC: tempo de moagem 100 h., rotação de 350 rpm e adição de 3% (peso) NbC.
- Adição de VC: tempo de moagem 50 h., rotação de 350 rpm e adição de 3% (peso) NbC.

O processo parte da quebra dos cavacos usinados em pedaços menores, com aproximadamente 10 mm, onde foram pesados 30 g destes para serem inseridos com 3% de carbeto e 1% de ácido esteárico (% em massa), em um jarro de aço inoxidável com 600 g de esferas de três diâmetros diferentes e mesma proporção: grandes (21 mm), médias (13 mm) e pequenas (8 mm). A relação massa/esfera foi fixada na proporção de 1:20.

A adição de ácido esteárico se justifica por ser um ACP, que age como desaglomerante para evitar que a moagem seja afetada pela soldagem a frio das partículas dos pós.

A evolução do tamanho de partículas, com os respectivos desvios padrão (DP) na moagem com adição de NbC, foi avaliada com a caracterização de amostras de pós escolhidos em 5 tempos diferentes de moagem: 10, 30, 50, 70 e 100 horas. A Tabela 7 apresenta as massas medidas das amostras para cada tempo.

Tabela 7. Parâmetros e massas dos materiais aplicados na MAE com NbC.

Amostras	Tempo (h)	Cavacos (g) (DP=±0,0233)	NbC (g) (DP=±0,0027)	Ácido Esteárico (g) (DP=±0,0024)	Esfera 21 mm (g) (DP=±2,65)	Esfera 13 mm (g) (DP=±1,11)	Esfera 8 mm (g) (DP=±0,98)
1	10	30,0018	0,9061	0,3040	198,04	200,12	203,56
2	30	30,0500	0,9067	0,3046	199,56	201,58	201,52
3	50	30,0070	0,9035	0,3030	204,04	200,45	201,75
4	70	30,0120	0,9012	0,3012	202,41	200,22	201,34
5	100	30,0480	0,9080	0,3078	203,76	198,48	201,12

Fonte: autor.

Para efeito de comparação entre os carbetos, foi escolhido o tempo de 50 horas de moagem com VC onde, pela Tabela 8, é mostrada a massa dos materiais utilizados.

Tabela 8. Parâmetros e massas dos materiais aplicados na MAE com VC.

Amostras	Tempo (h)	Cavacos (g)	VC (g)	Ácido Esteárico (g)	Esfera 21 mm (g)	Esfera 13 mm (g)	Esfera 8 mm (g)
1	50	30,0024	0,9092	0,3016	199,24	201,17	202,36

Fonte: autor.

4.2.4 Compactação e Sinterização dos Pós com Adição de Carbetos

Para o processo de compactação, as amostras dos pós, com diferentes tempos de moagem e adições de carbetos, foram submetidas à temperatura de sinterização de 900°C.

As amostras, em ambas as condições, foram confeccionadas com 1,0 grama de material (bronze de alumínio + 3 % do carbetos) misturado com 1 % do aglomerante estearato de zinco para compactação em prensa uniaxial com capacidade de 10 toneladas, na qual foi aplicada a carga de 400 MPa durante 30 segundos e por 3 vezes.

Depois de transformadas em peletes, seu diâmetro e altura foram determinados para o cálculo da densidade a verde, segundo a equação 14:

$$\rho_v = \frac{m}{V} = \frac{m}{\left(\pi \cdot d^2 / 4\right) h} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (14)$$

onde:

m : massa da amostra (g);

V : volume do corpo de prova (cm³);

d : diâmetro do pellet (mm);

h : altura do pellet (mm).

A Tabela 9 mostra as massas da mistura dos pós e parâmetros do processo de sinterização definidos para ambas as amostras contendo os dois diferentes carbetos.

Tabela 9. Amostras compactadas para sinterização.

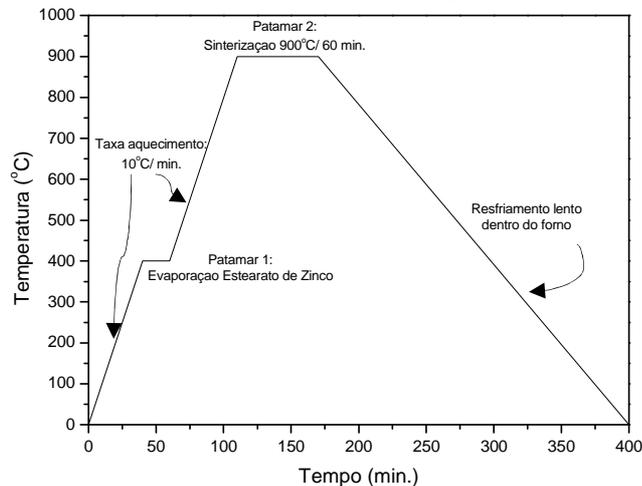
Amostras	Carbeto	Temperatura de Sinterização (°C)	Bronze de Alumínio (g) ($DP=\pm 0,0069$)	Estearato de Zinco (g) ($DP=\pm 0,0008$)
1	NbC	900	0,9617	0,0118
2	VC	900	0,9519	0,0106

Fonte: autor.

A sinterização foi realizada em um forno *EDG 3000/ 3P-S* sob vácuo produzido por bomba mecânica, com capacidade de 10^{-2} mbar, para evitar processos de oxidação.

Um tubo de quartzo ligado a bomba foi utilizado como recipiente de armazenamento das amostras, que foram aquecidas a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 400°C (patamar 1), por 20 minutos para a evaporação do aglomerante. Em seguida, à mesma taxa de aquecimento, as amostras atingiram a temperatura de sinterização de 900°C , onde permaneceram por mais 60 minutos (patamar 2). Ao final, as amostras foram arrefecidas no interior do forno. A Figura 30 apresenta as etapas de sinterização, passo a passo.

Figura 30. Evolução da temperatura durante o processo de sinterização.



Fonte: autor.

4.2.5 Planejamento Experimental (DOE) da MAE do Bronze de Alumínio com VC

O planejamento de experimentos da MAE com adição de VC adotou a mesma metodologia já usada na produção dos pós já citados, isto é, foi realizada em um moinho

planetário com atmosfera de argônio e os cavacos usinados também sofreram quebra para alcançarem menores tamanhos (~10 mm).

A relação massa/esfera foi mantida em 1:20 e, dessa forma, foram pesados 30 g de material com 1% de ácido esteárico para inserção em um jarro de aço inoxidável com 600 g de esferas na mesma proporção e em três diferentes diâmetros (21, 13 e 8 mm).

Nesta fase, foram seguidas as proporções indicadas pelo planejamento de experimentos, no que se refere aos níveis de variação dos parâmetros analisados, isto é, na MAE da liga de bronze de alumínio com adição de VC, optou-se por uma análise minuciosa com a construção de um projeto experimental, que determinou de maneira consistente a condição otimizada para resposta “menor tamanho de partículas”.

Assim, de acordo com a metodologia DOE, onde o número de experimentos é determinado pelo planejamento fatorial 2^n , foram variados “n=3” parâmetros, que geraram 8 experimentos, com níveis mínimos, máximos e intermediários (center points).

Para se obter uma maior confiabilidade dos resultados, realizou-se a réplica dos 8 experimentos e mais outros 4 testes com medidas intermediárias ou center points, totalizando assim 20 experimentos ao todo para a MAE com a adição de VC. A variação dos principais parâmetros e seus níveis pode ser vista na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros e níveis usados na moagem do cavaco de bronze de alumínio.

Parâmetros	Níveis	Center points
Rotação	250 – 350 (rpm)	300 (rpm)
Tempo de moagem	10 – 50 (h)	30 (h)
% VC	1 – 3% (g)	2% (g)

Fonte: autor.

O projeto de experimentos com seus níveis máximos, mínimos e intermediários, em conjunto com os parâmetros definidos, podem ser vistos na Tabela 11 junto às respectivas massas dos cavacos moídos, do VC, de ácido esteárico e dos corpos de moagem ou esferas.

Tabela 11. Parâmetros e composições de materiais aplicados na MAE.

Amostras	Rotação (rpm)	Tempo (h)	VC (%)	Cavacos	VC	Ácido	Esfera 21	Esfera 13	Esfera 8
				(g) (DP=±0,3219)	(g) (DP=±0,2762)	Esteárico (g) (DP=±0,0042)	mm (g) (DP=±4,11)	mm (g) (DP=±2,30)	mm (g) (DP=±1,36)
1	-1	-1	-1	30,2600	0,3109	0,3051	197,64	202,17	202,86
2	+1	-1	-1	30,8980	0,3154	0,3069	196,16	202,50	200,41
3	-1	+1	-1	30,1355	0,3028	0,3029	206,44	204,40	201,30
4	+1	+1	-1	30,7742	0,3011	0,3060	201,31	202,62	200,38
5	-1	-1	+1	30,0070	0,9035	0,3030	200,06	200,48	200,32
6	+1	-1	+1	30,3697	0,9384	0,3143	208,49	205,59	203,23
7	-1	+1	+1	30,9068	0,9087	0,3023	197,63	196,15	200,07
8	+1	+1	+1	30,0120	0,9012	0,3012	198,81	200,41	199,52
9	-1	-1	-1	30,3389	0,3145	0,3045	204,85	198,23	201,39
10	+1	-1	-1	30,5357	0,3049	0,3029	203,34	203,62	200,42
11	-1	+1	-1	30,7213	0,3103	0,3063	201,44	202,40	201,37
12	+1	+1	-1	30,3594	0,3183	0,3025	201,83	201,78	200,98
13	-1	-1	+1	30,3202	0,9041	0,3135	198,24	200,49	201,59
14	+1	-1	+1	30,4481	0,9202	0,3111	200,14	199,23	202,10
15	-1	+1	+1	30,7460	0,9115	0,3072	203,78	201,25	202,92
16	+1	+1	+1	30,0120	0,9012	0,3012	198,81	200,41	199,52
17	0	0	0	30,9974	0,6327	0,3045	197,56	205,58	200,55
18	0	0	0	30,4415	0,6400	0,3031	190,30	200,55	202,30
19	0	0	0	30,0011	0,6044	0,3023	197,14	202,64	204,74
20	0	0	0	30,2602	0,6228	0,2968	196,59	201,70	202,52

Fonte: autor.

4.2.6 Planejamento Experimental (DOE) da Compactação e Sinterização do Bronze de Alumínio com VC

Depois de aplicada a metodologia DOE na MAE, levou-se em consideração a aplicação do planejamento de experimentos nos processos de compactação e sinterização desses pós. A etapa de experimentos também foi definida pelo software *Minitab*®, onde os parâmetros definidos foram inseridos com níveis máximos, mínimos e intermediários (center points).

Por meio de referencial teórico, foram estabelecidos 3 parâmetros com 2 níveis, que deram origem a 8 experimentos, de acordo com a expressão do planejamento fatorial 2^n . Com o acréscimo de uma réplica de 8 novos testes, para se obter maior confiabilidade nos resultados, e mais 4 center points, foi possível realizar um total de 20 experimentos. Os principais parâmetros e seus níveis podem ser vistos na Tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros e níveis dos processos de compactação e sinterização.

Parâmetros	Níveis	Center points
Temperatura de Sinterização	700 – 900 (rpm)	800 (rpm)
Tempo de tratamento	30 – 60 (min)	45 (min)
Pressão Uniaxial	200 – 400 (MPa)	300 (MPa)

Fonte: autor.

Desta forma, foram moldadas 20 amostras com 1,0 g de material cada (bronze de alumínio + 3% VC) e misturadas com 1% do ACP estearato de zinco, um aglomerante que auxilia na prensagem e evita a delaminação da amostra, para serem compactadas em prensa uniaxial por 30 segundos e por 3 vezes, com devidas pressões estabelecidas pelo software estatístico, conforme visto na Tabela 13.

Foi utilizado ácido esteárico, diluído, para ser borrifado na matriz e nos punções, a fim de lubrificá-los e evitar que as amostras aderissem durante a prensagem.

Depois de transformadas em peletes, foram determinadas a altura e o diâmetro para o cálculo da densidade a verde do material (equação 14).

O tratamento de sinterização de todas as amostras geradas pelo planejamento de experimentos, nas diversas condições estabelecidas, seguiu o mesmo roteiro já apresentado, isto é, foi realizado em forno a vácuo produzido por bomba mecânica, a fim de evitar oxidação. As amostras foram tratadas no interior de um tubo de quartzo e então foram aquecidas a taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 400°C por 20 minutos, para a evaporação do aglomerante, e após, foram elevadas a temperatura de sinterização de 900°C , por mais 60 minutos. Por fim, as amostras também foram resfriadas no interior do forno.

Tabela 13. Parâmetros e composições de materiais aplicados na sinterização.

Amostra	Temperatura de Sinterização (°C)	Tempo de Tratamento (min)	Pressão (MPa)	Bronze de Alumínio (g) <i>(DP=±0,0120)</i>	Estearato de Zinco (g) <i>(DP=±0,0016)</i>
1	-1	-1	-1	1,0137	0,0157
2	+1	-1	-1	1,0149	0,0094
3	-1	+1	-1	1,0352	0,0110
4	+1	+1	-1	1,0485	0,0103
5	-1	-1	+1	1,0074	0,0106
6	+1	-1	+1	1,0175	0,0145
7	-1	+1	+1	1,0173	0,0129
8	+1	+1	+1	1,0156	0,0113
9	-1	-1	-1	1,0089	0,0110
10	+1	-1	-1	1,0155	0,0105
11	-1	+1	-1	1,0365	0,0120
12	+1	+1	-1	1,0432	0,0129
13	-1	-1	+1	1,0370	0,0110
14	+1	-1	+1	1,0327	0,0117
15	-1	+1	+1	1,0180	0,0108
16	+1	+1	+1	1,0301	0,0106
17	0	0	0	1,0188	0,0111
18	0	0	0	1,0100	0,0108
19	0	0	0	1,0204	0,0100
20	0	0	0	1,0172	0,0099

Fonte: autor.

4.2.6.1 Tratamento Térmico: Têmpera seguida de Revenimento

O TT de têmpera seguida de revenimento ou TQ-30 foi definido pela norma ASTM_B150/B150M-1 ASTM B150/ B150M-12, 2012 e foi realizado em amostras já sinterizadas para fins de comparação de valores de resistência a compressão destas, com amostras somente sinterizadas e também o material CR.

Assim, as amostras tratadas após sinterização, segundo com TQ-30, sofreram dois tipos de tratamentos térmicos: têmpera a 900°C por 2 horas com resfriamento brusco em água e, em

seguida, revenimento a 500°C por um período de 2 horas, com resfriamento ao ar. Em outras palavras, após a prensagem uniaxial, as amostras foram sinterizados, temperados e revenidos.

Neste processo foi utilizado um forno da marca *JUNG*, modelo LF00212, com potência de 1,1 kW e atmosfera controlada. As amostras foram inseridas cuidadosamente em regiões centrais do forno para evitar possíveis diferenças de temperatura, devido este forno possuir resistência externa.

4.2.7 Caracterização Microestrutural: Pós e Material Sinterizado

As caracterizações microestruturais das amostras em pó e daquelas sinterizadas foram realizadas via metalografia com um MO *Carl Zeiss Jenavert*®, com câmera digital acoplada e analisador de imagens *Image Analyzer Pro-Plus*®.

A análise das partículas e a morfologia dos pós e do material sinterizado, bem como a análise química semiquantitativa dos materiais, foi realizada por um MEV *Carl Zeiss Evo*® MA15 com detectores de elétron secundário (SE) e retroespalhado (ERE).

As amostras em pó destinadas a análise no MEV foram inseridas em um *becker* com álcool etílico e a desaglomeração via ultrassom por 30 minutos. Após, o líquido com o pó diluído foi gotejado em um porta amostra até sua secassem por completo. O objetivo deste procedimento foi de desaglomerar as partículas do pó e facilitar a análise em resoluções mais altas. Após a preparação das amostras, a análise se deu pelo modo ES, onde o tamanho das partículas e a morfologia do pó foram analisados. Nos modos ERE e EDS/ *Mapping* foi avaliada presença dos carbeto na matriz do material.

Já as amostras sinterizadas submetidas ao MEV foram embutidas após o processo de sinterização, lixadas e polidas para a observação da morfologia do material pós sinterizado e da porosidade resultante deste processo. Além disso, pelo modo EDS foi observada a composição semi quantitativa do material nesta condição. Nos modos *mapping* e *line scan*, foi observada a distribuição de nanopartículas de contendo vanádio e outros elementos de liga, inseridas na matriz do material.

A distribuição de tamanho de partículas, em função do tempo de moagem, foi efetuada no equipamento *Microtrac Bluewave S3500*® composto por 2 lasers com comprimentos de onda no vermelho (780 nm) e no azul (405 nm). Para esta análise, os pós em cada condição

também tiveram que ser desaglomerados por meio de ultrassom para que a análise de difração a laser não fosse influenciada por partículas aglomeradas.

As fases presentes nos pós, tanto com NbC quanto com VC, e no material sinterizado, assim como a influência do processo de MAE na rede cristalina do material foram analisadas via DRX por um difratômetro *PANalytical X'Pert Pro®* com radiação CoK_α , ângulo de varredura de 30° a 90° (Figura 39). Todas as amostras, de ambas as condições de processamento, foram analisadas com passo no goniômetro de 0,02° e tempo de contagem por passo de 1 segundo.

4.2.8 Caracterização Mecânica: Material Sinterizado

A caracterização mecânica das amostras sinterizadas foi realizada por meio de ensaios de dureza e compressão para a determinação da resistência para estes parâmetros.

Para os ensaios de dureza foram confeccionadas amostras de 3,4 g para a realização de 12 medidas na escala HRB, no mesmo durômetro utilizado para as durezas do material CR. A princípio, as durezas foram realizadas em amostras nas condições de sinterizada e naquelas sinterizadas e tratadas segundo a norma TQ-30. Porém, devido à alta fragilidade superficial do material apenas sinterizado, não foi possível aferir os valores deste parâmetro nesta condição.

As amostras produzidas para o ensaio de compressão assumiram formato cilíndrico com massa de aproximadamente 3,4 g, diâmetro de 8 mm e altura de 13,5 mm. Estas dimensões foram definidas para que a altura do corpo de prova fosse de 1,5 a 2,0 vezes maior que o seu diâmetro, segundo a norma ASTM E9-09 (2018).

Assim, foram elaboradas 7 amostras para cada condição processada (sinterizadas e sinterizadas + TQ-30). Cada amostra foi produzida a partir de 3,4 g do bronze de alumínio em pó com adição de 1% de estearato de zinco (0,034 g). Os pós foram misturados até assumirem uma forma homogênea. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios da marca *EMIC*, modelo DL3000, com capacidade de 3t de carga.

4.2.9 Determinação da Densidade e Porosidade

A densidade aparente dos materiais sinterizados em todas as condições foi determinada pelo princípio de Arquimedes, onde os corpos de prova foram imersos em água destilada por

24 horas antes de serem tomadas as medidas, de acordo com a NBR 6220: 2011. Foi usada uma balança de precisão *Shimadzu* AUY 220 de quatro dígitos, na qual foram medidas as massas seca, úmida e imersa dos corpos de prova. Por meio desses valores, foi possível calcular a densidade aparente para materiais porosos, definida pela equação 15:

$$\rho_{aparente} = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \cdot \rho_{\text{água}} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (15)$$

onde:

m_s : massa seca da amostra em g; ρ_{H2O} densidade da água na temperatura ambiente em g/cm^3 .
 m_u : massa úmida da amostra em g;
 m_i : massa amostra imersa em g em água;

Com relação à porosidade aparente do material sinterizado em todas as condições, esta foi obtida de duas maneiras para fins de comparação entre os valores:

1) Via cálculo da fração volumétrica de porosidade do material sinterizado pela equação 16:

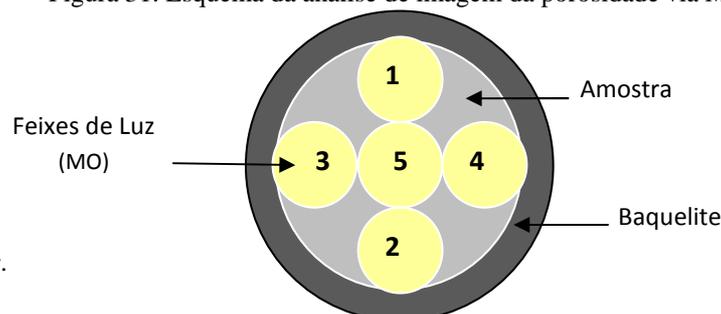
$$\varepsilon_{aparente} = 1 - \left(\frac{\rho_a}{\rho_t} \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (16)$$

onde:

ρ_a : densidade aparente da amostra sinterizada em g/cm^3 ;
 ρ_t : densidade teórica do material CR em g/cm^3 .

2) Via software analisador de imagens que compõe o MO. Para que as medidas feitas pelo software fossem mais precisas, foram tomadas cinco imagens de cada amostra com aumento de 100x abrangendo regiões da circunferência da seguinte forma: superior (1), inferior (2), laterais (3 e 4) e central (5) (Figura 31). Após, a média das medidas representou a porosidade da amostra.

Figura 31. Esquema da análise de imagem da porosidade via MO.



Fonte: autor.

5 RESULTADOS & DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Liga Bronze de Alumínio no estado CR e Carbetos

5.1.1 Análise de Composição Química

A análise da composição química da liga em estudo pode ser verificada na Tabela 14.

Tabela 14. Análise química da liga bronze de alumínio (% em massa).

Elemento	Cu	Al	Fe	Ni	Mn	Zn	Sn	Si	Cr	Co
Concentração	73,6	12,69	7,2	4,87	0,940	0,0047	0,0140	0,0380	0,0120	0,0260

Fonte: autor.

É possível qualificar o bronze de alumínio utilizado nesta pesquisa como similar à liga classificada pela norma UNS C63020, segundo a ASTM B150/ B150M-12 (2012) descrita na Tabela 15, que determina a porcentagem dos elementos químicos que constituem a liga. Embora os valores de composição química não sejam exatamente os mesmos, por comparação, a liga descrita como UNS C63020 é a que mais se assemelha com o bronze de alumínio aqui adotado, principalmente, com relação às porcentagens de Al, Fe, Ni e Mn.

Tabela 15. Composição química da liga Bronze de Alumínio UNS C63020 (% em massa).

Elemento	Cu	Al	Fe	Ni	Mn	Zn	Sn	Si	Cr	Co
Concentração	74,5	10.0-11.0	4.0-5.5	4.2-6.0	1.5	0,30	0,25	0,15	0,05	0,2

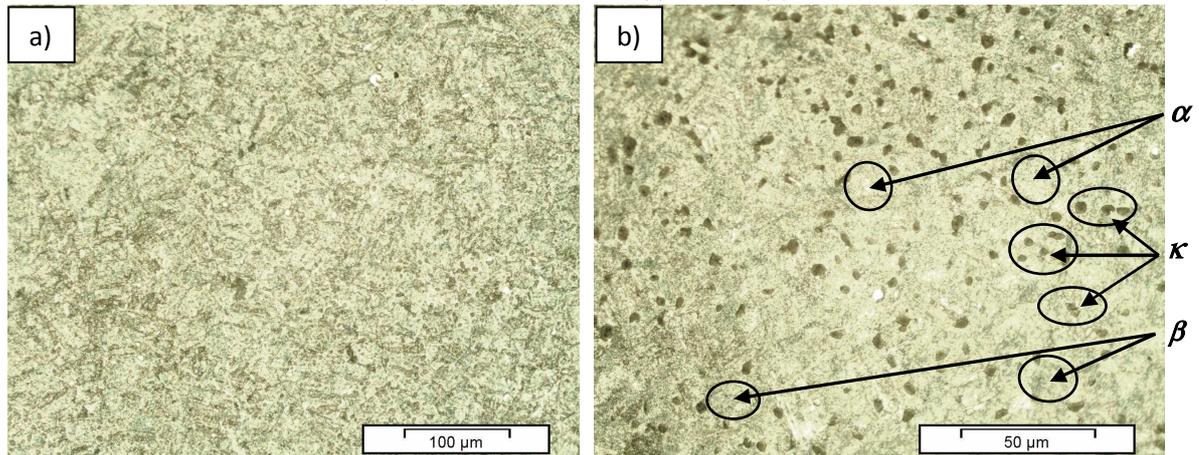
Fonte: autor.

5.1.2 Caracterização Microestrutural

O material no estado CR e o cavaco obtido via usinagem foram caracterizados via metalografia para verificação da microestrutura. As Figuras 32 e 33 mostram a microestrutura obtida por MO e MEV do material CR, que passou por TT, conforme descrito na norma TQ-30 (ASTM B150/ B150M-12, 2012), isto é, têmpera seguida de revenimento.

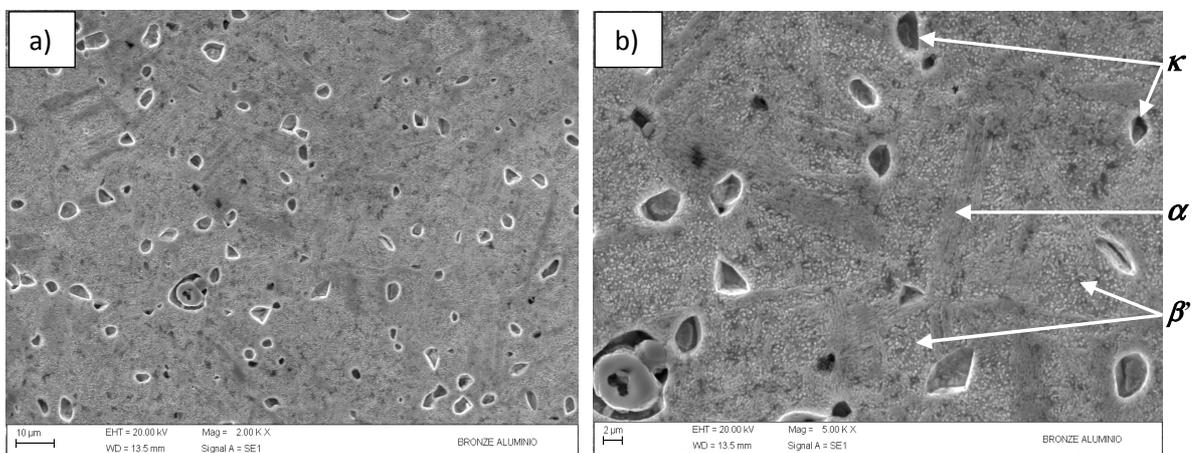
Verificou-se que o tratamento TQ-30 promoveu a homogeneização da microestrutura resultante da têmpera de fabricação, além de precipitar a fase κ (AlFe/AlFe₃), como partículas escuras, sobre a matriz α (Cu), como observado pelas (Rodrigues; Melo; Paes, 2012).

Figura 32. Micrografia (MO) do material CR com tratamento térmico TQ-30. Ataque químico cloreto férrico (5s). Aumento de 200X (a) e 500X (b).



Fonte: autor.

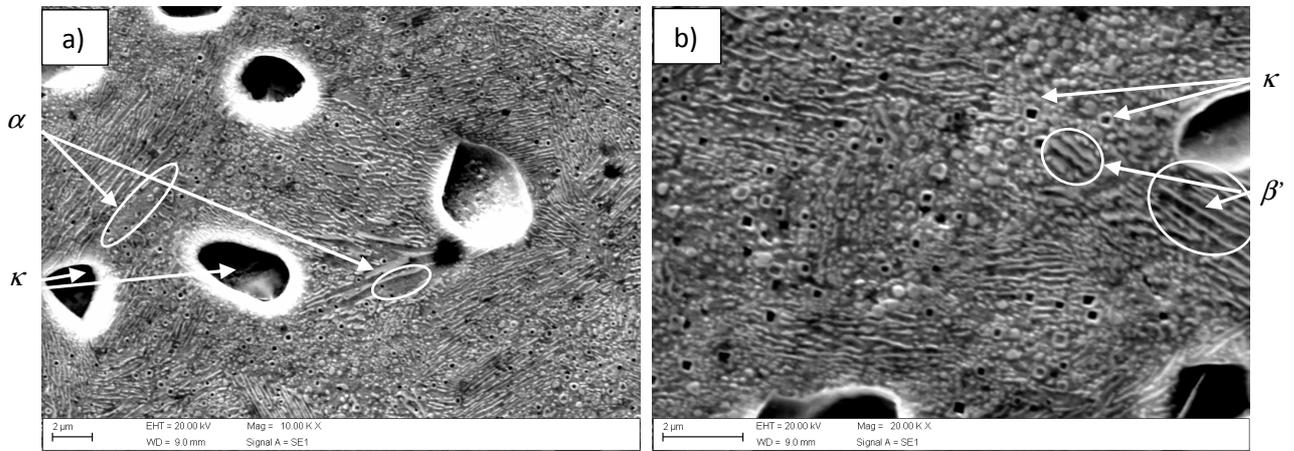
Figura 33. Micrografia (MEV/ES) do material CR com tratamento térmico TQ-30. Ataque químico com cloreto férrico (5s) e aumento de 2000X (a) e 5000X (b).



Fonte: autor.

Na Figura 34, é possível verificar com maior resolução a presença das fases α , β' e os precipitados κ na microestrutura no material CR. Após o ataque químico, o material no estado CR revelou possuir uma matriz predominantemente martensítica, com o acréscimo de regiões mais planas e uniformes da fase α , juntamente com as variações da fase intermetálica κ .

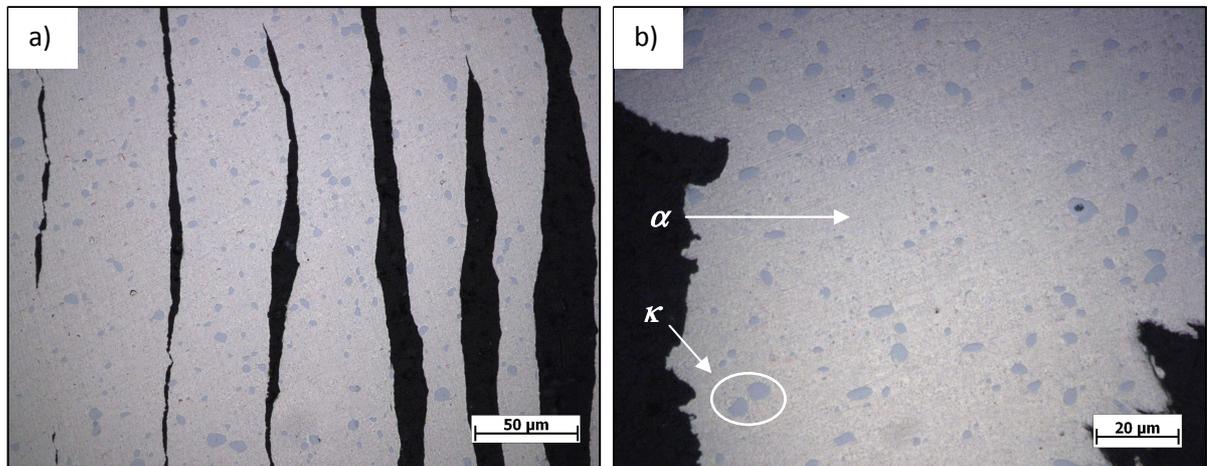
Figura 34. Micrografia (MEV/ES) da liga bronze alumínio no estado CR atacada quimicamente (cloreto férrico) por 5s: ampliação de 10000X (a) e 20000X (b).



Fonte: autor.

Nos cavacos, mesmo não atacados quimicamente, é possível observar partículas escuras ou manchas na microestrutura que também indicam a presença dos precipitados κ , oriundos do TT recebido pela liga para aplicações aeronáuticas, mostrados na Figura 35.

Figura 35. Micrografia (MO) do cavaco de bronze alumínio com TT TQ-30. Aumento de 500X (a) e 1000X (b).



Fonte: autor.

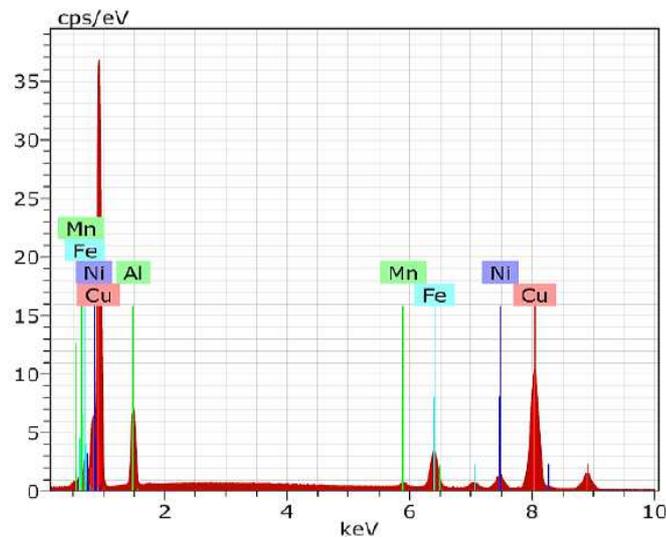
No que diz respeito à análise química por EDS do material no estado CR (Figura 36), alguns dos principais elementos químicos foram detectados e confirmam o resultado da análise química, visto na Tabela 11.

O cobre é o elemento principal da liga de bronze (maior intensidade dos picos), enquanto o alumínio é o segundo elemento com maior intensidade e responsável por

características como o aumento da resistência à tração e o limite elástico, com relativa perda do alongamento.

Outros elementos de liga também foram identificados: o ferro, responsável pelo refinamento de grão e as boas características mecânicas da liga; o níquel, que aumenta a resistência à ruptura e impacto; o manganês, que atua como desoxidante do cobre durante a fundição da liga e também aprimora as propriedades mecânicas (Rosario et al., 2011).

Figura 36. Análise via energia dispersiva de raios-x (EDS) da amostra CR de bronze alumínio.



Fonte: autor.

5.1.3 Ensaio de Compressão das Amostras no Estado CR

Os ensaios de compressão tiveram como objetivo avaliar a resistência à compressão do material na condição de fundido ou CR para posterior comparação destes resultados com a resistência à compressão do material sinterizado e tratado termicamente (TQ-30), ambos produzidos via MP. Os valores teóricos de resistência à compressão para ligas de bronze de alumínio podem variar bastante, uma vez que as ligas podem apresentar algum tipo de tratamento térmico para uma aplicação específica ou composições químicas diferentes.

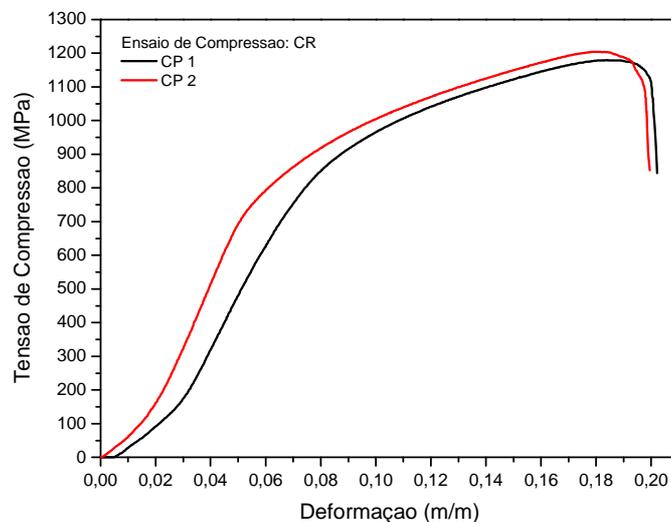
Pela dificuldade em se encontrar dados e trabalhos que pudessem relatar valores deste parâmetro para a liga C63020 com o tratamento térmico TQ-30, foram então selecionados valores de resistência à compressão de ligas com composição química similar àquela estudada aqui (ASM Metals Handbooks, 1990; 2001):

- Liga C63200, com resistência a compressão de 760 MPa;

- Liga C95500, com resistência a compressão de 895 MPa (fundida e não tratada).
- Liga C63000, trabalhada a frio e revenida, com resistência a compressão de 1035 MPa;
- Liga C95500, temperada e revenida, com resistência a compressão de 1140 MPa.

Para fins de comparação, a liga em análise neste trabalho, no estado CR, mostra boa resistência mecânica à compressão se compara aos casos citados, com valores que variam entre 1150 e 1200 MPa e alongamento total em torno de 18 %. A Figura 37 mostra o ensaio realizado em duas amostras do bronze alumínio fundidas e tratadas segundo a norma TQ-30.

Figura 37. Ensaio de compressão de amostras do bronze alumínio no estado como recebido (CR).



Fonte: autor.

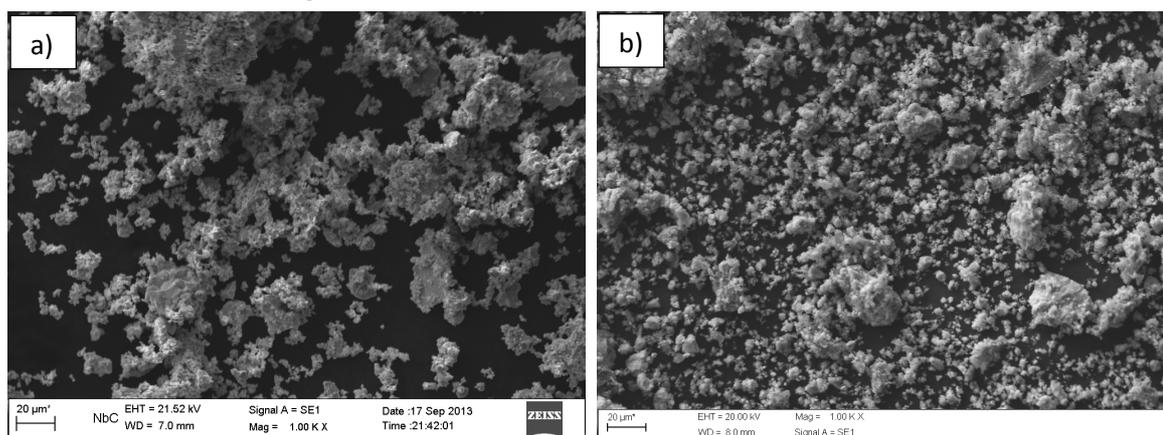
5.1.4 Determinação da Densidade Aparente

A densidade aparente do bronze de alumínio no estado CR foi determinada empiricamente por meio de uma balança analítica via princípio de Arquimedes. O valor médio das densidades de três amostras do material CR foi de **7,33 g/cm³**.

5.1.5 Caracterização dos Carbetos

Os carbeto de nióbio e vanádio foram caracterizados via MEV, Figura 38, onde foi possível observar a existência de particulados com tamanho médio entre 20 e 40 µm compostos de partículas pequenas sobre as partículas maiores, além de partículas bem menores, provavelmente, com tamanhos nanométricos, principalmente no caso do VC.

Figura 38. MEV dos carbetos de nióbio (a) e vanádio (b).



Fonte: autor.

5.2 Comparação entre os Processos de MAE e Sinterização das Amostras com Adição de NbC e VC

5.2.1 Aspectos Gerais da MAE dos Cavacos de Bronze de Alumínio

Estudos preliminares sobre a moagem dos cavacos da liga foram realizados no intuito de saber seu comportamento mediante variação de alguns parâmetros de moagem. Em alguns casos o rendimento do processo foi muito baixo ou, em outras palavras, não ocorria moagem.

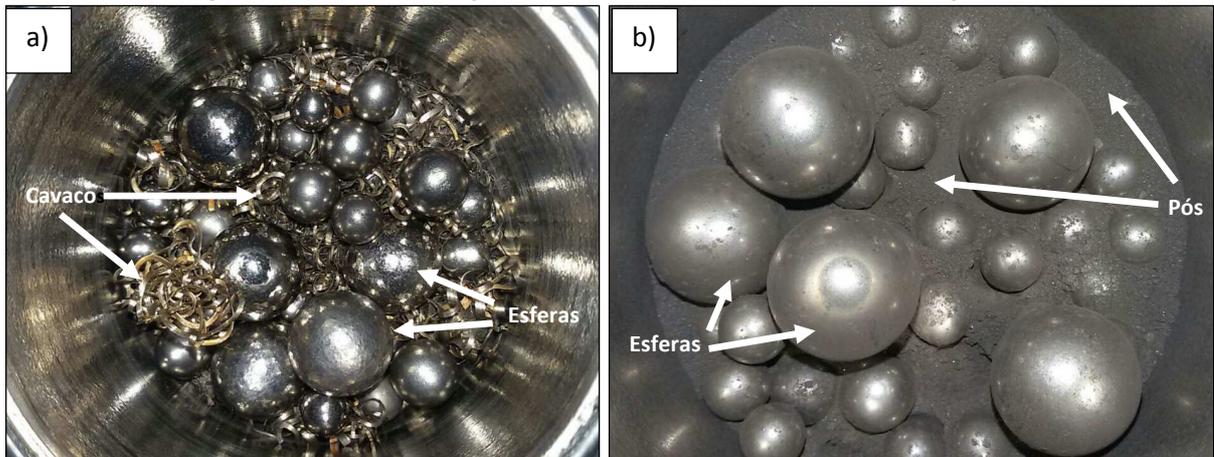
Foram 3 os principais fatores onde o processo de moagem da liga foi ineficiente:

1) Em rotações acima de 350 rpm, em torno de 400 rpm, observou-se a centrifugação do material para a superfície lateral do jarro, de forma a anular a moagem do material.

2) Adição de carbetos. Nas primeiras moagens feitas apenas com cavacos e corpos de moagem, o rendimento também se mostrou baixo, de forma a anular o processo. Neste caso, a explicação para este fenômeno se deve a característica dúctil da liga, que necessita de considerável quantidade de energia para promover a fragilidade do material. Segundo trabalhos realizados por Abenojar (2003), a adição de carbetos na moagem, como NbC e VC, na proporção de 1,5 a 3 % do volume, é uma boa alternativa para o aprimoramento de propriedades mecânicas, corrosivas, tribológicas e de sinterização do material (densidade).

A Figura 39 ilustra de maneira evidente uma moagem feita somente com o material e as esferas em contraste com a moagem da liga realizada com a adição de carbetos.

Figura 39. MAE sem a adição de carbetos (a) em contraste com sua adição (b).



Fonte: autor.

3) Presença de ACP. O uso de um ACP na moagem foi essencial, pois o material base acrescido de carbetos, formando um sistema dúctil-frágil, gerou um processo de soldagem a frio dos pós, que inutilizava a moagem. Assim, de acordo com trabalhos promissores realizados no grupo de MP da UNIFEI, a partir do uso do ACP ácido esteárico na moagem de materiais metálicos, optou-se também pelo uso deste produto. A Figura 40 apresenta a tentativa de moagem com soldagem a frio da liga e do carbetos sem uso de ACP.

Figura 40. Soldagem a frio na liga acrescida de carbetos sem uso de ACP.



Fonte: autor.

Após as conclusões preliminares sobre a MAE do bronze de alumínio, optou-se pelo uso de carbetos na quebra dos cavacos em todas as moagens junto com o ACP ácido esteárico.

5.2.2 Análise do Tamanho de Partículas dos Pós com Adição de Carbetos

A partir dos resultados da análise de tamanho de partículas foi possível notar que tempo de moagem e adição de carbetos exercem considerável influência na quebra dos cavacos e posterior redução de tamanho de partículas da liga de bronze de alumínio.

Entretanto, pode-se verificar, por meio da análise de tamanho de partículas, que o material somente alcançou uma redução de tamanho de partículas razoável, para a adição de NbC, para tempos de moagem muito elevados, fato que pode tornar o processo inviável. De modo contrário, a moagem com adição de VC apresentou bons resultados já com 50 horas de moagem, confirmando a maior eficiência deste carbetos no processo.

Além disso, observou-se que, com 10 horas de moagem, o material com NbC ainda apresentava a forma de cavaco não sendo possível realizar a análise de partículas, visto que o tamanho demasiado não se ajustava na faixa de medição nominal do equipamento. Dessa forma, só foi vista a forma de pó a partir de 20 horas de moagem, ao contrário do que ocorreu na moagem com VC onde, com apenas 10 horas, já havia a formação de pó no fundo do jarro.

O sistema de medição de partículas forneceu valores de distribuição acumulativos (*D values*), onde é possível verificar um tamanho das partículas de 39,43 μm com 100 horas moagem com adição de NbC, relacionado ao fator D50, que representa 50% da dimensão das partículas inferiores a esse valor. Da mesma forma, os valores informados para D10 e D90 são 9,93 μm e 103,5 μm , indicando que 10% de partículas são inferiores a 9,93 μm e 90% das partículas estão abaixo de 103,5 μm , respectivamente. A Tabela 16 apresenta os valores da distribuição acumulativa de tempos aqui determinados para análise com a adição de NbC.

Tabela 16. Distribuição acumulativa “D” para os pós da liga bronze de alumínio com NbC.

Tempo de Moagem (h)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
50	12,71	193,8	369,3
100	9,93	39,43	103,5

Fonte: autor.

Com relação à moagem com adição de VC, verificou-se um maior rendimento quanto à otimização do tempo de moagem e também a redução do tamanho de partículas.

Como exemplo, cita-se a moagem dos cavacos com 10 horas que, a partir da rotação de 350 rpm e 3% de VC, já apresentava a forma de pó, ao contrário da moagem com NbC. Além disso, com 50 horas de moagem, os pós da liga de bronze de alumínio já atingiram dimensões muito menores que os valores encontrados com uso de NbC para o mesmo tempo de moagem.

O tamanho das partículas para o fator D50 com VC foi de 10,02 μm , com 50 horas moagem, onde 50% das partículas possuem até este tamanho. Da mesma forma, os valores informados para D10 e D90 são de 7,91 μm e 11,86 μm , indicando que 10% de partículas têm dimensões inferiores a 7,91 μm e 90% das partículas estão abaixo do tamanho de 11,86 μm , respectivamente. A Tabela 17 mostra os valores da distribuição acumulada nesta situação.

Tabela 17. Valores de distribuição acumulativa para 50 horas de moagem com VC.

Tempo de Moagem (h)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
50	7,91	10,02	11,86

Fonte: autor.

Graficamente, as Figura 41a e 41b expõem as curvas de distribuição de tamanho de partículas acumulativo com os valores D10, D50 e D90, para 50 e 100 horas de moagem com NbC e para 50 horas com adição de VC, pelo método de difração a laser.

Na Figura 41a, pode-se observar o comportamento abrangente da distribuição acumulativa com as diferentes adições de carbetos, porém como o “*range*” da distribuição de tamanhos foi extenso, cerca de 2000 μm , a resolução, principalmente, da moagem com adição de VC ficou prejudicada não sendo possível realizar uma análise detalhada deste intervalo de medições. Assim, pela Figura 41b, é possível observar em detalhes o comportamento desta distribuição, de 50 horas com adição de VC, onde a maioria das partículas se concentra em um intervalo de poucas micras e até por volta de 15 μm .

Com relação à moagem com adição de NbC, verificou-se que a melhor condição se dá para o tempo de 100 horas, onde a maioria das partículas se concentra numa distribuição de tamanhos de intervalo de poucas micras até cerca de 50 μm e, em menor quantidade, num segundo intervalo de 50 a 250 μm .

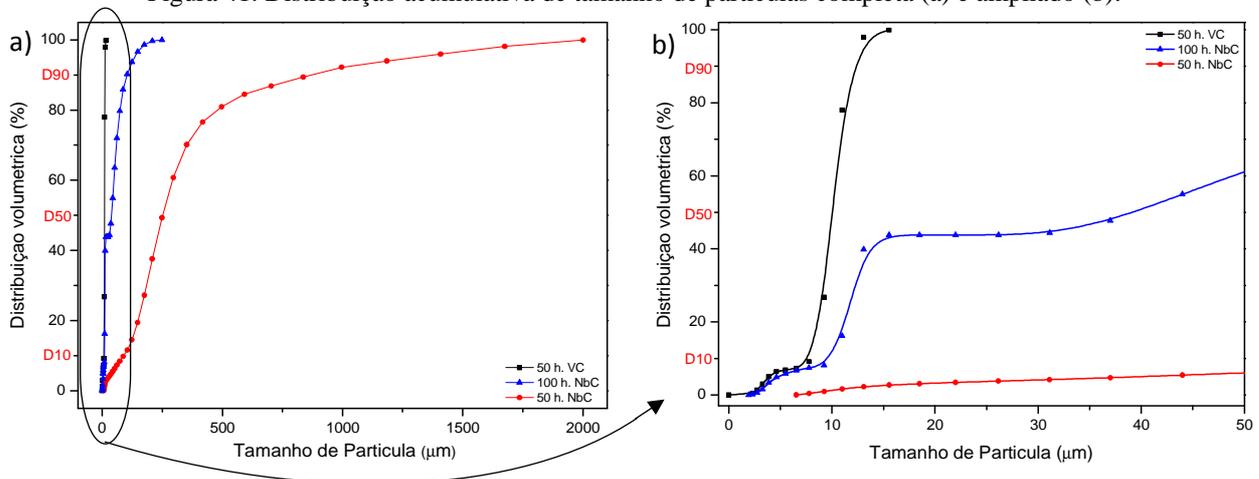
Com 50 h e adição de NbC, o material tem um comportamento distinto, onde podem ser observadas partículas com tamanhos variados, de dezenas de micras até macro partículas com

milimétricas. Esta condição evidencia que o sistema de moagem composto pelo pó e esferas ainda precisa de mais energia para que haja uma maior redução do tamanho de partículas.

Ao se comparar a distribuição acumulativa para tamanhos de partículas com ambos os carbetos, observa-se que, com a adição de VC e tempo de moagem de 50 h, há uma redução no tamanho de partículas dos pós da ordem de 95% em relação àqueles pós com adição de NbC e mesmo tempo de moagem.

Ainda, quando comparados os tamanhos de partículas dos pós com adição de NbC e 100 h de moagem de com os pós contendo VC com 50 h de moagem, verifica-se uma redução de cerca de 75% nas dimensões dessas partículas.

Figura 41. Distribuição acumulativa de tamanho de partículas completa (a) e ampliada (b).



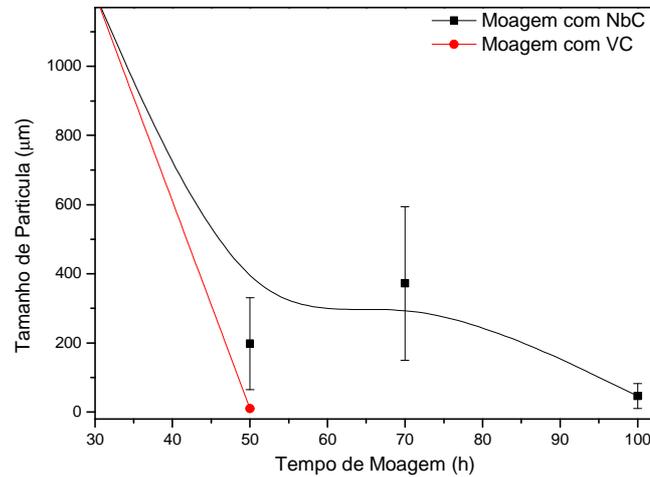
Fonte: autor.

A Figura 42 apresenta os valores das médias volumétricas das análises de tamanho de partículas de ambas as moagens com NbC e VC. Com a aplicação de NbC, para 50 horas, o material se mostra menor com tamanho médio de 350 μm. Já com 70 horas, o material apresenta tamanho inferior a 200 μm, devido à elevada taxa de cisalhamento causada pelo choque entre as partículas da liga e as partículas duras do NbC. Finalmente, com 100 horas de moagem, o pó de bronze de alumínio atinge o seu menor tamanho em torno de 30 μm, devido à formação do sistema de partículas dúctil-frágil e o elevado tempo de moagem.

Já com o uso de VC com o tempo de 50 h, os pós apresentam um tamanho médio de partículas de ~ 9,7 μm, o que significa dizer que, com o uso do VC, o sistema dúctil-frágil é

formado mais rapidamente e a colisão entre o material e as esferas se torna mais efetiva, uma vez que a matriz do material está saturada de carбето, aumentando o encruamento do material.

Figura 42. Redução de tamanho de partículas em função do tempo de moagem.



Fonte: autor.

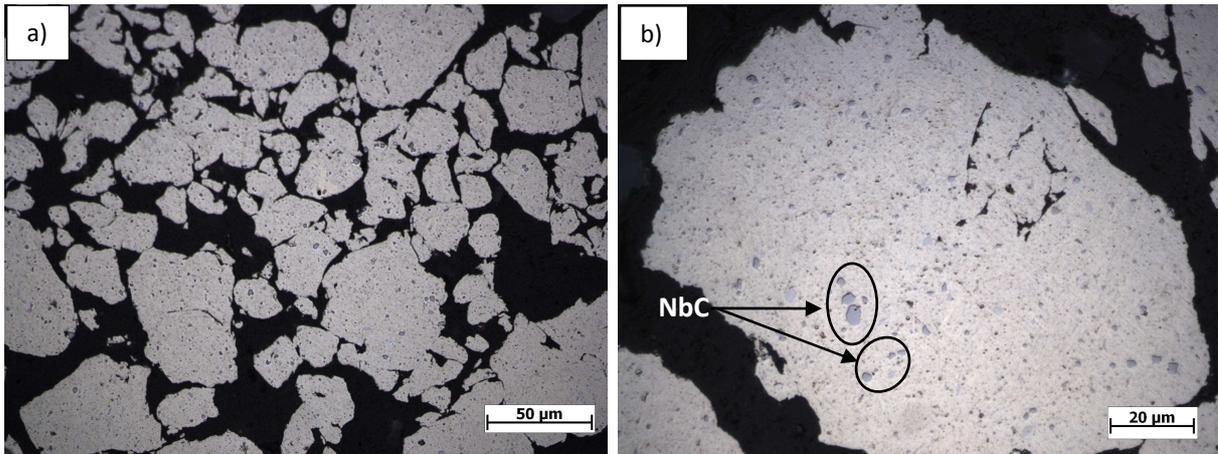
Após executadas as análise de tamanho de partículas dos pós com a adição de diferentes de carbetos, foi possível atribuir ao VC um comportamento mais eficaz em relação ao NbC. Uma justificativa para tal comportamento pode ser atribuída a maior dureza do VC frente ao NbC, uma vez que a maior dureza deste material provoca maior fragilidade dos cavacos no processo de moagem. Assim, tanto a distribuição acumulativa de medidas de tamanhos de partículas quanto a análise das médias desse parâmetro, apontam o VC como melhor redutor de partículas em menor tempo de moagem.

5.2.3 Caracterização Microestrutural dos Pós

A etapa de caracterização microestrutural dos pós do bronze de alumínio foi realizada via metalografia somente na amostra com adição de NbC para o tempo de moagem de 50 horas. Então, o pó foi embutido em baquelite, lixado e polido, sem ataque químico, para que fosse possível observar a superfície do particulado da moagem repleta de partículas de carbetos. Na amostra do pó contendo VC, não foi possível obter qualidade nas imagens, uma vez que, devido a maior eficiência da moagem com este carбето, o particulado resultante obteve tamanho muito reduzindo prejudicando, assim, a análise via MO.

Pela Figura 43 (a,b), pode-se observar a distribuição do NbC na superfície das partículas dos pós, de modo a fragilizar o material, de característica dúctil. Segundo Suryanarayana (2001), a fragilidade de alguns materiais submetidos à MAE é devida a formação do sistema dúctil-frágil (metal + carbeto) que aumenta a eficiência da moagem, uma vez que o carbeto, de maior dureza, se distribui sobre sua superfície dúctil, fazendo com que, devido às colisões, se eleve o nível de encruamento do material gerando fraturas.

Figura 43. Micrografia (MO) do bronze de alumínio com NbC, 500X (a) e 1000X (b), com 50 horas de moagem.



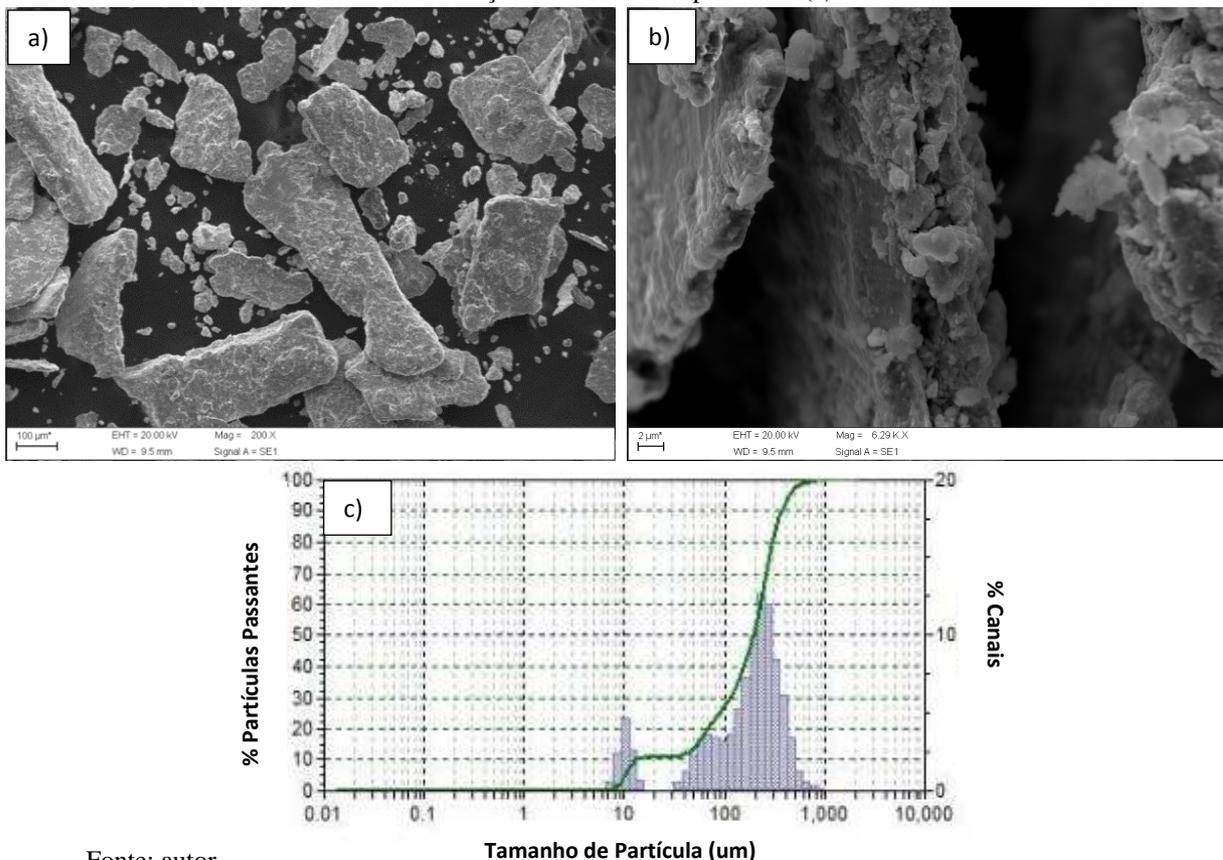
Fonte: autor.

A caracterização morfológica e a análise da distribuição acumulativa das amostras do bronze de alumínio com adição de NbC e VC é apresentada nas Figuras de 44 a 46.

Para o tempo de 50 horas, com adição de NbC, de acordo com as Figura 44a e 44b, observa-se a presença de partículas maiores com formato de bastonetes e tamanhos de cerca 100 a 500 µm, devido a insuficiente energia empregada na moagem. Entretanto, nota-se que esse particulado tende a se fragilizar para formar partículas menores e mais regulares de cerca de poucas micras até por volta de 50 µm, devido ao cisalhamento que ocorre na superfície das partículas, causado pela deformação e, conseqüente, deslocamento dos planos cristalinos durante as colisões entre as partículas e esferas no processo de moagem.

A Figura 44c exibe a análise de tamanho de partículas referente a esta mesma condição, onde seu comportamento reflete as micrografias de MEV. Verifica-se que a distribuição bimodal de tamanho se divide em duas regiões onde, na primeira, se encontra uma pequena quantidade de partículas com dimensões reduzidas de cerca de até 20 µm, enquanto que, na segunda região, se concentram partículas maiores da ordem de 30 até 1000 µm.

Figura 44. Micrografia (MEV/ES) dos pós com NbC e 50 h. de moagem com 200X (a), 6300X (b) e a distribuição de tamanho de partículas (c).

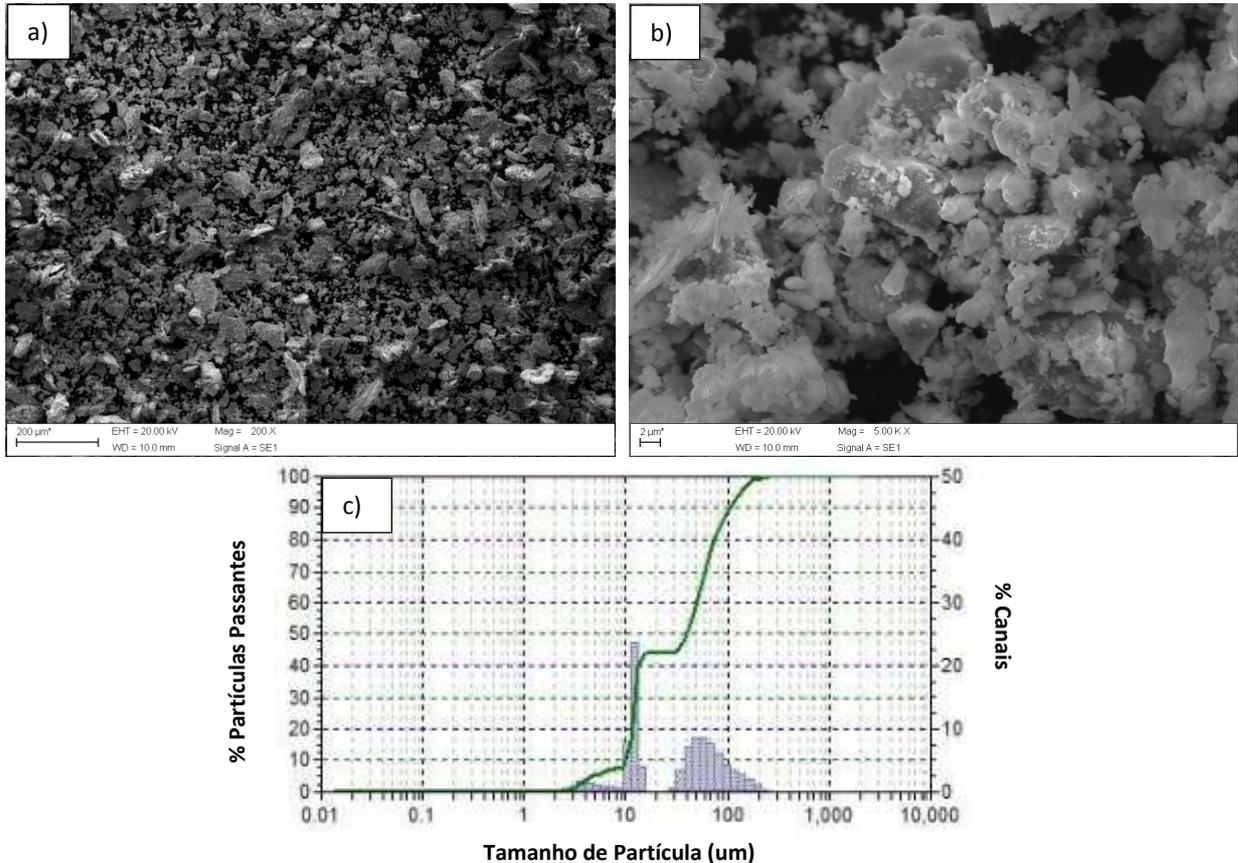


Fonte: autor.

Com 100 horas de moagem, pode-se observar uma homogeneidade de tamanho e regularidade de formato de partículas, conforme mostra a Figura 45a, onde há uma redução significativa nas partículas obtidas com tamanhos submicrométricos entre 1 e 20 µm, também com a presença de aglomerados, de acordo com a Figura 45b. Esse comportamento de distribuição de partículas demonstra o aumento da eficiência do processo quando este é submetido a elevados tempos de moagem de modo a agregar mais energia.

A Figura 45c apresenta a análise de tamanho de partículas para esta condição, onde seu comportamento bimodal revela uma significativa quantidade de partículas entre 2 e 15 µm, além de mostrar uma segunda região de distribuição com tamanhos maiores entre 20 e 200 µm, embora tais dimensões já sejam bastante reduzidas quando comparadas com a condição anteriormente analisada com 50 h de moagem.

Figura 45. Micrografia (MEV/ES) dos pós com NbC e 100 h. de moagem com 200X (a), 5000X (b) e a distribuição de tamanho de partículas (c).



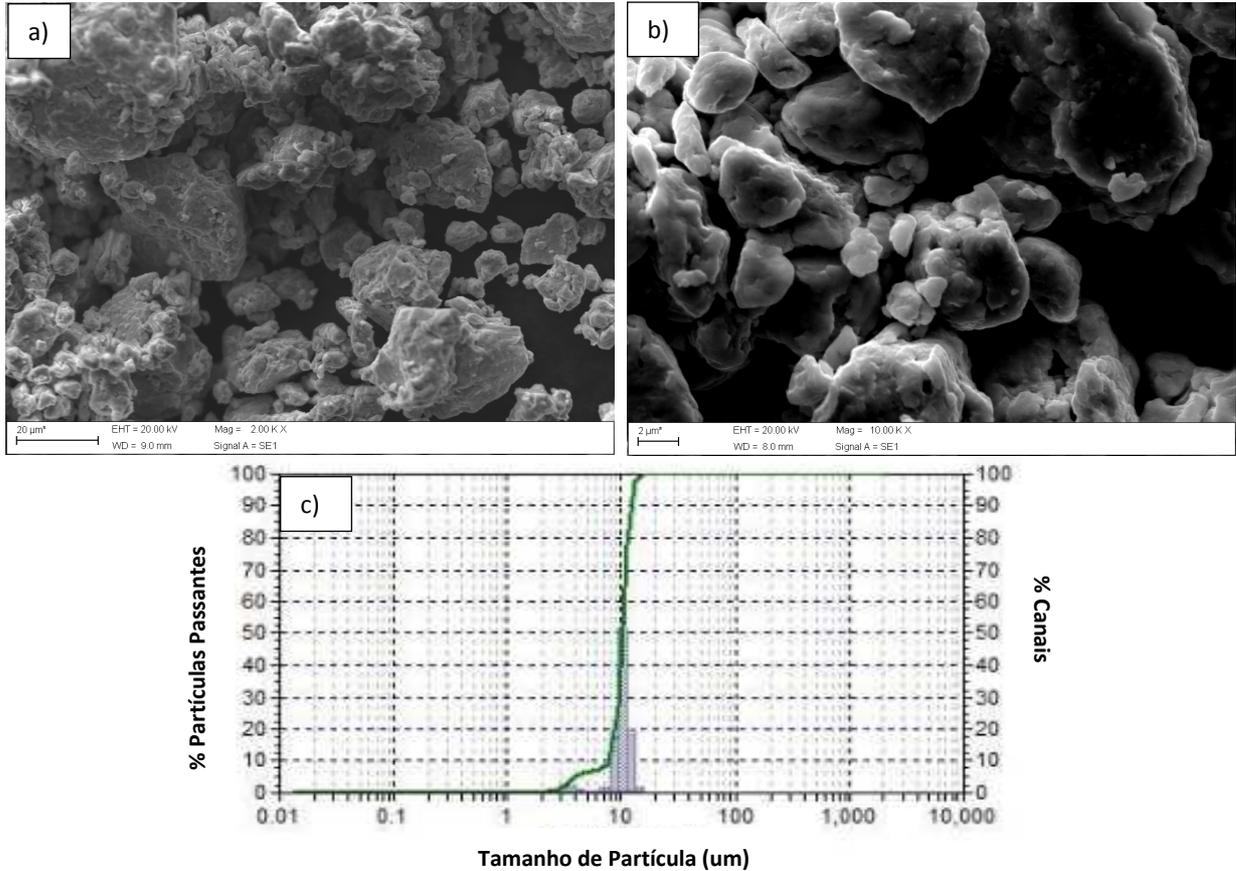
Fonte: autor.

Já com relação à caracterização dos pós com adição de VC e 50 h de moagem, observa-se, pela Figura 46a, um resultado semelhante à moagem de 100 horas com adição de NbC, onde os tamanhos de partículas são consideravelmente reduzidos variando de poucas micras até cerca de 50 μm , embora apresente um particulado com formato esférico mais acentuado.

Pela Figura 46b, observa-se que as dimensões das partículas podem variar entre 2 e 10 μm , em comparação com a escala, com a presença de partículas nanométricas e aglomerados, uma vez que há maior potencial de fragilização das partículas devido à ação do VC no processo de moagem, de maior dureza.

Pela Figura 46c, é possível visualizar uma única região, de tendência central de distribuição de partículas, onde as dimensões variam de 2 até cerca de 20 μm , que converge com a MEV desta condição, de modo a confirmar a significativa redução no tamanho de partículas na moagem com adição de VC.

Figura 46. Micrografia (MEV/ES) dos pós com VC e 50 h. de moagem com 2000X (a), 5000X (b) e a distribuição de tamanho de partículas (c).

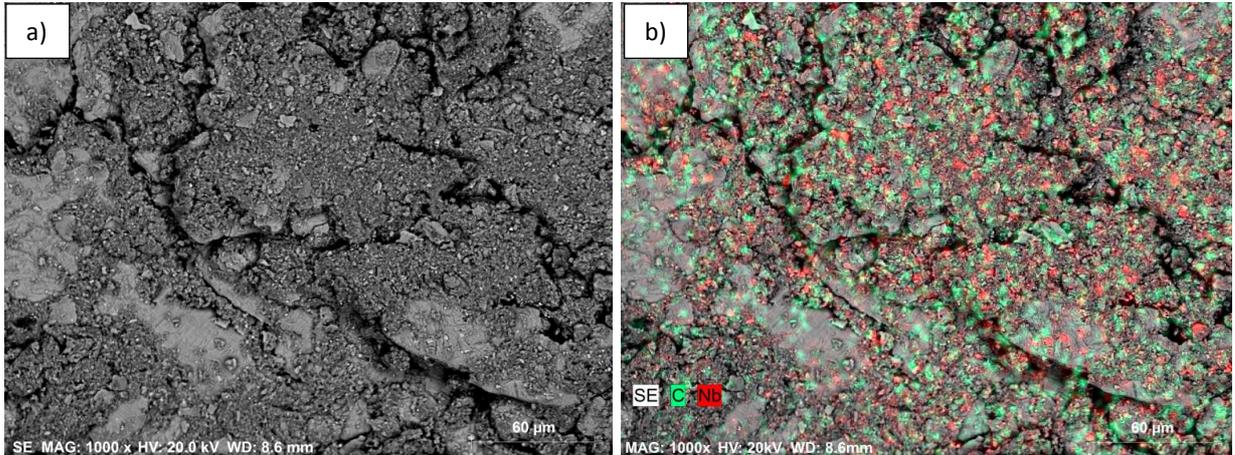


Fonte: autor.

A distribuição do carbetto na matriz do particulado foi realizada via EDS e Mapeamento dos elementos químicos. No caso do NbC, observou-se que as partículas estão localizadas de forma homogênea sobre a superfície do bronze de alumínio moído por 50 horas. As partículas de NbC foram identificadas de acordo com sua composição química, pelos elementos C e Nb.

Na Figura 47 (a), a os pós são analisados no modo SE, onde os pontos brilhantes indicam a presença de Nb, devido ao seu maior peso atômico. A Figura 47 (b) representa a distribuição do Nb e do C na matriz, onde a coloração verde representa o elemento C e a vermelha o elemento Nb.

Figura 47. Micrografia (MEV/SE) do bronze alumínio com NbC e 50 horas de moagem com 1000X (a) e modo mapeamento de elementos químicos (b).

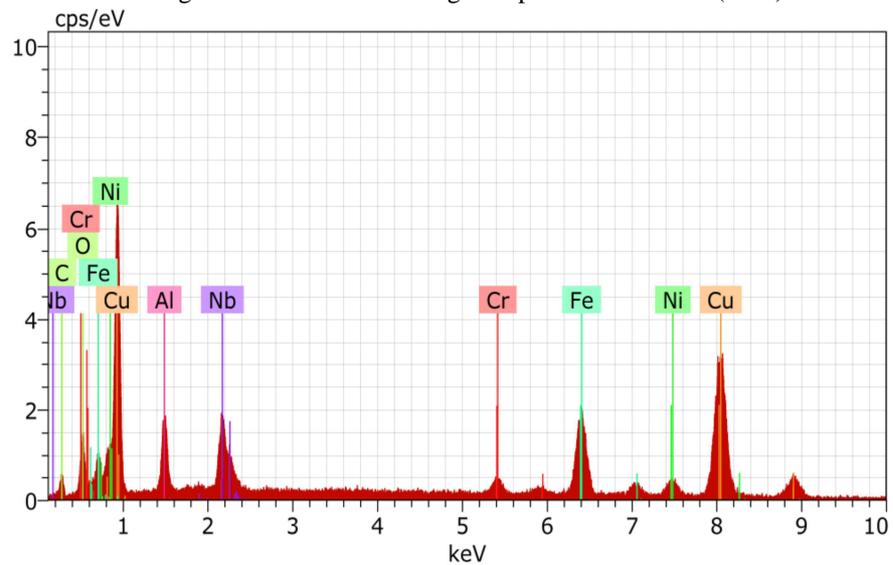


Fonte: autor.

Pela análise de EDS, segundo a Figura 48, é possível observar a presença dos principais elementos que compõem a liga de bronze de alumínio como Cu, Al, Fe e Ni.

Não é possível dizer se o Fe e o Ni são derivados exclusivamente de material ou se fazem parte de uma contaminação proveniente do jarro de aço inoxidável utilizado na moagem, fato que certamente ocorre com a presença do Cr. O Nb e o C são parte do NbC adicionado à mistura.

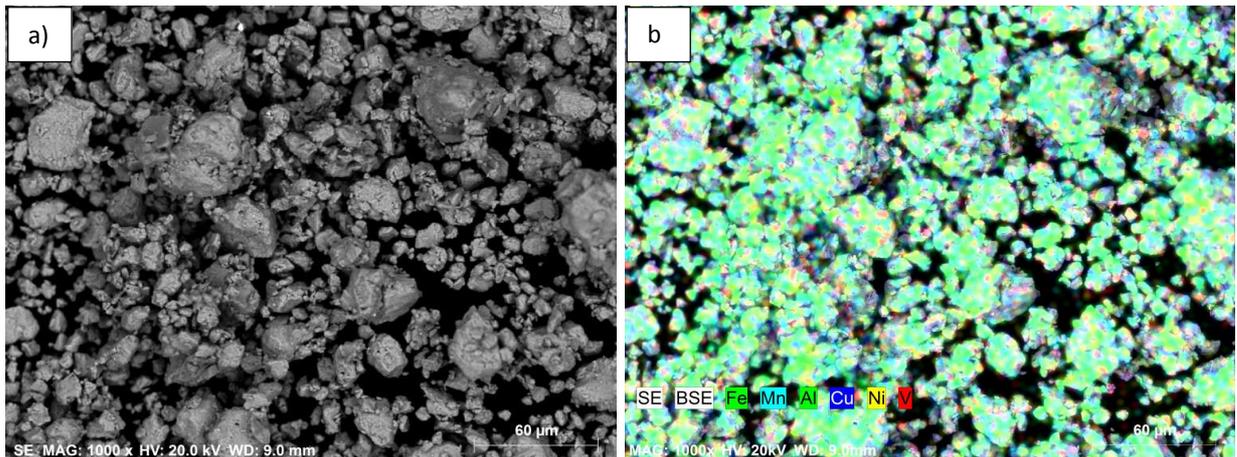
Figura 48. Análise via energia dispersiva de raios-x (EDS).



Fonte: autor.

Com relação à adição de VC, observa-se que estas partículas estão localizadas de forma homogênea, embora discretas, sobre a superfície do material moído por 50 horas, pois possuem dimensões bastante reduzidas, submicrométricas, de acordo com a Figura 49.

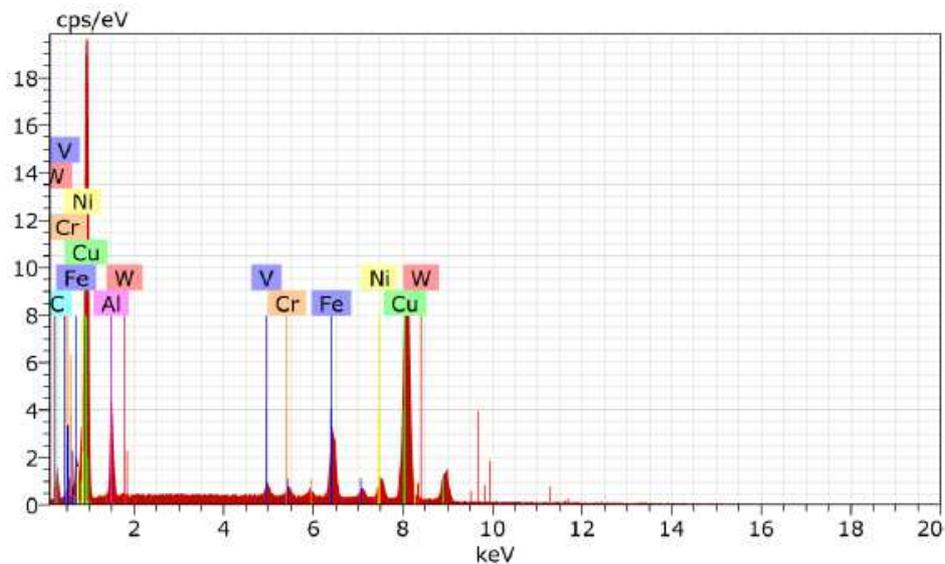
Figura 49. Micrografia (MEV/SE) do bronze de alumínio com VC e 50 horas de moagem com 1000X (a) e modo mapeamento de elementos químicos (b).



Fonte: autor.

Na Figura 50, também se observa a análise por EDS dos elementos que compõem a liga como Cu, Al, Fe e Ni. Também não se pode afirmar se o Fe e Ni são do próprio material ou é parte de uma contaminação proveniente do jarro de aço inoxidável da moagem. A presença de V e C é parte do VC adicionado à mistura.

Figura 50. Análise via energia dispersiva de raios-x (EDS).



Fonte: autor.

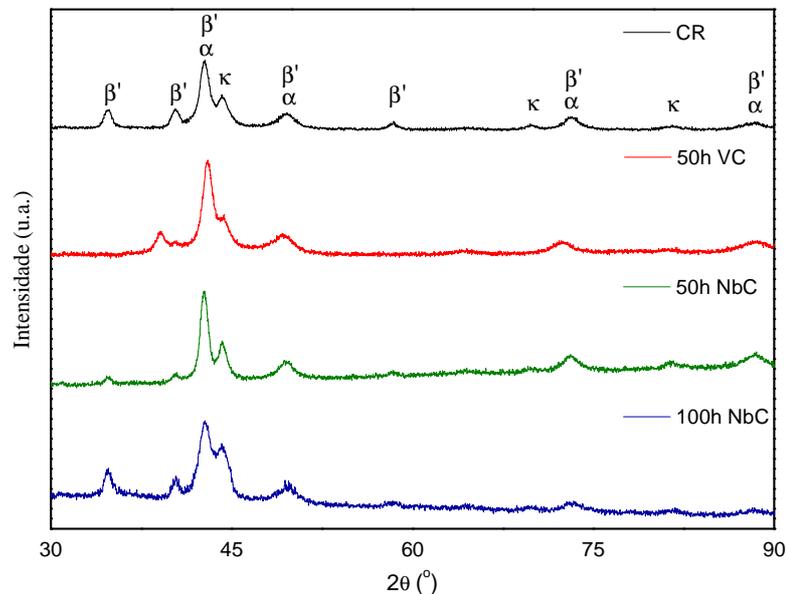
As diferentes fases do bronze de alumínio foram identificadas por DRX. Os padrões foram gerados a partir da base de estruturas cristalinas ICSD, que possibilitaram simular as fases α (Cu) e κ intermetálica (AlFe). A fase β' (Cu_3Al) metastável foi observada, através da comparação com os estudos de Cenoz (2010).

Segundo Rodrigues et al. (2012), a presença da fase β' metaestável na liga de bronze de alumínio, também denominada martensita, é devida ao tratamento térmico TQ-30 (ASM 4590B) que a liga fundida recebe para aplicações aeroespaciais, a fim de aumentar sua resistência mecânica e a dureza.

Pelo difratograma da Figura 51, pode ser notado que a intensidade dos picos difratados diminui, embora sua largura aumente, à medida que o tempo de moagem se eleva, fato que indica um direcionamento à amorfização do material, devido à deformação mecânica nos planos cristalinos, que gera o refinamento de partículas. Este fato é confirmado pelo alargamento e, até o desaparecimento, de picos característicos do material no estado CR quando comparado com aquele sujeito a MAE.

O alargamento de alguns picos está relacionado com a deformação da estrutura cristalina, devido à alta energia exercida pelo processo de moagem.

Figura 51. Difratoograma de raios X do bronze de alumínio CR e sob moagem com NbC e VC.



Fonte: autor.

5.2.4 Sinterização do Bronze de Alumínio com Adição de Carbetos

O processo de sinterização dos pós revelou, de modo geral, uma tendência crescente para os valores de densidade aparente e decrescente para os valores de porosidade aparente, quando há um aumento da temperatura de sinterização. De modo específico, este fator se mostra ainda mais eficaz quando há a presença de VC na moagem do material.

Os valores das densidades a verde das amostras compactadas, calculadas pela equação 14, além das densidades aparente do material sinterizado e do bronze de alumínio (CR), obtidas pelo princípio de Arquimedes, podem ser vistas pela Tabela 18.

É possível verificar que a densidade à verde em ambas as amostras compactadas não apresentou grande variação nos valores, visto que o processo de prensagem e carga utilizadas foram os mesmos. Porém, quanto à densidade aparente, nota-se um aumento considerável da ordem de 13 % na amostra sinterizada com a presença de VC em relação aquela com NbC.

Quando comparadas as densidades das amostras sinterizadas com o CR, observa-se que aquela com adição de VC possui uma densidade de cerca de 78 % do valor da densidade do material de referência (CR), enquanto a amostra com presença de NbC possui cerca de 68 %.

Tabela 18. Comparação entre densidades a verde e sinterizadas.

Amostras	Temperatura de sinterização (°C)	Densidade à verde (g/cm ³)	Densidade aparente do sinterizado (g/cm ³)
Material CR	-	-	7,33
VC	900	4,91	5,70
NbC	900	4,89	4,98

Fonte: autor.

Para o cálculo da porosidade aparente do material sinterizado (equação 16), foi utilizada a densidade aparente do material CR, via princípio de Arquimedes, de valor **7,33 g/cm³**.

Assim, foram relacionados os valores de 4,98 g/cm³, da densidade aparente do sinterizado com adição de NbC, e 5,70 g/cm³, do sinterizado com adição de VC, com a densidade aparente, 7,33 g/cm³, tendo como resultado os valores das porosidades aparente para cada uma dessas condições. *A posteriori*, os valores obtidos de porosidade também serão comparados com os resultados determinados via análise de imagem do material por MO.

Pela Tabela 19, observa-se que a menor porosidade obtida para o material sinterizado é devida a presença e maior eficiência do VC no processo de moagem do bronze de alumínio que, conseqüentemente, conduz a um particulado reduzido que favorece o processo de sinterização, já que, quanto menor é o particulado, maior é a superfície de contato entre as partículas, que eleva a energia de superfície e facilita a difusão entre átomos vizinhos.

Tabela 19. Fração volumétrica de porosidade do bronze de alumínio sinterizado.

Densidades g/cm³	Amostras	Fração volumétrica de porosidade (%)
Aparente	NbC	32,06
(<i>DP=±6,94</i>)	VC	22,24

Fonte: autor.

A porosidade realizada via software de imageamento do MO, analisou cinco imagens, onde a média dos valores das porosidades das amostras sinterizadas foi obtida.

Por meio dos resultados das médias, novamente, foi obtido um menor valor da porosidade para a amostra sinterizada com adição de VC, em cerca de 45%. Quando são relacionados os resultados das porosidades teórica e aparente da amostra com VC com a porosidade obtida via software, nota-se uma variação entre esses valores da ordem 26% e 6%, respectivamente. Na Tabela 20, verificam-se os valores obtidos pelo software de imagem.

Tabela 20. Porosidade média obtida via análise de imagem.

Amostras sinterizadas	Medida 1 (%)	Medida 2 (%)	Medida 3 (%)	Medida 4 (%)	Medida 5 (%)	Média (%)
NbC	44,73	33,08	36,25	40,68	37,60	38,47
(<i>DP = ±7,13</i>)						
VC	27,94	20,20	19,23	26,35	10,92	20,93
(<i>DP = ±17,02</i>)						

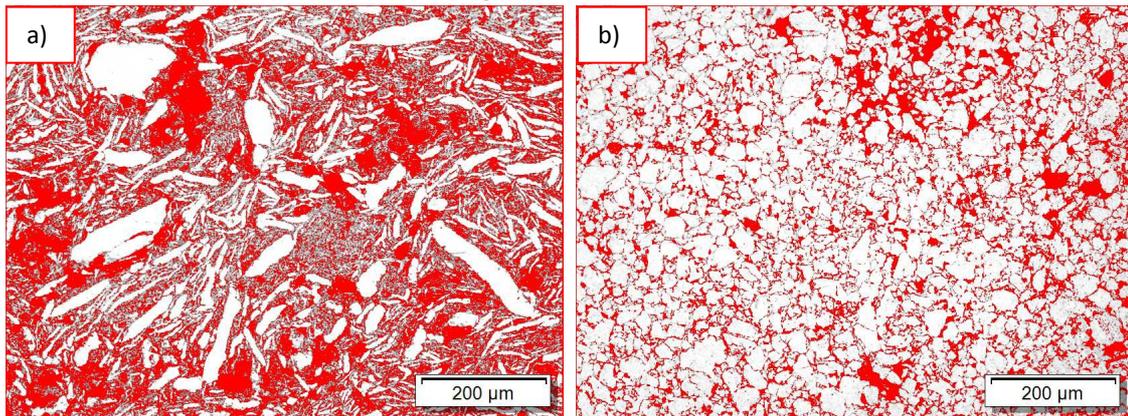
Fonte: autor.

A Figura 52 mostra o comportamento da porosidade para as amostras sinterizadas de bronze de alumínio com adição de NbC e VC. É possível observar uma porosidade mais acentuada na amostra com NbC, onde as partículas com formatos mais irregulares ou alongados se assemelham a bastonetes, de modo a favorecer o aparecimento de poros. Já a

amostra com adição de VC se mostra mais regular, ou arredondada, tanto no formato e tamanho de partículas, quanto na distribuição dos poros.

A diferença na morfologia das partículas com adição de diferentes carbeto se dá no processo de moagem onde, devido à dureza, em particular, cada carbeto pode exercer uma diferente influência sobre a forma do material no choque das partículas.

Figura 52. Micrografia (MO) do bronze de alumínio com adição de NbC e 100h de moagem (a) e VC (b) com 50h de moagem, com aumento de 100X.



Fonte: autor.

5.3 Planejamento experimental (DOE) do Bronze de Alumínio com Adição de VC

Após a realização dos processos relacionados à MP, desde a moagem mecânica até a sinterização da liga de bronze de alumínio com adição de VC e NbC, foi possível observar que o processamento da liga com a adição de VC oferece maior eficiência em termos de um produto final com maior densidade menor porosidade frente a presença de NbC no material.

Por este motivo, que se reflete nos resultados obtidos, a fim de se obter uma análise mais refinada dos parâmetros relativos à MAE e a sinterização do material, optou-se pela elaboração de um planejamento de experimentos (DOE), que pudesse combinar os parâmetros mais relevantes de ambos os processos na obtenção do menor tamanho de partículas e densidade aparente do material.

5.3.1 Método Fatorial Completo Aplicado à MAE

Por meio do *software Minitab® 16*, foi feito o modelamento do projeto de experimento pelo método fatorial completo 2^n , onde “n” é o número de fatores. Variou-se então 3 fatores, num total de 8 experimentos, onde, para se obter maior confiabilidade dos resultados, foi realizada uma réplica, além da adição de 4 center points (pontos intermediários). Com este tipo de experimento, é possível verificar tanto os fatores principais como suas interações:

$$\text{Nº Experimentos} = 2^3 \times 2 \text{ (replicação)} + 4 \text{ CP} = 20 \text{ experimentos.}$$

Segundo Suryanarayana (2001), escolha dos parâmetros de moagem é essencial ao rendimento do processo com um todo e, dentre os possíveis fatores ou parâmetros, os mais relevantes são a porcentagem de carbetos, o tempo de moagem e a rotação, em conjunto com seus níveis máximos e mínimos.

Assim, como base para definir os níveis para os parâmetros de MAE no DOE, buscou-se na literatura trabalhos que tivessem o mesmo viés dessa pesquisa. Logo, nos estudos de Kuffner et al. (2015), foi realizada a MAE de cavacos de um aço 52100, com adição de 0% a 3% de NbC em um moinho planetário, nos tempos de moagem de 5, 10, 15 e 20 h a uma rotação de 350 rpm.

Dastanpoor, Enayati e Karimzadeh (2014), realizaram a MAE em um moinho planetário por duas rotas para produzir um nanocompósito Cu–Zr–Al/Al₂O₃ com 10 h de moagem, relação massa boa de 1:20 e duas possibilidades de rotação (300 e 350 rpm) e obtenção de particulado de tamanho micrométrico.

Melle et al. (2012), utilizaram a MAE na redução de tamanho de tiras de uma liga Cu₄₆Zr₄₂Al₇Y₅ durante 8 h, com relação massa bola de 1:20 e rotação de 250 rpm.

Mukhopadhyay, N. K. et al. analisaram em seu trabalho a MAE na síntese da liga (Al₄Cu₉)_{94.5}Cr_{5.5} γ -brass em um moinho planetário por até 50 h com rotação de 300 rpm e relação massa bola de 1:15.

Portanto, a partir do referencial teórico e de experimentos iniciais, onde foram testadas algumas combinações de níveis para os parâmetros selecionados, foi possível analisar o comportamento da liga de bronze de alumínio na MAE e chegar as seguintes variações:

- Rotação entre 250 e 350 rpm. Este intervalo apresentou bons resultados nas moagens iniciais uma vez que, rotações inferiores ao nível mínimo ou superiores ao nível máximo, diminuem ou até anulam a eficiência do processo de moagem, ora inserindo energia insuficiente para a quebra dos cavacos, ora centrifugando o material.
- Tempo de moagem entre 10 e 50 horas. Para tempos inferiores a 10 horas, a moagem era ineficiente e acima de 50 horas o processo acaba por se tornar inviável, uma vez que o tamanho de partículas se estabiliza após certo tempo, devido a soldagem a frio, e o fator custo onera o processo.
- % VC entre 1 e 3 %. Os estudos de Abenojar et al. (2002) relatam o uso de carbeto como VC e SiC entre 1.5 e 3 vol.%, como reforço nas propriedades mecânicas de um aço inox 316L. No caso do bronze de alumínio, como não há efetiva moagem sem uso de carvão com tempos moagem reduzidos, adotou-se 1 % de VC para avaliar qual seria o comportamento da moagem dos cavacos em uma condição mínima de reforço com VC. Para a condição extrema, foi adotado o valor de 3 % de VC, onde os resultados de testes iniciais se mostraram satisfatórios no aumento da eficiência do processo de moagem, no que diz respeito à relação tempo de moagem/ redução de tamanho de partícula.

A Tabela 21 mostra a matriz de experimentos delineada, onde é possível observar os parâmetros determinados junto a seus respectivos níveis definidos aleatoriamente pelo software estatístico.

Além dos resultados dos tamanhos de partículas acumulativos D10, D50 e D90, foi adotado como resposta de dimensão média de partículas, a ser inserido na planilha do software como resultado da análise granulométrica para cada experimento realizado, o valor descrito como “MV”, ou fração volumétrica dada em microns, que também indica uma tendência central média para o tamanho de partículas (Microtrac, 2008).

Tabela 21. Parâmetros e valores relativos à distribuição acumulativa e média das amostras submetidas ao planejamento de experimentos DOE.

Amostra	Rotação (rpm)	Tempo (h)	VC (%)	D10	D50	D90	Resposta:
				(μm) ($DP = \pm 6,92$)	(μm) ($DP = \pm 38,77$)	(μm) ($DP = \pm 86,75$)	Tamanho (μm) ($DP = \pm 40,50$)
1	250	10	1	9,17	10,98	56,47	26,84
2	350	10	1	7,61	10,24	16,16	14,61
3	250	50	1	8,48	11,18	134,6	45,08
4	350	50	1	10,41	33,25	79,59	43,28
5	250	10	3	7,91	10,02	11,86	9,76
6	350	10	3	6,51	9,72	11,64	10,07
7	250	50	3	8,42	10,29	40,69	17,69
8	350	50	3	1,36	8,16	10,87	6,57
9	250	10	1	3,12	9,71	145,5	39,45
10	350	10	1	2,806	8,80	11,69	11,49
11	250	50	1	12,07	37,39	121,4	51,23
12	350	50	1	9,41	76,29	125	67,41
13	250	10	3	3,12	9,05	11,42	8,77
14	350	10	3	3,40	9,60	10,98	8,63
15	250	50	3	8,73	10,41	12,81	11,19
16	350	50	3	2,698	8,46	10,88	7,15
17	300	30	2	8,82	88,66	223,9	102,00
18	300	30	2	8,59	97,90	250,3	112,90
19	300	30	2	10,64	97,23	220,0	108,10
20	300	30	2	34,63	123,6	220,6	127,00

Fonte: autor.

5.3.1.1 Análise dos Resultados

Os resultados obtidos pelo DOE e analisados pelo *software Minitab® 16*, determinaram quais efeitos principais e interações entre os fatores foram significativos.

No estudo, foi realizada a identificação da influência significativa dos parâmetros, bem como suas interações sobre a redução do tamanho de partículas, mostrados na Tabela 22. Observando os resultados, é possível notar que, considerando-se um intervalo de confiança de

95%, a porcentagem de carbetto e o tempo de moagem, bem como a interação entre esses dois parâmetros, se mostraram significativos na resposta considerada (negrito).

Desse modo, verificando o valor p (p value), uma estatística utilizada para sintetizar o resultado do teste de hipóteses para um nível de significância ($\alpha= 0,05$), têm os resultados:

- % VC apresentou um valor de $p = 0,000$, ou seja, menor que o nível de significância ($\alpha= 0,05$), sendo então um fator significativo.
- O tempo de moagem apresentou um valor de $p = 0,004$, ou seja, menor que o nível de significância ($\alpha= 0,05$), sendo também um fator significativo.
- A interação entre % VC e tempo de moagem apresentou um valor de $p = 0,007$, ou seja, menor que o nível de significância ($\alpha= 0,05$), sendo também então um fator significativo.

O parâmetro rotação, assim como todas as interações, apresentou um valor de $p > 0,05$ não sendo então consideradas significativas para o processo de MAE.

Além disso, o modelo garante boa correlação ($R^2 = 97,57 \%$), se ajustando bem ao modelo estatístico ($R^2_{(adj)} = 95,80 \%$).

Tabela 22. Efeitos Estimados e coeficientes para a resposta “tamanho de partícula”.

Parâmetro	Efeito	Coefficiente	Coefficiente SE	T	Valor p
Constante		23,70	2,074	11,43	0,000
Rotação	-5,10	-2,55	2,074	-1,23	0,245
Tempo de Moagem	15,00	7,50	2,074	3,62	0,004
% VC	-27,44	-13,72	2,074	-6,62	0,000
Rotação * Tempo	4,91	2,45	2,074	1,18	0,262
Rotação * % VC	1,35	0,68	2,074	0,33	0,751
Tempo * % VC	-13,65	-6,83	2,074	-3,29	0,007
Rotação*Tempo*% VC	-8,74	4,37	2,074	-2,11	0,059
Center Point		88,80	4,638	19,15	0,000
S					8,29706
R^2					97,57%
$R^2_{(adj)}$					95,80%

Valores em negrito representam os termos significativos do modelo fatorial ($p < 5\%$)

Fonte: autor.

O modelo matemático, fornecido pelo software, pode ser visto através da equação 12:

$$y_{ijk} = \mu + \mu_1\tau_i + \mu_2\beta_j + \mu_3\gamma_k + \mu_4(\tau\beta_{ij}) + \mu_5(\tau\gamma_{ik}) + \mu_6(\beta\gamma_{jk}) + \mu_7(\tau\beta\gamma_{ijk}) + \varepsilon_{ijk}$$

onde y_{ijk} é o tamanho médio de partícula, μ a média global e os coeficientes de regressão, que acompanham os parâmetros $\tau_i, \beta_j, \gamma_k$ para rotação, tempo de moagem e a porcentagem de VC, respectivamente, , além de suas interações, são chamados de $\mu_i (i = 1, \dots, 7)$.

Assim, substituindo os coeficientes na equação, temos:

$$y_{ijk} = 143541 - 0,414\tau_i - 2,299\beta_j - 46858\gamma_k + 0,011(\tau\beta_{ij}) + 0,145(\tau\gamma_{ik}) + 0,969(\beta\gamma_{jk}) - 0,004(\tau\beta\gamma_{ijk})$$

A Tabela 23 mostra a adequação dos modelos através da *Anova* feita pelo software *Minitab*®. Observa-se que os fatores investigados apresentam apenas uma interação de segunda ordem de forma que, a combinação entre os fatores principais significativos, impacta na redução de tamanho de partículas do pó moído.

Tabela 23. Análise de Variância para a resposta “tamanho de partícula”.

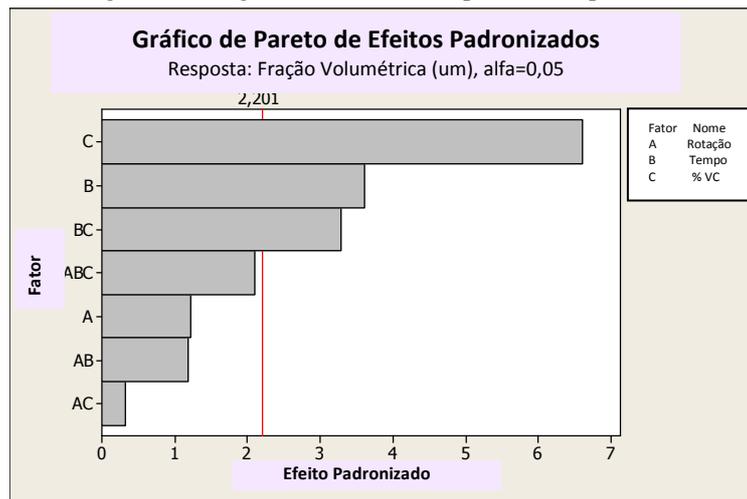
Fonte	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	Valor p
Efeitos Principais	3	4016,7	4016,7	1338,9	19,45	0,000
Rotação	1	104,0	104,0	104,0	1,51	0,245
Tempo Moagem	1	899,7	899,7	899,7	13,07	0,004
% VC	1	3012,9	3012,9	3012,9	43,77	0,000
Interações de 2ª ordem	3	849,4	849,4	283,1	4,11	0,035
Rotação*Tempo	1	96,2	96,2	96,2	1,40	0,262
Rotação*%VC	1	7,3	7,3	7,3	0,11	0,751
Tempo Moagem*% VC	1	745,8	745,8	745,8	10,83	0,007
Interações de 3ª ordem	1	305,4	305,4	305,4	4,44	0,059
Rotação*Tempo*% VC	1	305,4	305,4	305,4	4,44	0,059
Curvatura	1	25232,7	25232,7	25232,7	366,53	0,000
Erro Residual	11	757,3	757,3	68,8		
Erro Puro	11	757,3	757,3	68,8		
Total	19	31161,4				

Valores em negrito representam os termos significativos do modelo fatorial ($p < 5\%$).

Fonte: autor.

A verificação dos efeitos estaticamente significativos também pode ser observada com auxílio de um diagrama de Pareto, Figura 53, onde é confirmada a significância dos fatores ou interações que cruzam a linha vermelha (2,201). A ilustração indica que são significativos na MAE, em ordem decrescente: % VC, tempo de moagem e a interação entre estes 2 fatores.

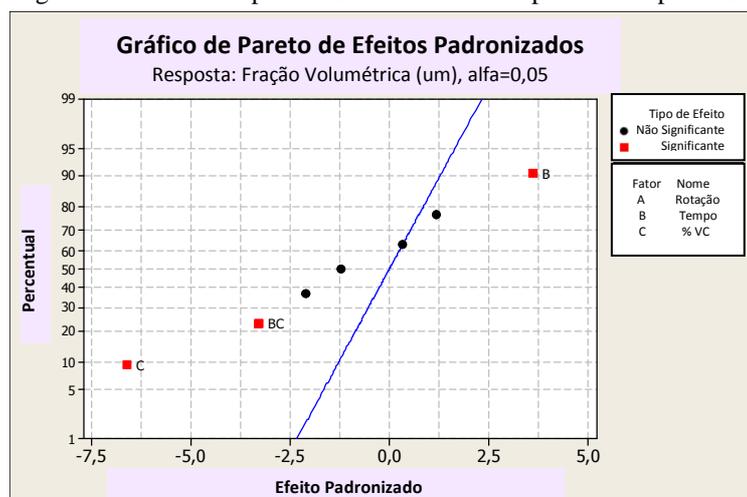
Figura 53. Diagrama de Pareto dos parâmetros padronizados.



Fonte: autor.

Pelo gráfico de probabilidade normal, Figura 54, os pontos escuros que estão próximos à linha azul não demonstram efeito significativo sobre as variáveis de resposta. Ao contrário, os pontos vermelhos afastados da linha, representam efeitos reais dos parâmetros analisados.

Figura 54. Gráfico de probabilidade normal dos parâmetros padronizados.



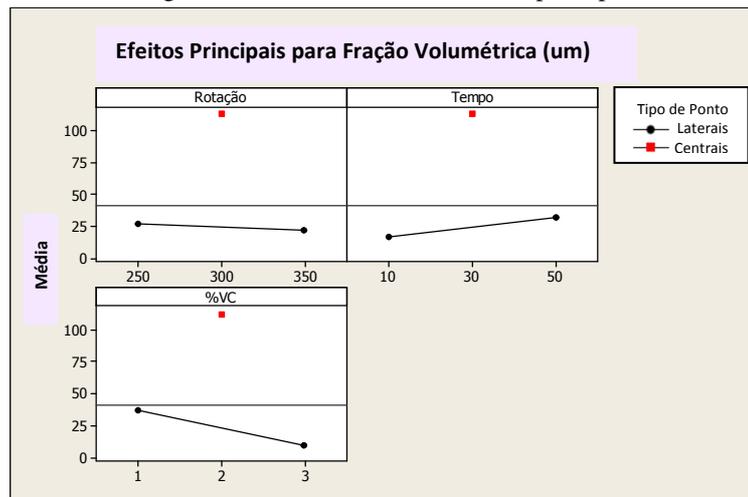
Fonte: autor.

A Figura 55 apresenta os efeitos principais dos fatores para resposta “tamanho de partícula”. Observa-se que o aumento da quantidade de VC, de 1 para 3 %, como esperado, aumenta a eficiência do processo de MAE e, conseqüentemente, provoca uma maior redução no tamanho de partículas. Por outro lado, a influência do tempo de moagem, embora menor, revela que sua elevação provoca um aumento no tamanho de partículas.

De acordo com Suryanarayana (2001), o tempo de moagem deve ser estimado de modo a atingir um estado de equilíbrio entre a fratura do material e a soldagem a frio das partículas dos pós. Assim, um maior incremento no tempo de moagem pode sim gerar soldagem a frio das partículas o que justifica o comportamento da variável na resposta final (tamanho de partícula) no processo de MAE.

Com relação à rotação, este não apresenta um comportamento tão significativo que contribua efetivamente na redução do tamanho de partículas, como esperado.

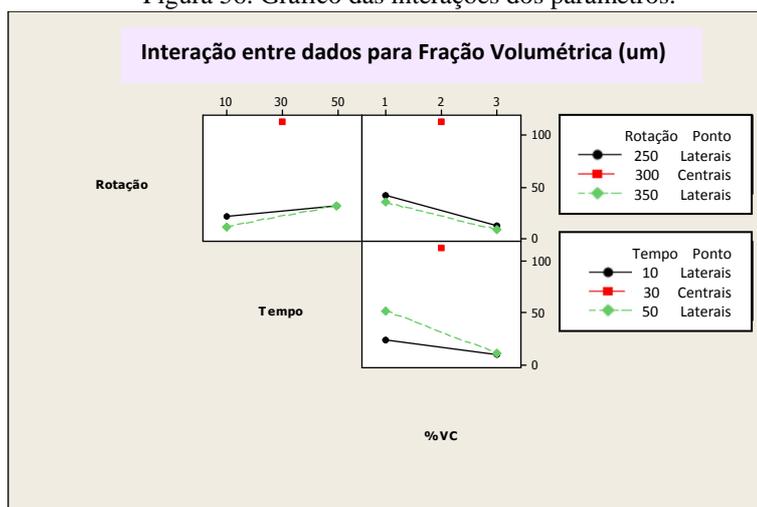
Figura 55. Gráfico linear dos efeitos principais.



Fonte: autor.

Segundo Mathialagan e Viraraghavan (2005), uma interação é eficaz, quando há uma mudança na resposta quanto à elevação dos níveis, de baixos para altos ou vice versa, de forma que um fator se torna dependente de um segundo fator, ou seja, quando as linhas do gráfico de interação não são paralelas. Assim, se mostra significativa a combinação dos parâmetros ou a interação entre porcentagem de carbetto e tempo de moagem, já que as linhas do gráfico de interação não são paralelas. Pelo gráfico da Figura 56, nota-se que há uma pequena interação entre os fatores rotação e tempo e nenhuma interação entre rotação e % VC uma vez que as linhas se apresentam paralelas.

Figura 56. Gráfico das interações dos parâmetros.

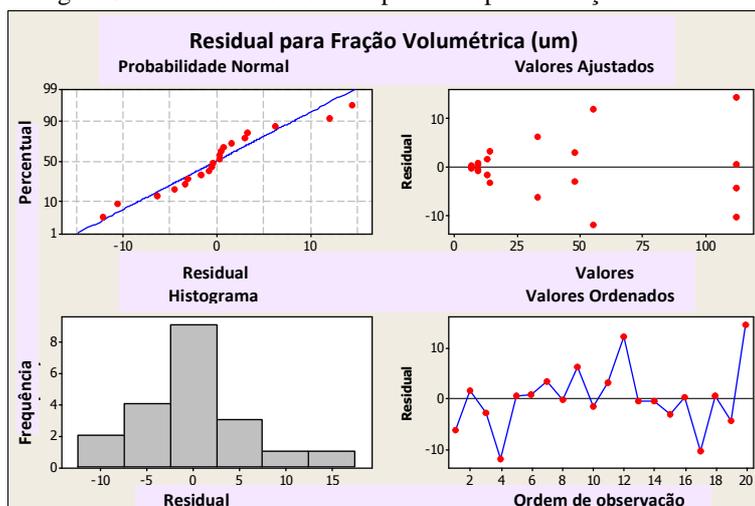


Fonte: autor.

Na Figura 57, é apresentado o gráfico de análise de resíduos para a resposta análise de partículas, que se caracteriza como um importante procedimento para garantir que os modelos matemáticos desenvolvidos representem de forma coerente às respostas de interesse. Podem-se definir os resíduos como a diferença entre o valor previsto do modelo e o valor experimental observado para certa condição. Portanto, os resíduos relacionados aos modelos reduzidos foram analisados utilizando novamente software estatístico.

Pode-se notar que as amostras apresentam uma distribuição normal e nenhuma observação está a mais de três desvios padrão da média das amostras.

Figura 57. Análise dos resíduos para a resposta “fração volumétrica”.



Fonte: autor.

No capítulo “Anexos” deste trabalho, é possível conferir as tabelas geradas pelo software do equipamento de análise de tamanho de partículas, para cada um dos tempos analisados, tanto para a moagem com adição de NbC quanto para a moagem com VC.

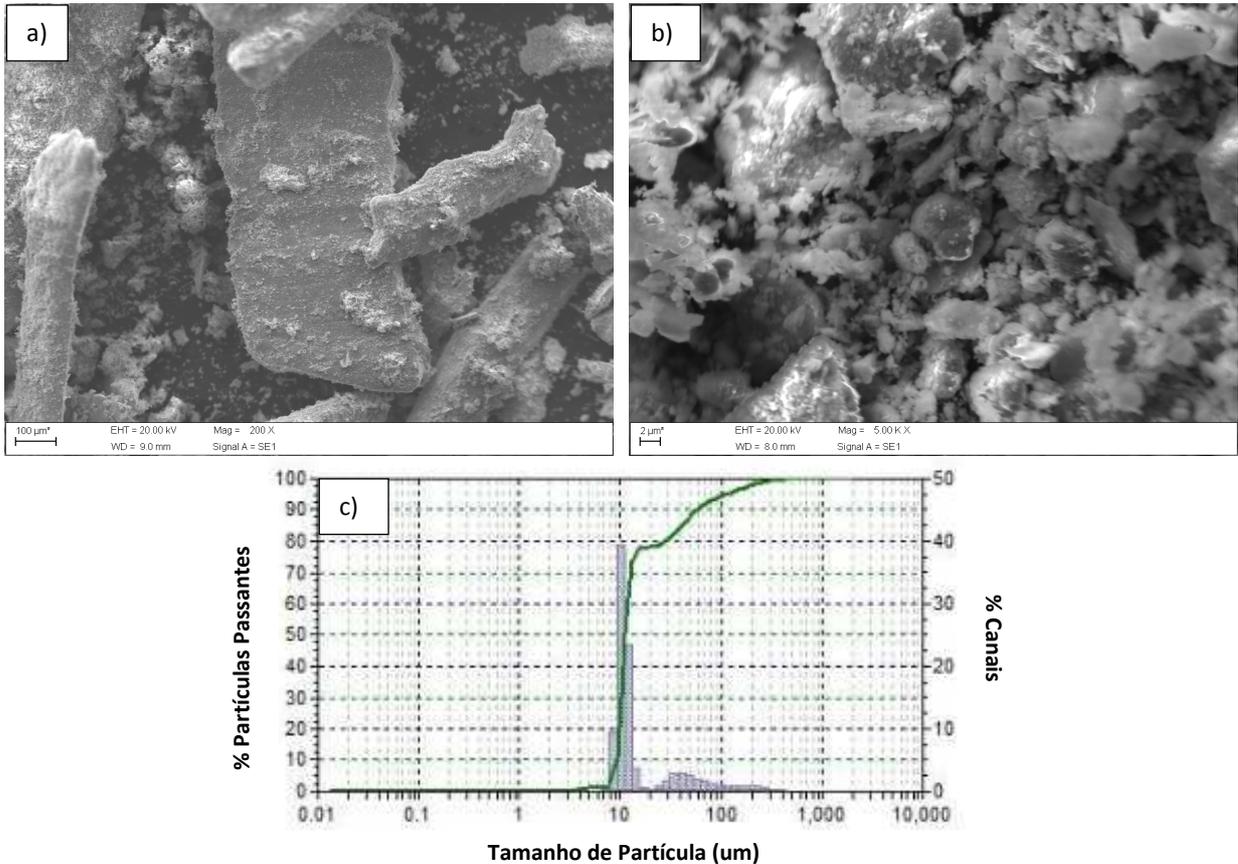
5.3.1.2 Caracterização dos Pós da MAE relacionados ao DOE

A caracterização microestrutural dos pós do bronze de alumínio com adição de VC, submetidos ao planejamento de experimentos, foi realizada via MEV e DRX, onde a confecção das amostras seguiu o mesmo procedimento já realizado nas caracterizações anteriores.

Por se tratar de uma série extensa de experimentos, composta por 20 testes, foram escolhidos para a caracterização microestrutural apenas as condições experimentais extremas e intermediárias, para que fosse possível obter informações relevantes a respeito da microestrutura dos pós. Dessa forma, foram analisados os experimentos 1 (menos agressivo), 8 (mais agressivo) e um CP (center point - condição intermediária).

A caracterização do experimento 1 (1 % VC; 10 h; 250 rpm) por MEV pode ser vista na Figura 58, onde já é notada a quebra dos cavacos em pedaços que variam entre centenas de micras até pedaços maiores, da ordem 1 milímetro. Entretanto, podem-se observar um particulado de dimensões bastante reduzidas sobre partículas maiores, da ordem de poucas micras, que indica o início do processo de micro cisalhamento na superfície do material com o decorrer da moagem e, conseqüente, aumento do tempo de moagem e porcentagem de VC.

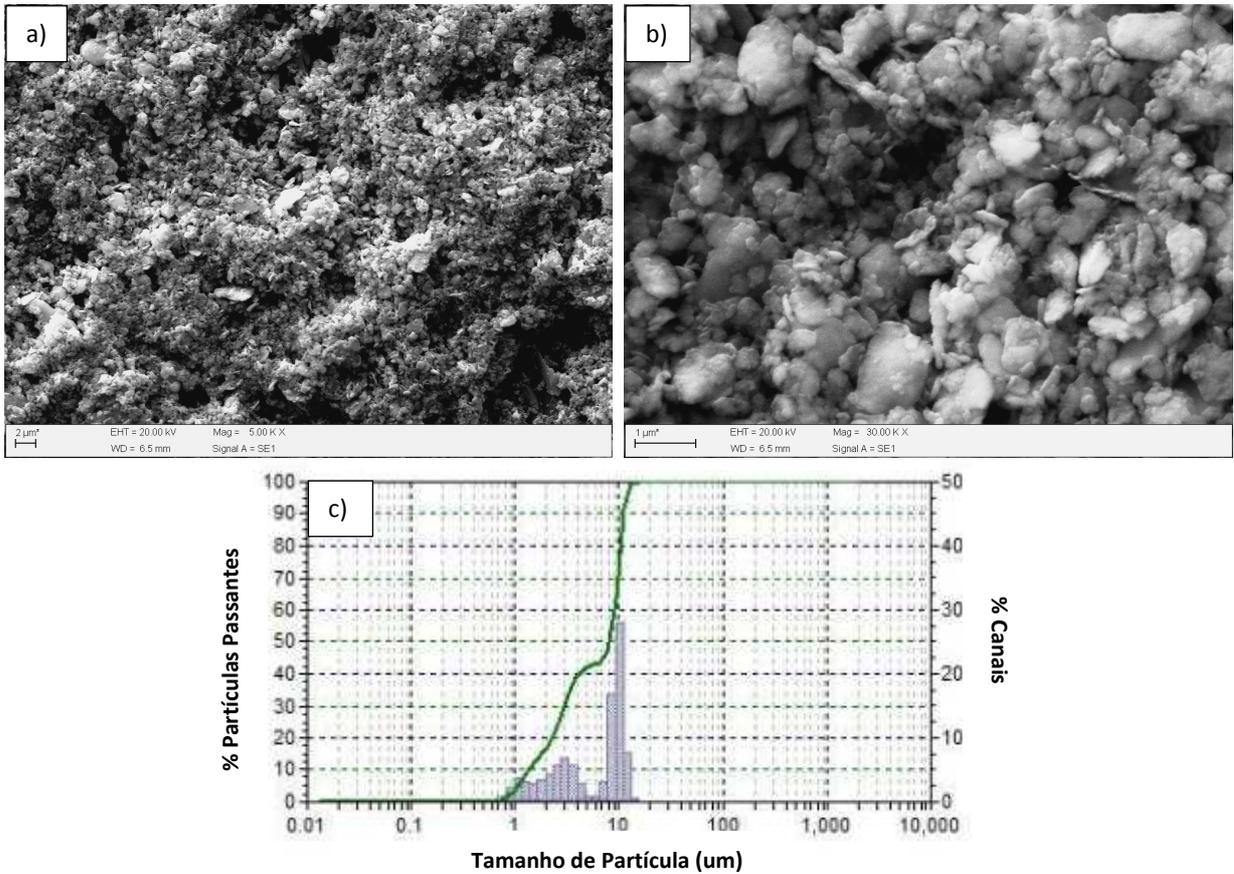
Figura 58. Micrografia (MEV/ES) dos pós de bronze alumínio com VC. Experimento 1: 500X (a), 5000X (b) e a distribuição de tamanho de partículas (c).



Fonte: autor.

A respeito do experimento 8 (3 % VC; 50 h; 350 rpm), foi dada uma ênfase maior a sua caracterização, uma vez que os menores tamanhos de partículas foram alcançados nestas condições. Na Figura 59, é possível observar a partir da Figura 59 (a), onde já é possível dizer que a eficiência do processo de moagem é alta, até a Figura 59 (b), no qual é possível visualizar partículas nanométricas.

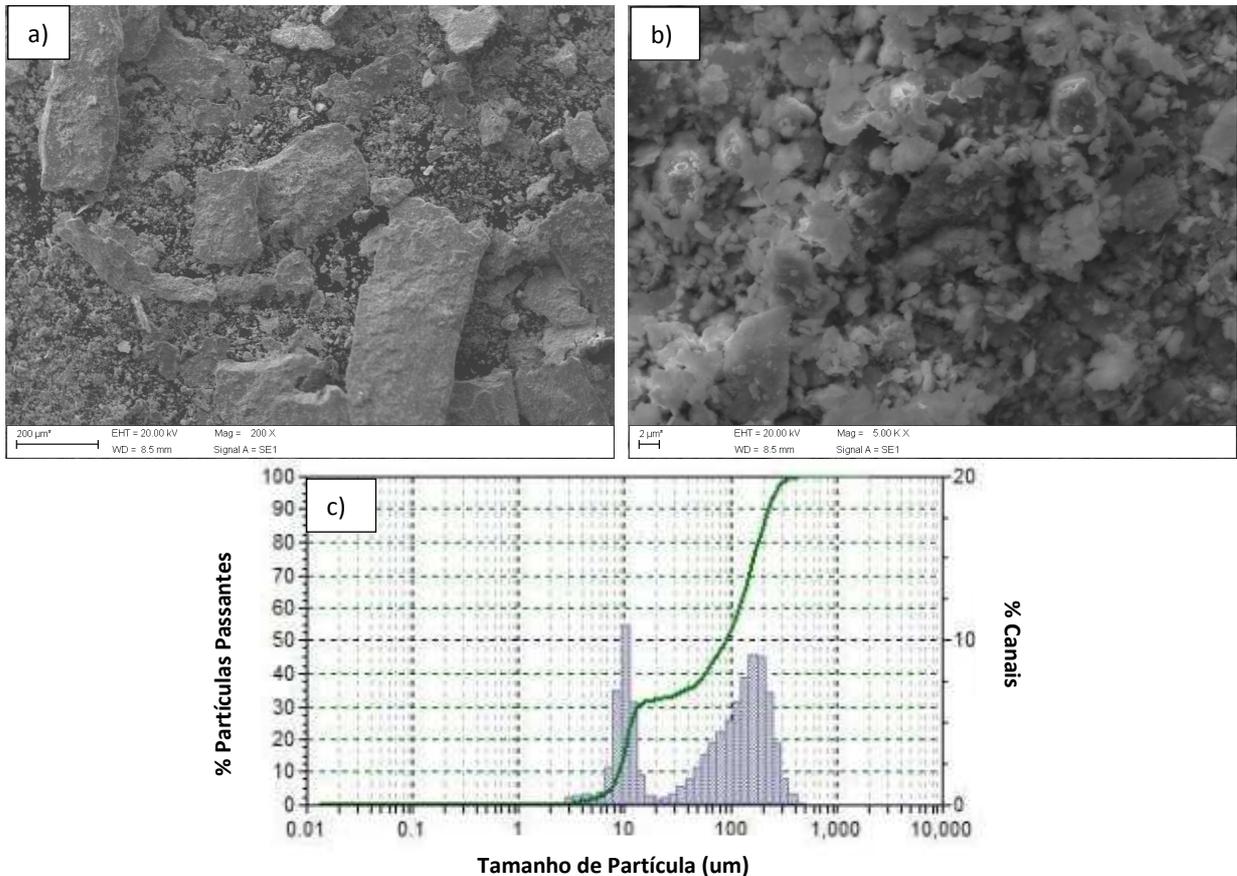
Figura 59. Micrografia (MEV/ES) dos pós de bronze alumínio com VC. Experimento 8: 5000X (a), 30000X (b) e a distribuição de tamanho de partículas (c).



Fonte: autor.

Na Figura 60, pode ser vista a MEV relativa a um dos experimentos intermediários ou CP que, com relação ao tamanho de partículas, tiveram comportamentos parecidos. Assim, após escolhido de maneira aleatória o experimento 17 (1,5 % VC; 30 h; 300 rpm), é possível observar que, apesar de se compor de partículas maiores da ordem de 100 e 300 μm , o material apresenta boa quantidade de pós refinados com granulometria de 1 ou 2 μm até 10 μm , aproximadamente.

Figura 60. Micrografia (MEV/ES) dos pós de bronze alumínio com VC. Experimento CP: 500X (a), 5000X (b) e a distribuição de tamanho de partículas (c).



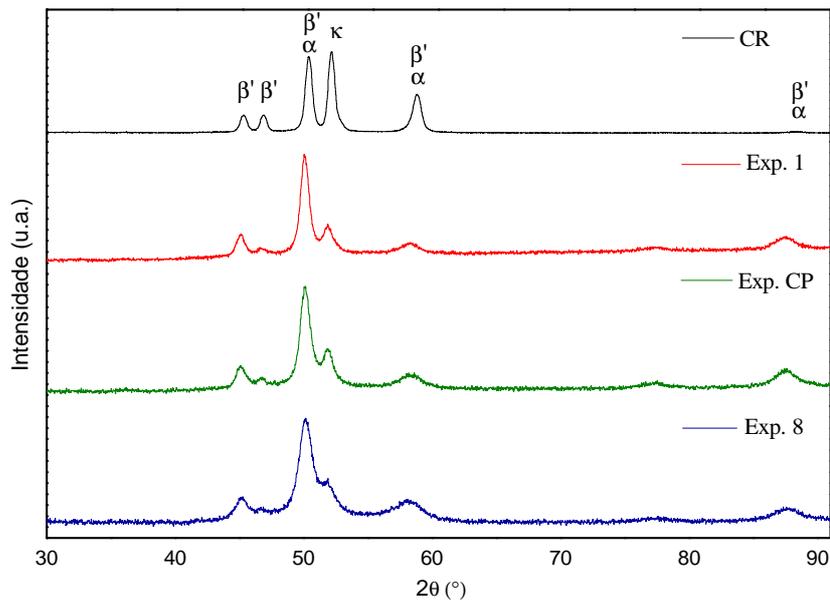
Fonte: autor.

A Figura 61 mostra o difratograma relativo à MAE do bronze de alumínio com adição de VC, onde se pode observar uma comparação da DRX da amostra no estado CR com as amostras referentes aos experimentos 1, 8 e CP do planejamento de experimentos, além da presença das fases do material.

Segundo Cullity e Stock (2001), o alargamento dos picos de difração de raios-x no processo de moagem ocorrem devido à deformação plástica não uniforme (microtensão) do reticulado cristalino, provenientes falhas de empilhamento, planos de cisalhamento, entre outros defeitos cristalinos resultantes da diminuição do tamanho das partículas.

Assim, na moagem, quanto mais agressivas são as condições do processo, maior será a eficiência na redução de tamanho de partículas e, também, maior será a deformação ou destruição de seus planos cristalinos. Tal fato pode ser verificado pelo nítido alargamento dos picos ou amorfização do material quando comparados com o material CR da liga.

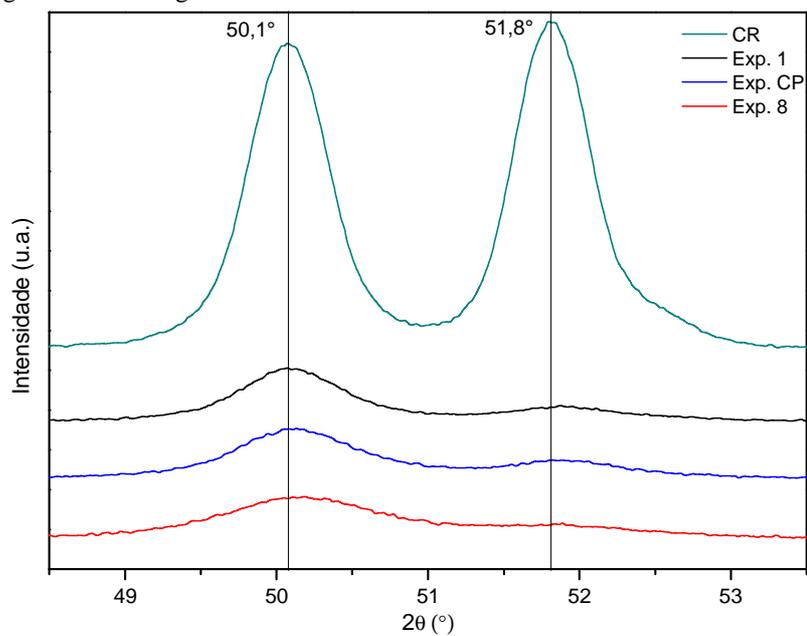
Figura 61. Difratoograma de raios X relativo à MAE das amostras do planejamento de experimentos.



Fonte: autor.

A Figura 62 amplia a DRX da figura anterior com foco na faixa de varredura entre 43° e 61°, onde o processo de amorfização do material fica mais evidente por meio do alargamento dos picos difratados conforme aumenta a rotação e o tempo de moagem.

Figura 62. Difratoograma de raios X relativo ao DOE da MAE em maior resolução.



Fonte: autor.

5.3.2 Método Fatorial Completo Aplicado à Compactação e Sinterização

O projeto de experimentos aplicado ao processo de sinterização levou em conta também o processo de compactação dos pós, onde foram definidos em conjunto os seguintes parâmetros: pressão de compactação, tempo e temperatura de sinterização.

Segundo Joseph e Kundig (1999), a compactação de componentes a base de Cu não exigem pressões altas, principalmente se a peça a ser compactada tiver fina espessura, de modo que os autores adotam cargas de compactação da ordem de 207 a 276 MPa.

Já com relação ao estudo desenvolvido por Chmura e Gronostajski (2006), onde cavacos de Al e bronze de alumínio foram moídos e prensados para a fabricação de um rolamento compósito via extrusão a quente, foi utilizada uma pressão de compactação de 400 MPa com resultados promissores.

Com relação aos níveis usados para o tempo e temperatura de sinterização, o trabalho realizado por Dreher (2009) fez uso de uma temperatura de sinterização de 885°C durante um tempo de 30 minutos para a sinterização de uma liga de bronze de alumínio elaborada a partir da compactação de pós para a fabricação de buchas.

Ainda, de acordo com Jabur (2013), que analisou os efeitos da MP sobre pós de bronze, foram adotados os valores mínimo e máximo de 700°C a 900°C para a temperatura de sinterização com variação do tempo de tratamento entre 30 e 60 min, além de pressões de compactação variando entre 200 e 500 MPa.

Dessa forma, em acordo com o referencial teórico, adotou-se os níveis mínimo e máximo de 200 e 400 MPa, respectivamente, para a pressão de compactação com tempo de sinterização variando de 30 a 60 minutos.

Sobre a temperatura de sinterização, esta pode ser calculada normalmente como sendo da ordem de 3/4 temperatura de fusão da liga considerada (German, 2005). Portanto, como a temperatura de fusão para uma liga de bronze de alumínio é de aproximadamente 1067°C (ASTM B150/ B150M-12, 2012), seu diagrama de fases foi analisado e chegou-se a um valor médio para a temperatura de sinterização de 800°C com dois patamares, máximo e mínimo para a sinterização do material, com valores de 700°C e 900°C, respectivamente.

Logo, pelo experimento fatorial completo, 2ⁿ, obteve-se um total de 20 experimentos:

$$\text{N}^\circ \text{ Experimentos} = 2^3 \times 2 \text{ (replicação)} + 4 \text{ CP} = 20.$$

A Tabela 24 expõe a matriz de experimentos com os parâmetros e seus respectivos níveis e os resultados de densidade aparente, estipulado pelo projeto de experimentos.

Tabela 24. Parâmetros e resultados de densidade aparente das amostras sinterizadas relativos ao DOE.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Pressão (MPa)	Resposta: Densidade (g/cm³) (DP = ±0,16)
1	700	30	200	5,61
2	900	30	200	5,73
3	700	60	200	5,52
4	900	60	200	5,59
5	700	30	400	5,28
6	900	30	400	5,65
7	700	60	400	5,49
8	900	60	400	5,68
9	700	30	200	5,34
10	900	30	200	5,40
11	700	60	200	5,35
12	900	60	200	5,42
13	700	30	400	5,22
14	900	30	400	5,32
15	700	60	400	5,22
16	900	60	400	5,72
17	800	45	300	5,35
18	800	45	300	5,34
19	800	45	300	5,34
20	800	45	300	5,34

Fonte: autor.

5.3.2.1 Análise dos Resultados

Os resultados obtidos pelo planejamento de experimentos foram analisados no software *Minitab*®, onde foram determinados os efeitos principais e as interações entre esses fatores.

Os parâmetros envolvidos, bem como suas interações, podem ser vistos na Tabela 25. A partir dos resultados e considerando-se um intervalo de confiança de 95%, foi possível concluir que o fator “temperatura de sinterização” foi o único que se mostrou significativo na resposta considerada (negrito). Logo, verificando o valor p (p value), temos o resultado:

- Temperatura de sinterização apresentou um valor de $p = 0,022$, ou seja, menor que o nível de significância ($\alpha = 0,05$), sendo então um fator significativo.

Todos os outros parâmetros e interações apresentaram um valor de $p > 0,05$ não sendo consideradas significativas para o processo de sinterização. Além disso, o modelo garante a existência de correlação ($R^2 = 59,13\%$), se ajustando ao modelo estatístico ($R^2_{(adj)} = 29,40\%$).

Tabela 25. Efeitos Estimados e coeficientes para a resposta “densidade”.

Parâmetro	Efeito	Coefficiente	Coefficiente SE	T	Valor p
Constante		5,4715	0,0347	157,83	0,000
Temperatura	0,1846	0,0923	0,0347	2,66	0,022
Tempo	0,0579	0,0289	0,0347	0,83	0,422
Pressão	0,0492	0,0246	0,0347	-0,71	0,493
Temperatura * Tempo	0,0229	0,0115	0,0347	0,33	0,747
Temperatura * Pressão	0,1042	0,0521	0,0347	1,50	0,161
Tempo * Pressão	0,1036	0,0518	0,0347	1,49	0,163
Temperatura * Tempo * Pressão	0,0326	0,0163	0,0347	0,47	0,648
Center Point		-0,1298	0,0775	-1,67	0,122
S					0,1387
R^2					59,13%
$R^2_{(adj)}$					29,40%

Valores em negrito representam os termos significativos do modelo fatorial ($p < 5\%$)

Fonte: autor.

Mais uma vez, o software estatístico disponibiliza o modelo matemático que codifica os 20 experimentos fatorial que, substituindo na equação 12 os coeficientes, nos fornece:

$$y_{ijk} = 5,5389 + 0,0005\tau_i + 0,0115\beta_j - 0,0021\gamma_k - 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot (\tau\beta_{ij}) + 3,2 \cdot 10^{-7} \cdot (\tau\gamma_{ik}) - 5,2 \cdot 10^{-5} \cdot (\beta\gamma_{jk}) - 0,1298(\tau\beta\gamma_{ijk})$$

onde y_{ijk} é a densidade aparente medida, μ a média global e os coeficientes de regressão, que acompanham os parâmetros $\tau_i, \beta_j, \gamma_k$ para temperatura, tempo de sinterização e pressão de compactação, respectivamente, além de suas interações, são chamados de μ_i ($i = 1, \dots, 7$).

A Tabela 26 detalha a adequação dos modelos por meio da *Anova*, feita pelo software *Minitab*®. Verifica-se que apenas, como já falado, que apenas o fator principal “temperatura de sinterização” é significativo, não havendo interação de segunda ou terceira ordens.

Tabela 26. Análise de Variância para a resposta “densidade aparente”.

Fonte	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	Valor p
Efeitos Principais	3	0,1593	0,1593	0,0531	2,76	0,092
Temperatura	1	0,1363	0,1363	0,1363	7,09	0,022
Tempo	1	0,0133	0,0133	0,0133	0,70	0,422
Pressão	1	0,0096	0,0096	0,0096	0,50	0,493
Interações de 2ª ordem	3	0,0884	0,0884	0,0294	1,53	0,261
Temperatura * Tempo	1	0,0021	0,0021	0,0021	0,11	0,747
Temperatura * Pressão	1	0,0433	0,0433	0,0433	2,26	0,161
Tempo * Pressão	1	0,0429	0,0429	0,0429	2,23	0,163
Interações de 3ª ordem	1	0,0042	0,0042	0,0042	0,22	0,648
Temperatura * Tempo *	1	0,0042	0,0042	0,0042	0,22	0,648
Pressão						
Curvatura	1	0,0539	0,0539	0,0539	2,81	0,122
Erro Residual	11	0,2115	0,2115	0,0192		
Erro Puro	11	0,2115	0,2115	0,0192		
Total	19	0,5175				

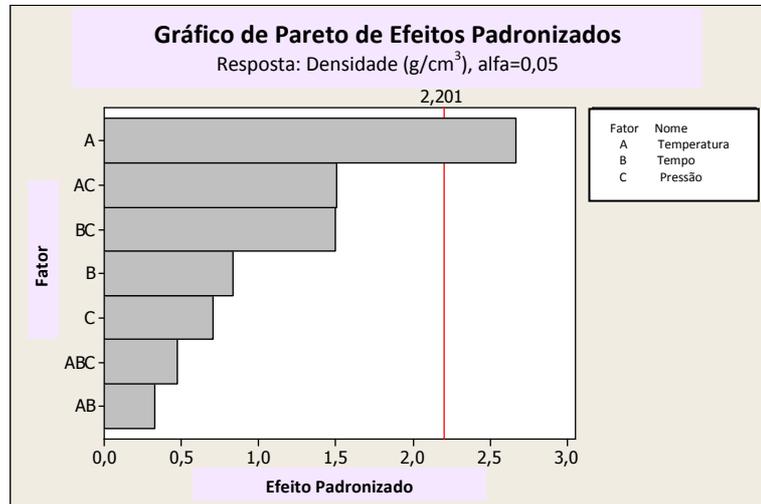
Valores em negrito representam os termos significativos do modelo fatorial ($p < 5\%$).

Fonte: autor.

A Figura 63, a seguir, mostra o diagrama de Pareto destacando a “temperatura de sinterização” como único efeito significativo que consegue cruzar a linha vermelha de significância (2,201). De fato, a temperatura de sinterização é a variável mais importante

nesse processo, que favorece acentuadamente a difusão atômica entre os átomos de partículas vizinhas (ASM Metals Handbooks, 1998).

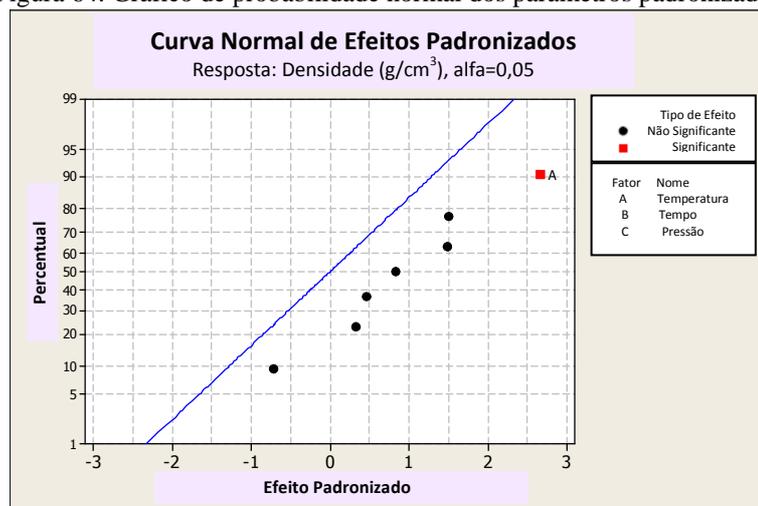
Figura 63. Diagrama de Pareto dos parâmetros padronizados.



Fonte: autor.

De acordo com o gráfico de probabilidade normal, na Figura 64, os pontos pretos que estão próximos à linha azul não demonstram efeito significativo sobre as variáveis de resposta. Ao contrário do único ponto vermelho afastados da linha, a temperatura de sinterização, que representa o efeito real dos parâmetros analisados.

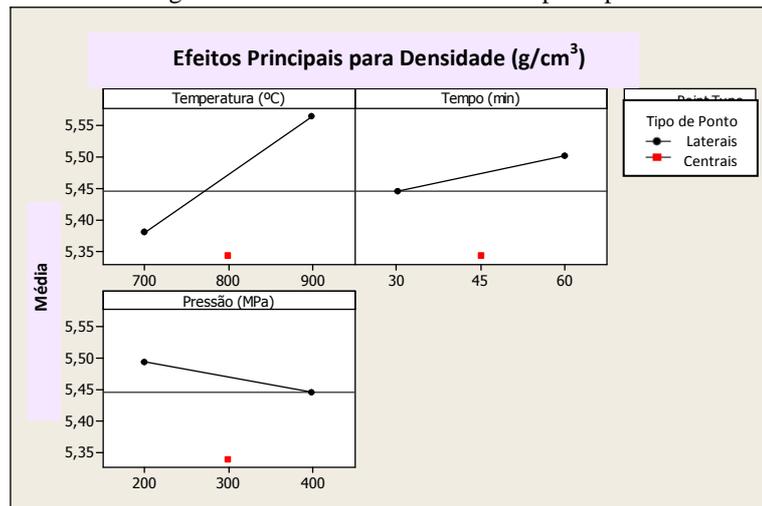
Figura 64. Gráfico de probabilidade normal dos parâmetros padronizados.



Fonte: autor.

A Figura 65 mostra os efeitos principais dos fatores para resposta “densidade aparente”. Verifica-se que o aumento de temperatura no processo de sinterização, de 700°C para 900°C, aumenta a eficiência do processo e proporciona maior densidade ao material. O tempo de sinterização, embora menor, revela que sua elevação também gera uma maior densidade.

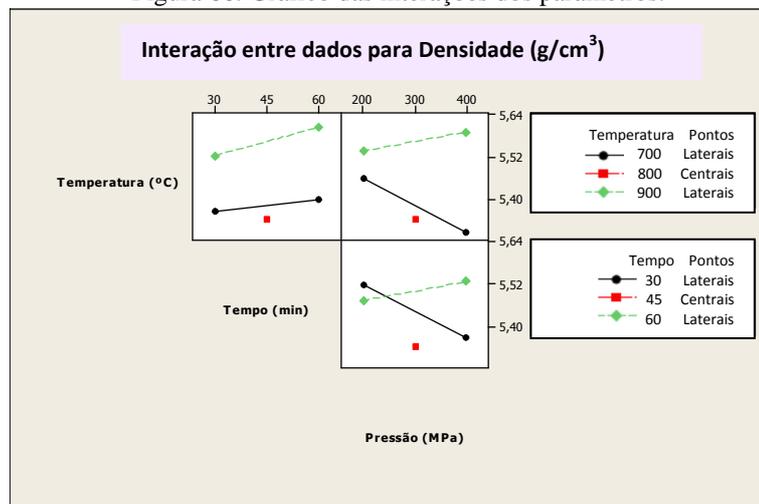
Figura 65. Gráfico linear dos efeitos principais.



Fonte: autor.

Mostra-se significativa a combinação ou interação dos parâmetros porcentagem de carvão e tempo de moagem, já que as linhas do gráfico de interação não são paralelas. Pelo gráfico da Figura 66, nota-se que há uma pequena interação entre os fatores rotação e tempo e nenhuma interação entre rotação e % VC uma vez que as linhas se apresentam paralelas.

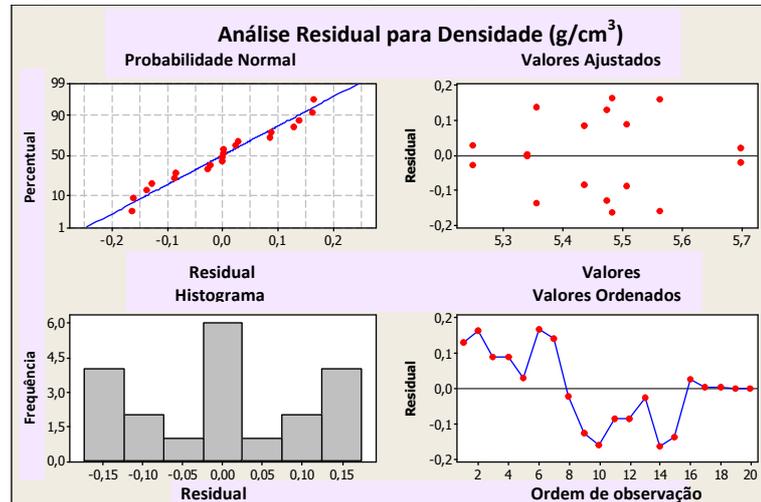
Figura 66. Gráfico das interações dos parâmetros.



Fonte: autor.

Na Figura 67, o gráfico de análise de resíduos pode ser visto por meio de sua geração pelo software *Minitab*®. É possível notar que as amostras apresentam uma distribuição normal e nenhuma observação está a mais de três desvios padrão da média das amostras.

Figura 67. Análise dos resíduos para a resposta “densidade aparente”.



Fonte: autor.

5.3.2.2 Caracterização das Amostras Sinterizadas relativos ao DOE

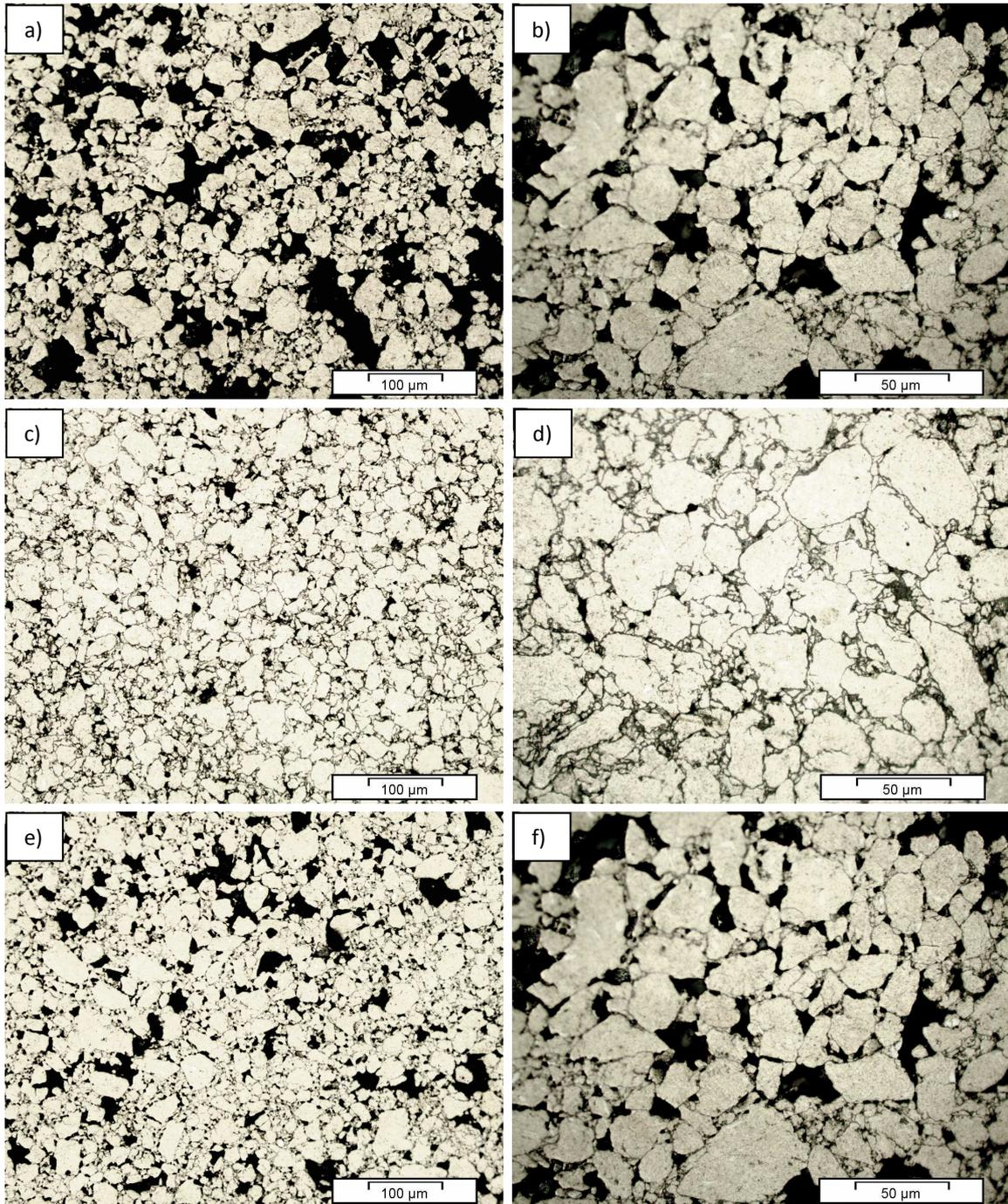
A caracterização das amostras sinterizadas e tratadas termicamente (TQ-30) para revelação da microestrutura foi realizada via metalografia com MO, MEV e DRX. Também foi feita a análise da densidade e porosidade desse material e, por fim, foi realizado o ensaio mecânico de compressão dos materiais nas condições sinterizado e tratado, para comparação de valores com o material CR.

Na metalografia feita nas amostras referentes aos experimentos 1, 8 e CP, com auxílio do MO, foi possível observar uma diferença considerável na microestrutura dos pós sinterizados, no que diz respeito a porosidades dos materiais.

Quando se compara a amostra referente ao experimento 8 com as amostras dos experimentos 1 e CP, verifica-se uma maior porosidade destas suas últimas amostras em relação ao amostra do experimento 8, devido principalmente ao fato de que o tamanho do particulado nesta condição é menor, o que aumenta a superfície de contato entre as partículas e, conseqüentemente, o processo de difusão. No geral, podem-se observar, para as três condições, uma quantidade considerável de poros distribuídos na matriz, fato típico de um

material sinterizado. A Figura 68 expõe as micrografias dos três experimentos referentes ao planejamento de experimentos com aumentos de 200X e 500X.

Figura 68. Micrografias (MO) das amostras de bronze alumínio sinterizadas relativas aos experimentos 1 (a,b), 8 (c,d) e do CP (e,f).



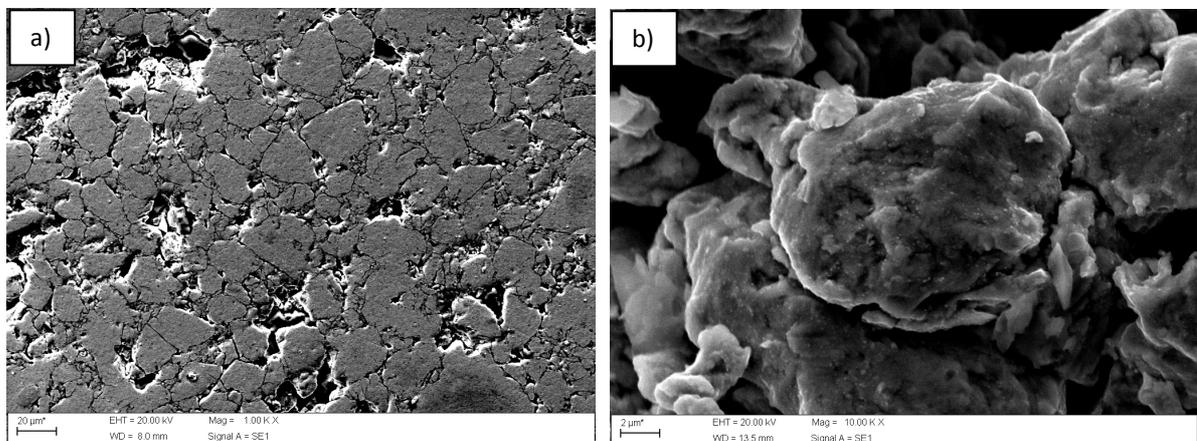
Fonte: autor.

A análise realizada no MEV evidenciou a porosidade do material sinterizado em todas as condições. Porém, como as amostras referentes aos experimentos 1e CP tiveram uma maior concentração de poros, optou-se por realizar a análise de microscopia eletrônica apenas na melhor condição de sinterização, apresentada pelo experimento 8.

A porosidade intrínseca do material sinterizado não afeta somente propriedades física e mecânica do material, como a densidade e a compressibilidade respectivamente, mas também a eficiência da peça ou componente acabado em serviço. Este tipo de material pode apresentar porosidade do tipo esponjosa, quando os poros presentes não se interligam, ou do tipo em que os poros estão interligados de forma a aumentar a superfície específica das partículas (German, 2005; ASTM B438/ B438M-04, 2004).

Na Figura 69, é possível visualizar a morfologia do material sinterizado com formatos irregulares e aglomerados de partículas com tamanhos de poucas micras até cerca de 50 μm . A porosidade pouco esponjosa mostra que a densificação do material ainda pode ser aperfeiçoada com uso de outras ferramentas de processo, como uma prensa isostática.

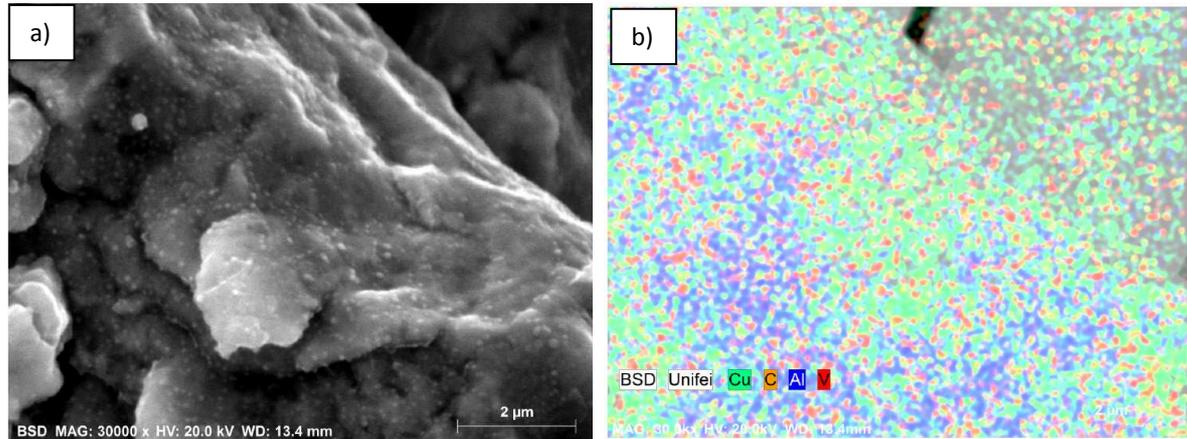
Figura 69. Micrografias (MEV/ES) do bronze alumínio sinterizada relativa ao experimento 8: 1000X (a) e ampliado em 10000X (b).



Fonte: autor.

A distribuição do VC na matriz do material sinterizado também foi analisada por meio de EDS e mapeamento dos elementos químicos. Observou-se que as nanopartículas de VC estão distribuídas de forma homogênea e incorporadas na matriz do material. As partículas do carbetto foram identificadas pelos elementos químicos C e V. No modo ERE, os pontos brilhantes/ brancos indicaram a presença de V (Figura 70a). No modo mapeamento, a distribuição de V e C é vista pelas cores vermelho e laranja, respectivamente (Figura 70b).

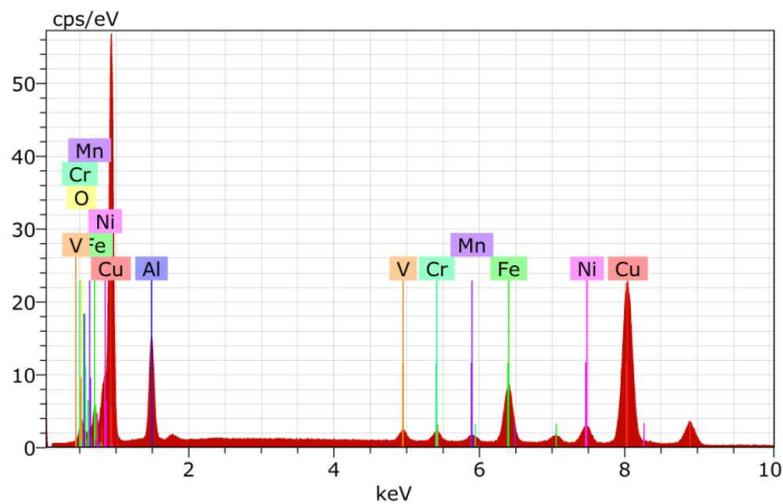
Figura 70. Micrografia (MEV/ERE) do bronze de alumínio sinterizado com VC: aumento de 30000X (a), modo mapeamento de elementos químicos (b).



Fonte: autor.

A análise de EDS, na Figura 71, mostra os principais elementos da liga como Cu, Al, Fe, Ni e Mn. A presença do Cr no material remete a análise de EDS realizada anteriormente nos pós da moagem, que foi atribuída a uma contaminação pelo jarro de aço inoxidável. A presença de vanádio é atribuída ao VC adicionado à mistura na MAE.

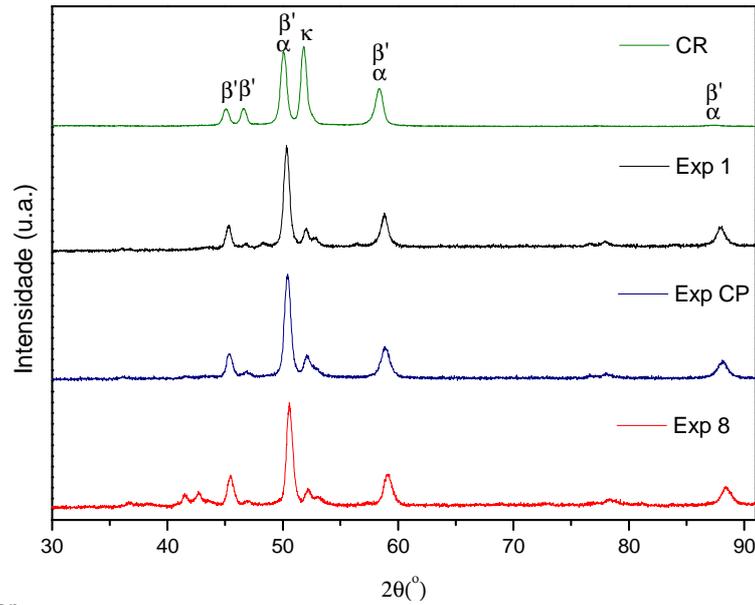
Figura 71. Análise via energia dispersiva de raios-x (EDS) da amostra de bronze alumínio sinterizada.



Fonte: autor.

Com relação à DRX das amostras sinterizadas, Figura 72, nota-se que há uma semelhança entre os difratogramas das amostras relativas ao experimento 1, 8 e do CP com o difratograma da amostra CR, com exceção de algumas fases que não estão presentes no CR e que, devido à sinterização, apareceram ou diminuíram de intensidade nas amostras testadas.

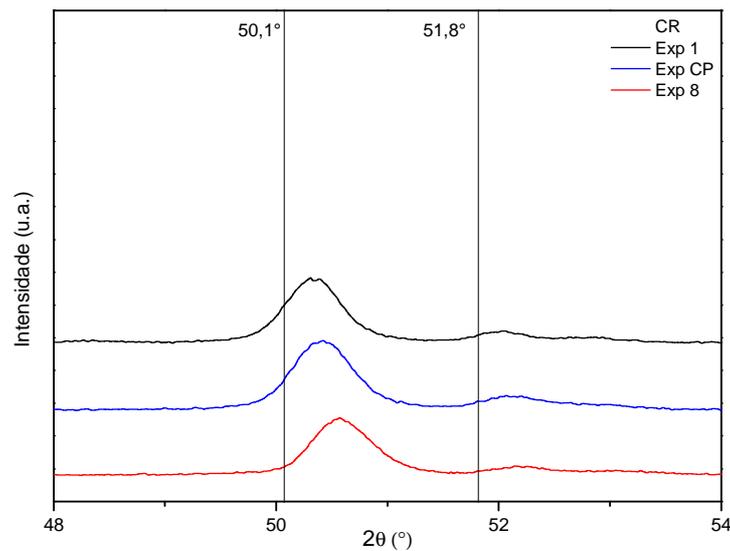
Figura 72. Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas relativas ao projeto de experimento.



Fonte: autor.

Na Figura 73, é possível observar um comportamento característico de um difratograma típico de amostras que sofreram algum tipo de TT. É possível perceber uma tendência de deslocamento dos difratogramas das amostras 1, 8 e CP para a direita, o que caracteriza o deslocamento de planos cristalinos com mudança no parâmetro de rede do material, devido ao aumento da temperatura e do tempo de sinterização a partir do experimento 1, CP, até o experimento 8.

Figura 73. Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas ampliado.

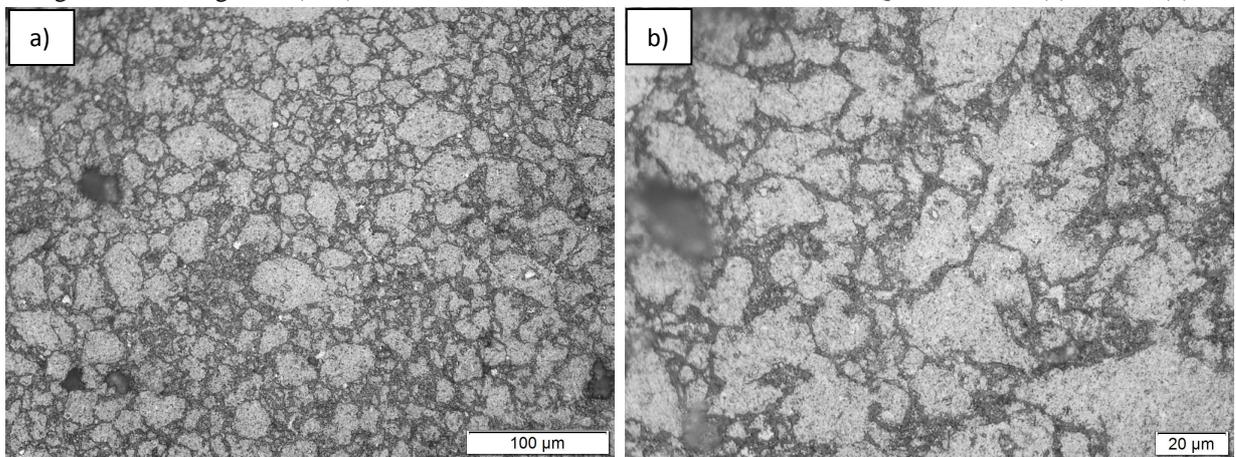


Fonte: autor.

Como a amostra relativa ao experimento 8 foi a que apresentou melhor densificação e menor porosidade, a confecção da amostra para o tratamento térmico de têmpera seguida de revenimento (TQ-30) se baseou nos parâmetros característicos desta condição.

Assim, a metalografia realizada nesta amostra (Figura 74) mostra que, após o processo de têmpera seguida por revenimento, a quantidade de poros antes presentes no material reduziu ainda mais significativamente tornando os contornos das partículas mais espessos e homogêneos, fato que indica a um possível aumento na resistência mecânica do material.

Figura 74. Micrografias (MO) do bronze alumínio sinterizado e tratado com TQ-30 em 200X (a) e 500X (b).



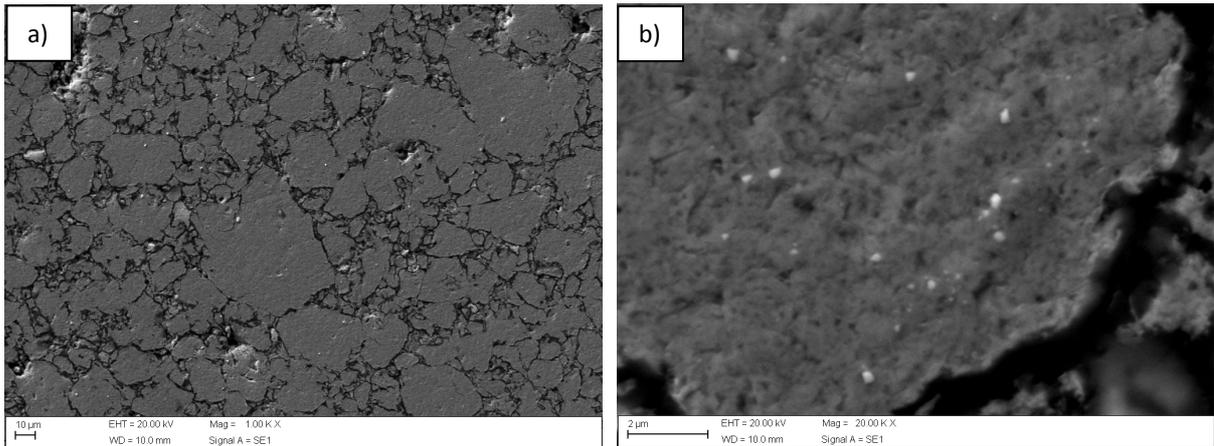
Fonte: autor.

A morfologia do material sinterizado e tratado termicamente, segundo a norma TQ-30, apresenta microestrutura da amostra apresenta aspecto refinado e bastante homogêneo com pouca porosidade (Figura 75a), onde as partículas assumem forma irregular com tamanhos variados de poucas micras até quase uma centena de micra.

A maior uniformidade na microestrutura desse material se deve a “re-sinterização” aplicada ao material por meio do processo de têmpera, que também ocorreu a 900°C, assim como o processo de sinterização, fazendo com que a difusão já ocorrida no primeiro processo fosse ainda mais acentuada com a aplicação da têmpera seguida pelo revenimento.

Na Figura 75b, é possível observar pequenas partículas de VC distribuídas na matriz do material sinterizado com tamanhos nanométricos.

Figura 75. Micrografias (MEV/ERE) do bronze alumínio sinterizado e tratado (TQ-30): 1000X (a) e 20000X (b).



Fonte: autor.

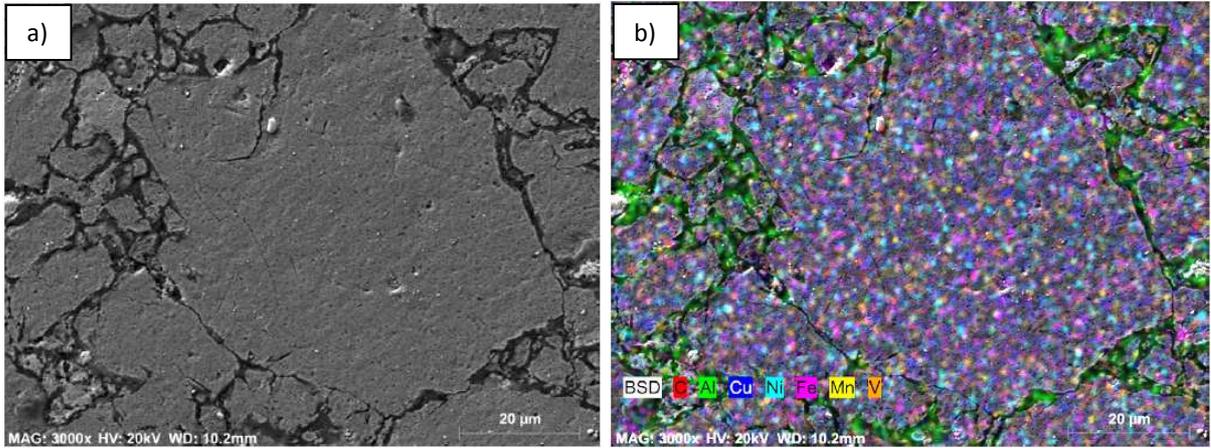
A análise via mapeamento dos elementos químicos na amostra sinterizada e com o tratamento térmico TQ-30 confirmou mais uma vez a presença de elementos que compõem a liga como o Cu, Al, Fe, Ni, Mn, além do V e C, pertencentes ao carbeto (Figura 76).

É possível verificar que o Al se concentrou nos contornos das partículas do material que sofreu o tratamento térmico TQ-30, fato não visto antes na amostra somente sinterizada.

Os tratamentos térmicos que buscam a difusão dos átomos de soluto, como é o caso da solubilização, favorecem que átomos dos elementos de liga migrem dos precipitados para a matriz. Assim, regiões na matriz ricas em soluto em volta dos precipitados se dissolvem e tendem a se deslocar para o contorno dos grãos, que são regiões de concentração de muitos precipitados solúveis de composição química diferenciada (Radhakrishnan; Thompson, 1991).

Assim, neste caso, o revenimento aplicado pode ter acentuado a solubilização do Al que, sendo um soluto, migrou para regiões de maior concentrador de tensão, isto é, os contornos das partículas, aumentando a sua resistência mecânica.

Figura 76. Micrografia (MEV/ERE) do bronze de alumínio sinterizado com VC: aumento de 3000X (a), modo mapeamento de elementos químicos (b).

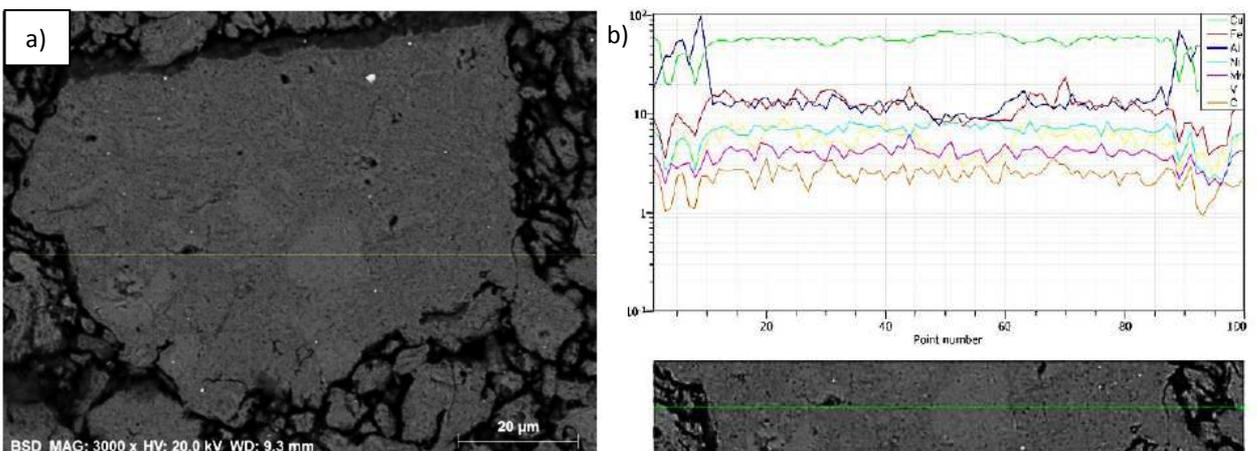


Fonte: autor.

Uma análise detalhada do bronze de alumínio tratado termicamente foi realizada pelo mapeamento com o modo *line Scan* (Figura 77), onde foi possível identificar que, nas regiões de contorno de partículas, a maior concentração de elementos de liga se deu por conta do Al.

As fases ou manchas mais claras na microestrutura possuem maior concentração de Cu, responsável pela formação das fases alfa e beta, enquanto as fases ou regiões mais escuras são constituídas por elementos de liga como Fe, Ni, Mn, além do próprio Al, que sugerem a formação dos precipitados intermetálicos kapa, que conferem significativo aumento das propriedades mecânicas da liga.

Figura 77. Micrografia (MEV/ERE) do bronze de alumínio sinterizado com VC: mapeamento com modo *Line Scan* em 3000X (a) e detecção de fases (b).



Fonte: autor.

5.3.2.3 Ensaio de Dureza das Amostras Sinterizadas

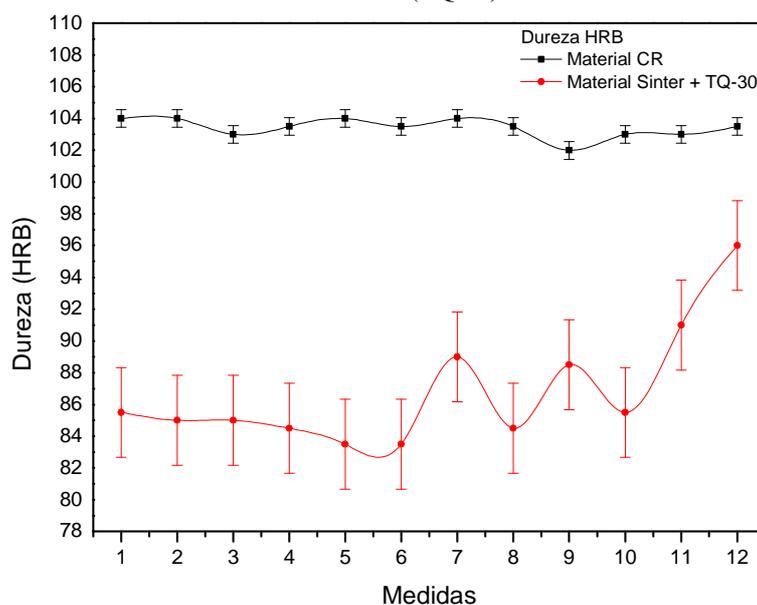
Os resultados dos ensaios de dureza, medidos na escala HRB, das amostras sinterizadas e tratadas termicamente (TQ-30) foram apresentados em conjunto com os resultados de dureza do material CR, para as devidas comparações.

De acordo com o gráfico da Figura 78, é possível observar que o valor médio da dureza das amostras no estado CR foi de 103 HRB, enquanto que o valor médio da dureza das amostras sinterizadas e tratadas (TQ-30) foi de 87 HRB, ou seja, uma diferença de valores entre as durezas das duas condições ensaiadas em torno de 15 %.

Como já relatado, as amostras do bronze de alumínio apenas sinterizadas não apresentaram resistência suficiente para suportar o penetrador do durômetro nos ensaios, inviabilizando as medidas nesta condição. Entretanto, as durezas realizadas nas amostras tratadas após a sinterização apresentaram resultados bem razoáveis devido à “re-sinterização” ocorrida sobre o material durante o aquecimento para a realização do tratamento de têmpera.

Este tratamento térmico reforçou o processo de difusão entre átomos de partículas vizinhas, enquanto o próprio processo de resfriamento bruto em água contribuiu para a formação da fase martensítica β' , também responsável pelo aumento da dureza do material nesta condição, apesar do alívio de tensões gerado pelo posterior processo de revenimento.

Figura 78. Comparação dos ensaios de dureza do bronze de alumínio no estado CR e das amostras sinterizadas e tratadas (TQ-30).



Fonte: autor.

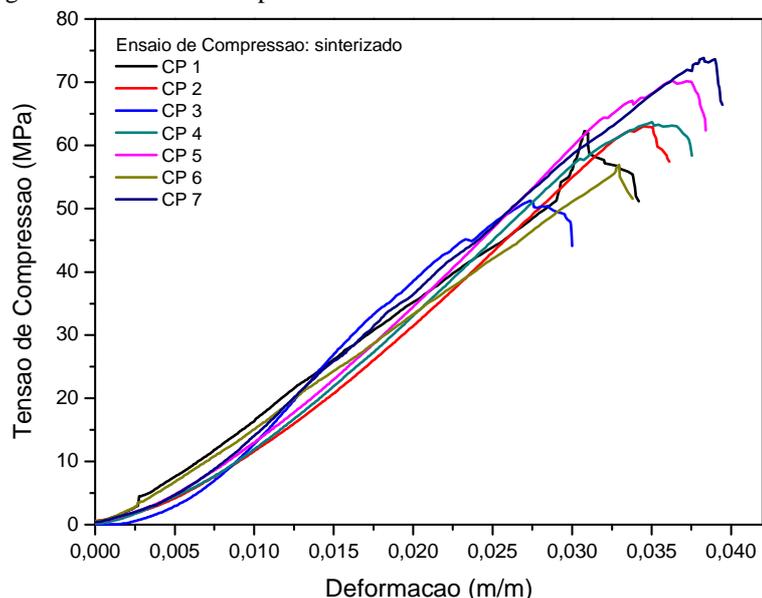
5.3.2.4 Ensaio de Compressão das Amostras Sinterizadas

Os ensaios de compressão foram realizados em amostras sinterizadas e também sinterizadas e termicamente tratadas, segundo a norma TQ-30. A posteriori, estes resultados serão comparados com a resistência à compressão do material CR.

Para cada condição, foram confeccionadas 7 amostras que obedeceram os critérios da norma ASTM E9-09 (2018). Assim, de acordo com a Figura 79, observa-se que as curvas de tensão de compressão por deformação, apresentam resultados que variam entre cerca de 50 MPa, com deformação de 2,7 % (CP 3), e 75 MPa, com deformação de cerca de 3,8 % (CP 7).

Os resultados de resistência à compressão das amostras somente sinterizadas apresentaram valores bastante reduzidos, devido a fatores relacionados à taxa de compressão do material, a alta porosidade e baixa densificação, que afetaram a resistência mecânica do material, característicos de um material que passa por este processo.

Figura 79. Ensaio de compressão de amostras do bronze alumínio sinterizado.

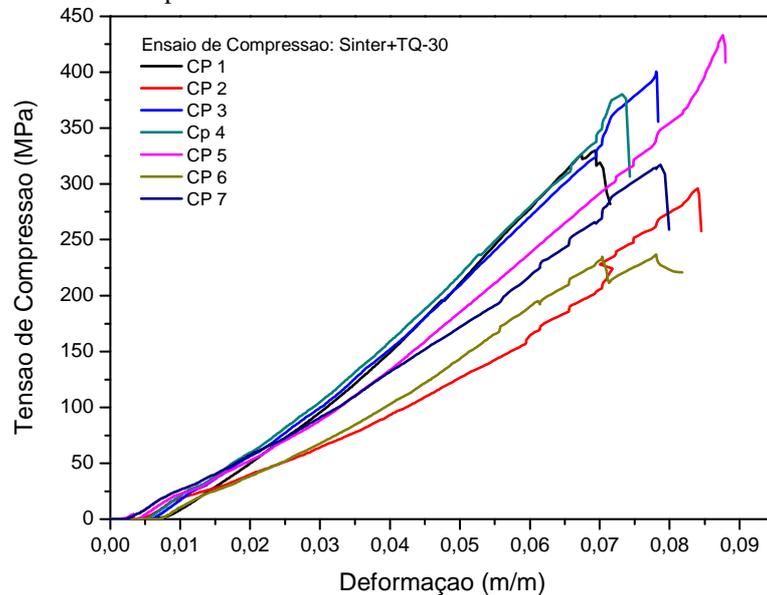


Fonte: autor.

Com relação às amostras sinterizadas e submetidas ao TQ-30, estas apresentaram um significativo aumento da resistência à compressão quando comparados seus valores às amostras somente sinterizadas. Na Figura 80, os valores de resistência à compressão das amostras tratadas apresentaram valores entre 200 MPa e 450 MPa, com deformações máximas

entre 7 % e 9 %. Esses resultados mostram que o tratamento térmico influenciou diretamente a resistência a compressão do material com um aumento de eficiência de cerca de cinco vezes.

Figura 80. Ensaio de compressão de amostras do bronze alumínio sinterizado e tratado (TQ-30).



Fonte: autor.

5.3.2.5 Determinação da Densidade Aparente das Amostras Sinterizadas

O planejamento de experimentos mostrou que o processo de sinterização dos pós se torna mais eficaz à medida que a temperatura de sinterização aumenta. Por esse motivo, há um acréscimo no valor de densidade e uma consequente diminuição nos valores de porosidade.

O valor das densidades a verde, calculadas pela equação 14, e das densidades aparente das amostras sinterizadas, obtidas via princípio de Arquimedes, referentes aos experimentos 1, 8, CP1 e de suas respectivas réplicas, experimentos 9, 16 e CP2, além do material CR, podem ser vistas pela Tabela 27.

É possível observar que, dentre as amostras sinterizadas, a que obteve maior densidade foi aquela referente ao experimento 8, onde os parâmetros apresentam a condição mais severa no que diz respeito a compactação, tempo e temperatura de sinterização. Quando comparada ao material CR, verifica-se que a densidade daquela referente ao experimento 8 é de aproximada de **78 %** do valor da densidade do material de referência (CR).

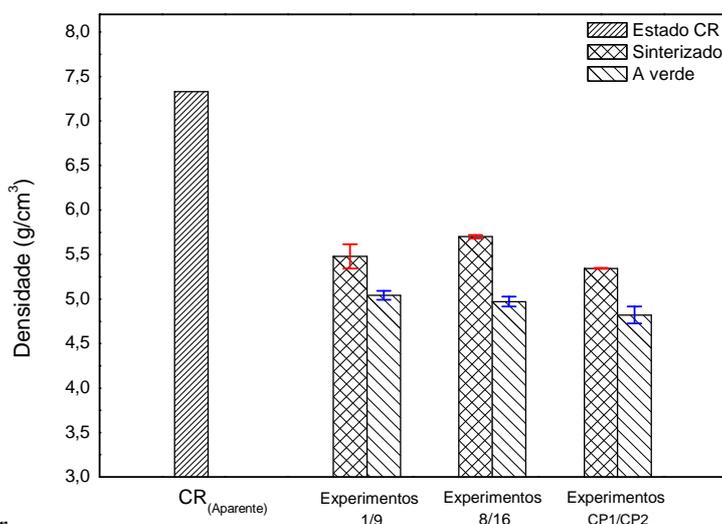
Tabela 27. Comparação entre densidades a verde e sinterizada.

Amostras	Densidade à Verde (g/cm ³) (DP = ±0,13)	Média à verde (g/cm ³)	Densidade Aparente (g/cm ³) (DP = ±0,71)	Média aparente (g/cm ³)
Estado CR	-	-	7,33	7,33
Exp. 1/9	5,09/ 4,99	5,04	5,61/ 5,34	5,48
Exp. 8/16	4,91/ 5,02	4,97	5,68/ 5,72	5,70
CP1/CP2	4,72/ 4,91	4,82	5,35/ 5,34	5,34

Fonte: autor.

O gráfico da Figura 81 apresenta uma comparação entre a densidade aparente do material CR e as densidades a verde e aparente das amostras referentes aos experimentos 1/9, 8/16 e CP1/CP2.

Figura 81. Comparação de densidades das diferentes condições do bronze de alumínio: CR, a verde e sinterizado.



Fonte: autor.

No DOE, foi usada a mesma metodologia antes adotada no cálculo da porosidade com adição dos diferentes carbetos, isto é, a porosidade aparente foi determinada por dois métodos: por meio das densidades aparente, inseridas na equação 16, e do software de imageamento do MO que analisou a superfície do material sinterizado.

Assim, os valores das densidades aparente dos experimentos 1 e 9, experimentos 8 e 16, além dos experimentos CP1 e CP2, foram relacionados com a densidade aparente do material

CR para o cálculo da porosidade aparente de cada condição que, a posteriori, serão comparadas entre si e também com a porosidade obtida via imageamento no MO.

Pela Tabela 28, verifica-se que as amostras referentes aos experimentos 8 e 16 possuem o menor valor relativo a este parâmetro, em comparação aos outros experimentos.

Tabela 28. Fração volumétrica de porosidade do bronze de alumínio sinterizado.

Densidades (g/cm³)	Amostras (experimento)	Fração volumétrica de porosidade (%) <i>(DP = ±3,85)</i>	Média das porosidades (%)
	1/9	23,47/ 27,15	25,31
Aparente	8/16	22,51/ 21,97	22,24
	CP1/CP2	27,01/ 27,15	27,08

Fonte: autor.

A porosidade gerada a partir de imageamento se baseou na captura de cinco imagens referentes apenas aos experimentos 1, 8 e CP, devido justamente à quantidade de medidas que puderam ser feitas em uma só amostra, onde foi realizada a média dos valores das porosidades das amostras sinterizadas.

Através da análise das médias, embora haja grande variabilidade neste método, a amostra sinterizada referente ao experimento 8 obteve os menores valores de porosidade. Quando relacionado o resultado da porosidade aparente das amostras nesta condição com a porosidade média obtida via imageamento, nota-se uma variação entre esses valores da ordem de 7 %, conforme mostra a Tabela 29.

Tabela 29. Porosidade média obtida via análise de imagem.

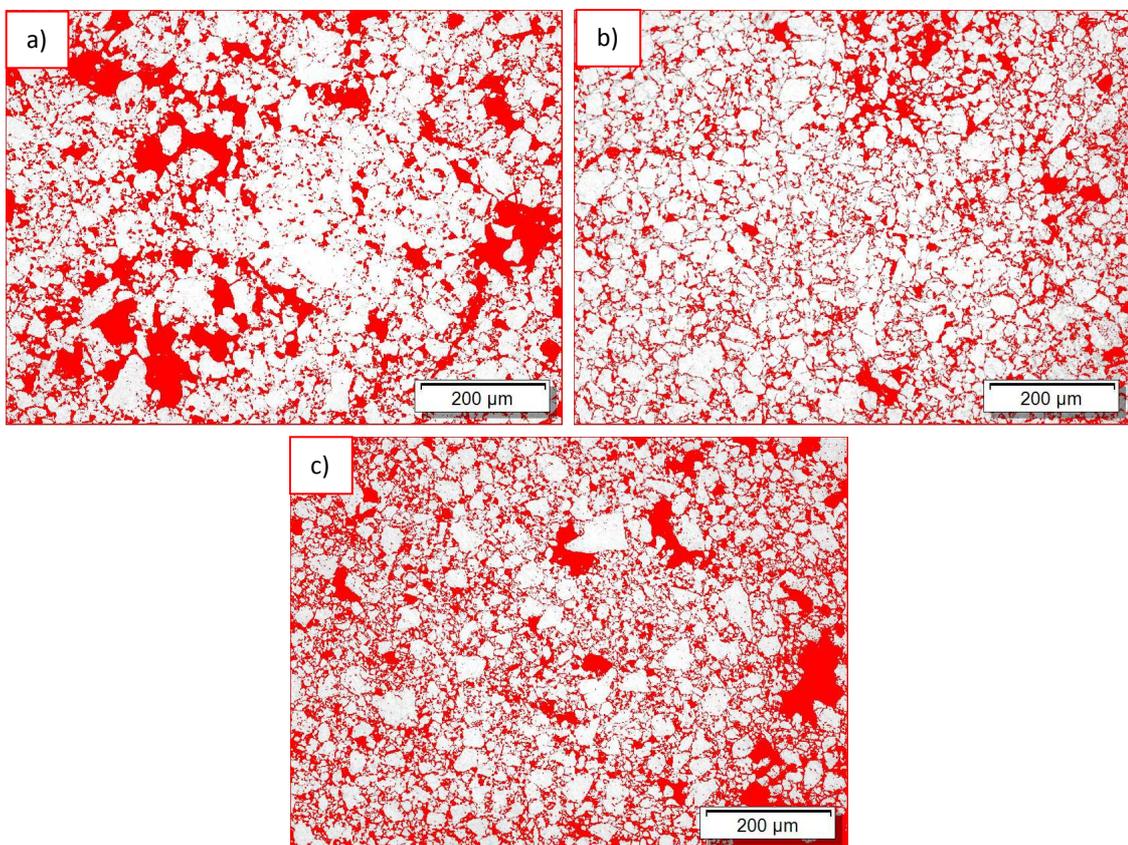
Amostras (experimento)	Medida 1 (%)	Medida 2 (%)	Medida 3 (%)	Medida 4 (%)	Medida 5 (%)	Média (%)
1 <i>(DP = ±6,15)</i>	24,53	30,13	37,15	39,70	29,45	32,19
8 <i>(DP = ±6,75)</i>	27,94	20,20	19,23	26,35	10,92	20,93
CP <i>(DP = ±6,09)</i>	41,26	33,29	38,10	27,73	27,68	33,61

Fonte: autor.

Pela Figura 82, observa-se uma porosidade mais acentuada nas amostras relacionadas aos experimentos 1 em conjunto com o experimento CP, onde as partículas são maiores e possuem formatos irregulares favorecendo o aparecimento de poros. Com relação à amostra referente ao experimento 8, por apresentar partículas com dimensões menores e mais uniformes, há uma tendência mais homogênea na distribuição dos poros.

Observa-se também que, apesar da presença de diversos tamanhos e arranjos de porosidade, o formato das partículas nos três experimentos, apresenta um formato mais homogêneo, tendendo a esferoidização.

Figura 82. Micrografias (MO) das amostras de bronze de alumínio sinterizadas dos experimentos: 1 (a), 8 (b) e CP (c), com aumento de 100X.



Fonte: autor.

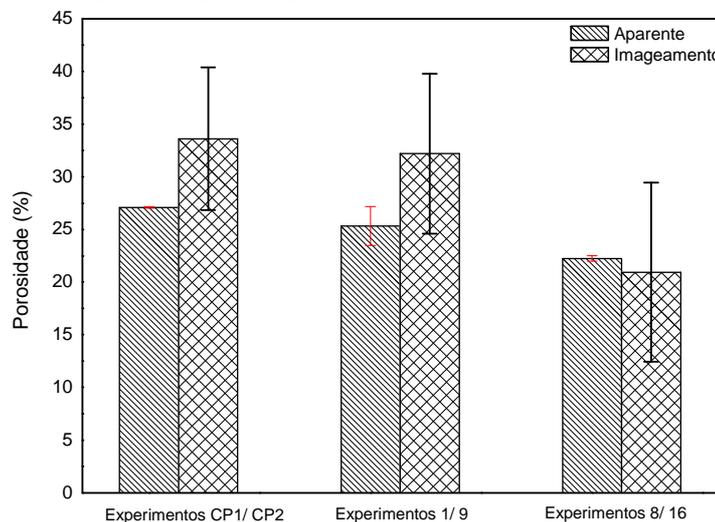
Na Figura 83 é mostrado o comportamento da porosidade aparente das amostras analisadas relativas aos experimentos 1 e 9, 8 e 16, CP1 e CP2, e também relativas aos experimentos 1, 8 e CP para a porosidade obtida via imageamento, onde é possível notar que, em geral, nos dois casos, há uma tendência decrescente nos valores de porosidade no sentido

do experimentos CP's, passando pelas amostras referentes aos experimentos 1 e 9, até os experimentos 8 e 16, que apresentam os menores valores.

Pode-se verificar que com relação aos experimentos mais agressivos, 8 e 16, as curvas aparente e de imageamento são as que mais convergem nos resultados de porosidade.

Ademais, pode-se atribuir, em qualquer dos dois tipos de análise, às amostras relativas aos experimentos 8 e 16 os menores valores de porosidade, de modo a confirmar que a condição extrema de alta temperatura de sinterização influencia diretamente os valores de densidade e porosidade do material, de maneira a oferecer ao material sinterizado maior dureza e resistência mecânica.

Figura 83. Porosidades aparente e por imageamento das amostras de bronze de alumínio sinterizadas.



Fonte: autor.

As amostras produzidas para a determinação da densidade e porosidade do material tratado termicamente (TQ-30) após a sinterização foi baseada nos experimentos 8 e 16, já analisados, pois foram as condições que obtiveram os melhores valores para estes parâmetros.

Logo, o valor médio da densidade aparente, obtida pelo princípio de Arquimedes para a condição tratada, foi de **5,83 g/cm³**, de acordo com a Tabela 30.

Quando esta densidade é comparada com a do material CR, é verificado que a amostra sinterizada e tratada termicamente com TQ-30 possui aproximadamente **80 %** do valor da densidade do material de referência (CR).

Tabela 30. Densidade aparente amostras sinterizadas e tratadas (TQ-30).

Amostras	1	2	3	Média
Densidade Aparente (%)	5,89	5,80	5,79	5,83
<i>(DP = ±0,06)</i>				

Fonte: autor.

Com relação à porosidade aparente, obtida pelo princípio de Arquimedes (Tabela 31), da condição submetida ao tratamento térmico TQ-30, verifica-se que o valor médio encontrado foi de **20,95 %**. Este foi o menor valor medido dentre os resultados obtidos das porosidades aparente e teórica referentes à condição do material apenas sinterizado, que corresponde a um decréscimo de cerca de **6 %** e **25 %**, respectivamente.

Tabela 31. Porosidade aparente amostras sinterizadas e tratadas (TQ-30).

Amostras	1	2	3	Média
Porosidade Aparente (%)	20,03	21,37	21,44	20,95
<i>(DP = ±0,79)</i>				

Fonte: autor.

6 CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados, conclui-se que:

- Por meio dos processos relacionados à MP, foi possível obter um compósito a partir de cavacos da liga bronze de alumínio com adição de carbetos utilizando a MAE.

- A análise DOE apontou o parâmetro “% VC”, na MAE, como o parâmetro mais eficiente na redução do tamanho de partículas do material, seguido pelo tempo de moagem.

- A adição de VC a mistura na MAE promoveu significativa redução do tamanho de partículas em comparação com a de NbC, com a presença de particulados submicrométricos. Com 50 h de moagem e adição de VC, houve uma redução de cerca de 75% no tamanho de partículas em comparação com o NbC adicionado para um tempo de moagem de 100 h.

- Na compactação e sinterização, a análise DOE apontou o parâmetro “temperatura de sinterização” como mais eficiente na densificação e redução da porosidade do material.

- A densidade aparente das amostras sinterizadas, em relação ao material CR, foi de aproximadamente 78 %, com adição de VC, e de 68 %, com adição de NbC. A densidade da amostra sinterizada e submetida ao TT TQ-30 foi de cerca de 80 % do valor da densidade do material CR, sendo a mais eficiente.

- A porosidade aparente, em geral, em todas as amostras sinterizadas apresentou valores entre 20% e 30%. A condição que apresentou menos poros foi à submetida ao TT TQ-30.

- A caracterização microestrutural mostrou as fases α , β' e os precipitados κ , presentes no bronze de alumínio CR, nos cavacos, pós e sinterizados. A fase β' , responsável pela alta resistência mecânica do material CR, também foi essencial do aumento da resistência do material sinterizado e submetido à têmpera seguida de revenimento (TQ-30). As técnicas de microscopia avaliaram as diferentes morfologias e microestruturas do material sinterizado, constituído por poros e partículas de diversas formas e tamanhos, frente ao material CR.

- Os ensaios mecânicos, tanto de dureza quanto de compressão, mostraram que o material sinterizado não apresentou boa resistência mecânica em relação ao material no estado CR. As medidas de dureza foram prejudicadas pela baixa resistência e, com relação à compressão, o material sinterizado apresentou apenas 7 % da resistência do material CR. Já as amostras sinterizadas, submetidas ao TT TQ-30, obtiveram bons resultados com dureza média da ordem de 85 % da dureza do material CR. A resistência à compressão também alcançou resultados relevantes da ordem de 30 % da resistência do material no estado CR.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Realizar moagens da liga de bronze de alumínio com outros tipos de carbetos ou metanol, a fim de aumentar a eficiência do processo;
- Adotar novos parâmetros ou modificar os que aqui foram analisados a fim de avaliar uma nova eficiência dos processos de moagem e sinterização;
- Fazer um DOE de ambos os processos considerando o fator “superfície de resposta” dos projetos de experimentos;
- Realizar um estudo de viabilidade econômica da produção de um compósito a partir de rejeitos de usinagem via metalurgia do pó utilizando moagem de alta energia.
- Aplicar o uso de uma prensa isostática no processo de compactação dos pós da moagem.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABENOJAR, J.; VELASCO, F.; TORRALBA, J. M.; MARCÉ, R.; CALERO, J. A.; BAS, J. A. Effect of refractory elements addition on the properties of sintered stainless steels. **Materials Science Forum** 416 (1): 381-387 · January 2003.

ABENOJAR, J.; VELASCO, F.; TORRALBA, J. M.; MARCÉ, R.; CALERO, J. A.; BAS, J. Reinforcing 316L stainless steel with intermetallic and carbide particles. **Materials Science and Engineering A335** (2002) 1–5.

ABNT NBR 6220:2011, "**Materiais refratários densos conformados — Determinação do volume aparente, densidade de massa aparente porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida,**" São Paulo, Norma Brasileira 2011.

ABRAHIM, S. N., LAJIS M.A., ARIFFIN, S. (2015). A review on recycling aluminum chips by hot extrusion process. **Procedia CIRP** 26, 761–766.

ACHIȚEI, D. C.; VIZUREANU, P.; MINCIUNĂ, M. G.; ISTRATE, B.; SANDU, A. V. Phases Analysis and Structural Characterization of CuAlMnFe alloy. **INTERNATIONAL CONFERENCE of SCIENTIFIC PAPER AFASES**, Brasov, 22-24 May 2014.

ADEYEMI, G. J., OLUWADARE, B. S., OLANIPEKUN, K. O. Investigation on The Effect of Addition of Magnesium on The Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Bronze. **International Journal of Engineering Science Invention**, V. 2, 2013, PP.01-13.

ALUMINUM BRONZE FOR INDUSTRY, **CDA Publication**. Nº 83, 1986.

ANANTAPONG, J.; UTHAISANGSUK, V.; SURANUNTCHAI, S., MANONUKUL A. Effect of hot working on microstructure evolution of as-cast Nickel Aluminum Bronze alloy. **Materials and Design**, 60 (2014) 233–243.

ANKLEKAR, R. M.; BAUER, K.; AGRAWAL, D. K.; ROY, R. Improved mechanical properties and microstructural development of microwave sintered copper and nickel steel PM parts. **Powder Metallurgy**, 48, Nº1, pp 39-45, 2005.

ASM Engineered Materials Reference Book, 2nd Edition, Michael Bauccio, Ed. **ASM International**, Materials Park, OH, 1994.

ASM ENGINEERING BOOKSHELF. **Source book on Copper and Copper Alloys**, 8th ed. V.2, 1971.

ASM HANDBOOKS, Volume 3, Alloy Phase Diagrams H. Okamoto, M.E. Schlesinger and E.M. Mueller, editors Copyright # 2016 ASM International.

ASM METALS HANDBOOKS. **Properties and Selection: nonferrous alloys and special – purpose materials** – v.2, 1990.

ASM International 2001 ASM Specialty Handbook: **Copper and Copper Alloys** ed. J R Davis (Materials Park, OH: ASM International), 2001.

ASM METALS HANDBOOKS. **Powder Metal Technologies and Applications**. Materials Park, Ohio: ASM International - v.7, 1998.

ASM METALS HANDBOOKS. **Friction, lubrication and wear technology** - v.18, 1992.

ASM METALS HANDBOOKS. **Powder Metallurgy**, In: Metals Handbook, vol. 7, 9th edition. Klar, E.; Fesko, J. W. editors. American Society for Metals; 1990.

ASM HANDBOOK. **Powder Metal Technologies and Applications**”,. Vol. 7 Editorial ASM Advisory Board, 1998.

ASTM B438/ B438M-04, **Standard Specification for Sintered Bronze Bearings (Oil-Impregnated)**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.

ASTM B150 / B150M-12, **Standard Specification for Aluminum Bronze Rod, Bar, and Shapes**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

ASTM E9-09(2018), **Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

AYDIN, B. J.; BRISCOE; OZHAN, N. Modeling of powder compaction: a review. **Materials Research Society Bulletin**, vol. 22, n° 12, pp. 45–51, 1997.

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

BOX, G.E.P., HUNTER, J.S., HUNTER, W.G., **Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery**. 2 ed. New Jersey: John Wiley, 2005.

ÇANAKÇI, A.; VAROL T. "A novel method for the production of metal powders without conventional atomization process", **Journal of Cleaner Production**, pp.312-319, 2015.

CHEN, W.; MINXI, W.; LI, X. Analysis of copper flows in the United States: 1975–2012. **Resources, Conservation and Recycling** 111 (2016) 67–76.

CIOCAN, A., BRATU F. Chemical and structural changes for bimetallic materials obtained by the welding process. **The Annals of Dun area de Los University of Galati Fascicle**, 2005, ISSN 1453-083X.

COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION Inc. **Copper and its alloys**. Disponível em <http://copperalliance.org.uk/copper-and-its-alloys/alloys>. Acesso em: 02 de abril de 2016.

COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION Inc. **C-facts**. Disponível em <http://www.copper.org/education/c-facts/facts-print.html>. Acesso em: 02 de abril de 2015.

CORNELL, J. **Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 2002, 649 p.

CULLITY, B. D. & STOCK, S. R. **Elements of x-ray diffraction**, 3rd edn. Prentice Hall Inc, Upper Sadle River, 2001.

CULPAN, E. A.; ROSE, G. Microstructural characterization of nickel aluminum bronze. **Journal of Materials Science** 13 (1978) 1647-1657.

CUSSLER, E. L. **Diffusion - Mass Transfer in Fluid Systems**. Cambridge University Press, New York, 1984.

DASTANPOOR, E.; ENAYATI, M, H.; KARIMZADEH, F. Synthesis of Cu–Zr–Al/Al₂O₃ amorphous nanocomposite by mechanical alloying. **Advanced Powder Technology** 25 (2014) 519–523.

DEREK, E.; TYLER; BLANK, W. T. **Introduction to Copper and Copper Alloys**. ASM, Metals Handbook, 10th ed, vol 2, (Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials), 1990.

DHANASEKARAN, S.; GNANAMOORTHY, R. Abrasive wear behavior of sintered steels prepared with MoS₂ addition. **Wear**, v. 262, n. 5-6, p. 617-623, 2007.

DONATUS, U., OMOTOYINBO, J. A. and MOMOH .I. M., (2012). Mechanical Properties and Microstructure of Locally Produced Aluminum Bronze Alloy. **Journal on Mineral and Material Characterization and Engineering**, Vol. 11, pp. 1020-1026.

DREHER, F. S. **Sinterização de bronze ao alumínio seguido de envelhecimento artificial**. Dissertação (Mestrado). Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

EPMA - European powder metallurgy association: **Introduction to Additive Manufacturing Technology: A guide for Designers and Engineers**. 1st Edition. UK, 2015.

ERTUGRUL, O.; PARK, H. S.; ONEL, K.; PORADA, M. W. Effect of particle size and heating rate in microwave sintering of 316L stainless steel. **Powder Technology**, nº 253 (2014) pp. 703–709.

GALDÁMEZ, E. V. C. (2002) - **Aplicação das Técnicas de Planejamento e Análise de Experimentos na Melhoria da Qualidade de um Processo de Fabricação de Produtos Plásticos**. Dissertação (Mestrado) – E.E. São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 133 pgs.

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. New York: John Wiley, 1996, p. 550.

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

GERMAN, R. M. **“Sintering: A Critical Step”**. *Plastics Today* (2002). Disponível em <http://www.plasticstoday.com/articles/sintering-critical-step>. Acesso: 25 de junho de 2014.

GIROT, T.; BÉGIN-COLIN, S.; DEVAUX, X.; CAËR, G. LE; MOCELLIN, A. Modeling of the Phase Transformation Induced by Ball Milling in Anatase TiO₂. **Journal of Materials Synthesis and Processing** July 2000, Volume 8, Issue 3, pp 139–144.

GULHÁEV, A. P. **“Metais e suas Ligas”**. Vol. 2. Editora Mir. 1981.

GRONOSTAJSKI, J.; CHMURA, W.; GRONOSTAJSKI, Z. Phases created during diffusion bonding of aluminum and aluminum bronze chips. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**. Vol. 19, Issue1, November 2006.

HANDBOOK OF ADVANCED CERAMICS: **Materials, Applications, Processing and Properties**. Fritz Aldinger, Kenji Uchino, Kunihito Koumoto, Masayuki Kaneno, Richard M. Spriggs, Shigeyuki Somiya. Academic press (2003).

HIRSCHHORN, J. S., **Introduction to Powder Metallurgy**, American Powder Metallurgy Institute, Princeton, 2nd.ed. 1969.

HUPPMANN, W. J. & DALAL, K. **Metallographic Atlas of Powder Metallurgy**, Verlag Schmid, Freiburg, Germany, 1986.

HÖGANÄS AB. **Handbook for sintered components: material and powder properties**. Höganäs, Sweden, 2013.

IVANOV, E.; SURYANARAYANA, C. Materials and Process Design through Mechanochemical Routes. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, July 2000, Volume 8, Issue 3, pp 235–244.

JABUR, A. S. Effect of powder metallurgy conditions on the properties of porous bronze. **Powder Technology**, 2013.

JAHANAFROOZ, A.; HASAN, E.; LORIMER, G. W.; RIDLEY, N. Microstructural Development in Complex Nickel-Aluminum Bronzes. **Metallurgical Transactions A**, vol.14a, october 1983-1951.

JOSEPH, G. & KUNDIG, K. J.: **Copper: Its Trade, Manufacture, use and Environmental Status**, ASM International, Materials NY, 1999.

JURAN, J. M., GRZYNA, F. M., BINGHAM, R. S. (1974). **Quality control handbook**: cap. 27, p. 1-49. New York: McGraw-Hill.

KAYSSER, W. A. **Powder Metallurgy – an overview**. Editores: Jenkins, I., Wood, J. V., cap. 12 e 13. The Institute of Metals, Londres, 1991.

KEAR, G., et al. Electrochemistry of non-age 90-10 copper-nickel alloy(UNSC70610) as a function of fluid flow. **Electrochimica Acta**, Vol 52. Issue 7, pp. 2343-2351, 2007.

KLAR, E.; SAMAL, P. & ASM International. **Powder metallurgy stainless steels: Processing, microstructures, and properties**. Materials Park: ASM International (2007).

KOCH, C. C. “Intermetallic matrix composites prepared by mechanical alloying, a review”. **Materials Science and Engineering A**, Vol. 244 (1998) 39–48.

KUFFNER, B. H. B. *et al.* Evaluation of the milling efficiency increase of AISI 52100 steel using niobium carbide addition through high energy ball milling. **Rem: Rev. Esc. Minas [online]**. 2015, vol.68, n.3, pp.295-300.

KUMAR, M. G. A. *et al.* A Study on Thermal Behavior of Aluminum Cenosphere Powder Metallurgy Composites Sintered in Microwave. **Original Research Article Procedia Materials Science**, Volume 5, 2014, Pages 1066-1074.

KURGAN, N. & VAROL, R. Mechanical properties of P/M 316L stainless steel materials, **Powder Technology**. 201 (2010) 242–247.

LI, M. & ZINKLE, S. J. (2012). **Physical and Mechanical Properties of Copper and Copper Alloys**. In: Konings R.J.M., (ed.) *Comprehensive Nuclear Materials*, volume 4, pp. 667-690 Amsterdam: Elsevier.

MAGINI, M.; LASONNA, A.; PADELLA, F. Ball milling: An experimental support to the energy transfer evaluated by the collision model. **Scripta Materialia.**, v. 34, p. 13-9, 1996.

MADEJ, M. Phase reactions during sintering of M3/2 based composites with WC additions - **Archives of Metallurgy and Materials**, 2013.

MATHIALAGAN, T. & VIRARAGHAVAN, T.(2005). Biosorption of pentachlorophenol by fungal biomass from aqueous solutions: a factorial design analysis. **Environ. Technology** 26.

MAURICE, D.; COURTNEY, T. H. Modelhng of meachmal aUoymg: Part III. Apphcations of computational programs. **Metallurgical Materials Transactions.**, 26A, p. 2437-44, 1995.

MELLE, A. K. *et al.* Consolidation of the Cu₄₆Zr₄₂Al₇Y₅ amorphous ribbons and powder alloy by hot extrusion. **Mat. Res.** [online]. 2012, vol.15.

MICROTRAC, Inc. (2008). **Explanation of Data Reported by Microtrac Instruments (Terminology, abbreviations and calculations shown on reports)**, by Philip E. Plantz, PhD. Disponível em <http://www.microtrac.net/MTWP/wp-content/uploads/2012/10/Explanation-of-Data-Reported-by-Microtrac-Instruments.pdf>. Acesso em 13/03/2016.

MINITAB, Inc. (2016). **Suporte ao Minitab**. Disponível em <http://support.minitab.com/pt-br/minitab/17/topic-library/modeling-statistics/doe/>. Acesso em 30/09/2016.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 7 ed. New York: John Wiley & Sons, 2009, 665 p.

MUKHOPADHYAY, N. K. *et al.* Synthesis and characterization of nanocrystalline and amorphous (Al₄Cu₉)_{94.5}Cr_{5.5} -brass alloy by rapid solidification and mechanical milling. **Journal of Alloys and Compounds** 457 (2008) 177–184.

MURTY, B. S.; RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. **International Materials Reviews**, Volume 43, 1998 - Issue 3.

NAWATHE S., WONG W.L.E., GUPTA M., 2009, Using microwaves to synthesize pure aluminum and metastable Al/Cu nanocomposites with superior properties, **Journal of Materials Processing Technology**, 209, 4890-4895.

NEBOJSA D. NIKOLIĆ; DJENDJI Dj. VAŠTAG; VESNA M. MAKSIMOVIĆ; Goran BRANKOVIĆ. Morphological and crystallographic characteristics of lead powder obtained by electrodeposition from an environmentally friendly electrolyte. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China** 24(2014) 884–892.

NOR BAHYAH, B. **YSZ Reinforced Ni-P Composite by Electroless Nickel Co Deposition, Composites and Their Properties**, Prof. Ning Hu (Ed.), In Tech, (2012).

NOWOSIELSKI, R.; PILARCZYK, W. Structure and properties of Fe-6.67%C alloy obtained by mechanical alloying. **Journal of Materials Processing Technology**, Vol.162, p. 373-378, 2005.

OH-IS, K.; McNELLEY, T. R. Microstructural Modification of As-Cast NiAl Bronze by Friction Stir Processing. **Metallurgical and Materials Transactions A**, Vol. 35A, 2004.

OKOLO, B.; KIENZLER, A.; ROTHKIRCH, A.; SCHULZE, V.; WANNER, A.; LÖHE D. **Study of the phase composition and residual stress state in cast nickel aluminum bronze alloy**. Hasylab/Desy, Notkestr. 85, annual reports, Hamburg, Germany, 2007.

ORHAN, G.; HAPCI, G. Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powder obtained in a rotating cylinder electrode cell. **Powder Technology**, 2010, 201: 57–63.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia, microestrutura e propriedades**. 1. Ed. Curitiba: 139 Hemus S.A., 2000.

PISAREK, B. P. The Crystallization of the Aluminum Bronze with additions of Si, Cr, Mo and/or W. **Archives of Materials Science and Engineering**, Vol. 28, 2007, pp. 461-466.

PISAREK, B. P. Effect of Annealing Time for Quenching CuAl7Fe5Ni5W2Si2 Bronze on the Microstructure and Mechanical Properties. **Archives of Foundry Engineering**, V.12, 2012, 187 - 204.

POÇO, J. G. R.; GUARDANI, R.; SHIMMIA, C.S.; GIULIETTIA, M. Production of Metallic Copper Powder by Autocatalytic Reaction in Suspension. **Materials Research**, Vol. 9, 2006.

PORTOLAN, E. *et al.* Carbon occupancy of interstitial sites in vanadium carbide films deposited by direct current reactive magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, 517, 2009.

PORTNOV, V. K.; LENOV, A. V.; FADEEVA, V. I.; MATYJA, H. The Formation of B2 Structure by Mechanical Alloying of Al₅₀Fe_{50-x}Ni_x Powder Mixtures. **Materials Science Forum**, v. 269-72, p. 69-74, 1998.

RADHAKRISHNAN, B.; THOMPSON, R. G. A Phase Diagram Approach to Study Liquation Cracking in Alloy 718. **Metallurgical Transactions A**, v. 22, n.4, p.887-902, 1991.

REED, J. S.; Walker W. J. Jr.; Verma, S. K. Influence of Slurry Parameters on the Characteristics of Spray-Dried Granules. **Journal of American Ceramic Society**, v.82, 1999.

REED, J. S. **Principles of Ceramic Processing**. New York, John Wiley, 1995, p. 658.

RIZI, M.S. & KOKABI, A. H, (2014). “Microstructure evolution and microhardness of friction stir welded cast aluminum bronze”. **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 214, pp.1524–1529.

ROCHMAN, N. T.; KAWAMOTO, K.; SUEYOSHI, H.; NAKAMURA, Y. & NISHIDA. T. Effect of milling temperature and additive elements on an Fe-C system alloy prepared by mechanical alloying. **Journal of Materials Processing Technology**, V. 90, p. 367-372, 1999.

RODRIGUES, C. A.; MELO, M. L. N. M.; PAES, L. E. S. Caracterização de uma liga de bronze de alumínio submetida a diferentes tratamentos térmicos. **Rem: Rev. E. Minas**, 2012.

ROSARIO F., Samuel, VILLACORTA A., Luis, FALCONI R., Víctor [et al.]. Tratamiento térmico de los bronzes aluminio complejos, transformación martensítica y la fase kappa-templabilidad. *Revista del Instituto de Investigación [en línea]*. 2011, vol. 14, no. 27, p. 65-72

ROWLANDS, H. & ANTONY, J. Application of design of experiments to a spot welding process. **Assembly Automation**, v.23, n.3, p.273-279, 2003.

SCHWARZ, R. B. Introduction to the view point set on: mechanical alloying. **Scripta Metallurgica.**, v. 34, n. 1, p. 1-4, 1996.

SCHWARZKOPF, P.; GOETZEL, C. G.; STERN, G. **Powder Metallurgy: Its Physics And Production** Paperback – April 14, 2012.

SEELIG, R. P. & WULFF, J. (1946). The pressing operation in the fabrication of articles by powder metallurgy. **Trans. AIME** 166, 492 a 505.

SEKUNOWO, O. I.; ADEOSUN S. O., LAWAL, G. I.; BALOGUN, S. A. Mechanical Characterization Of Aluminum Bronze-Iron Granules Composite. **International Journal of Scientific & Technology Research**, Vol. 2, Issue 4, april 2013.

SILVA, A. G. P.; JUNIOR, C. A. Solid phase sintering theory; a critical analysis of its practical application. **Cerâmica** v.44 n.289 São Paulo set./out. 1998.

SKOCCOVSKY, P. *et al.* (2006). **Material sciences for the fields of mechanical engineering** [in Slovak] (2nd edition), EDIS, ISBN 80-8070-593-3, Žilina, Slovak republic.

SLAMA, P.; DLOUHÝ, J.; KÖVER, M. Influence of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of aluminum bronze. **Materials and technology** 48, 2014, 599-604

SMITH, W.F. 1998. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo, McGraw Hill Interamericana do Brasil, 448 p.

SUBRAMANIAM, K. N.; STRATFORD, T. P.; WILKS, L. P. WARD. J. **Mater. Process. Tech** 56, 1996, p. 385.

SURYANARAYANA, C., “Mechanical alloying and milling”, **Progress in Materials Science**, v. 46, pp. 01-184, 2001.

TAGUCHI, G. **System of experimental design: engineering methods to optimize quality and minimize costs**. New York: Kraus International, 1988, 531 p.

THAPLIYAL, S.; DWIVEDI, D. K. Study of the effect of friction stir processing of the sliding wear behavior of Cast NiAl Bronze: A statistical analysis. **Tribology International** 97, Jan 2016, 124-135.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to powder metallurgy**. Michigan: The Institute of Materials, 1993, p.332.

TONGSRI, R.; YOTKAEW, T.; KRATAITONG, R.; WILA, P.; SIR-ON, A.; MUTHITAMONGKOL, P.; TOSANGTHUM, N. Characterization of Cu₆Sn₅ intermetallic

powders produced by water atomization and powder heat treatment. **Materials Characterization** 86 (2013) 167 – 176.

ÜNAL, R. The influence of the pressure formation at the tip of the melt delivery tube on tin powder size and gas/melt ratio in gas atomization method. **Journal of Materials Processing Technology**, Volume 180, Issues 1–3, 1 December 2006, Pages 291-295.

WEILL-COULY, P.; ARNAUD, D. (1973). **Founderie**, 28, 123.

WHARTON, J. A.; BRIK, R. C.; KEAR, G.; WOOD, R. J. K.; STOKES, K. R.; WALSH F. C.; The corrosion of nickel-aluminum bronze in seawater. **Corrosion Science**, V. 47 (2005).

WHARTON, J. A.; STOKES, K. R. The influence of nickel-aluminium bronze microstructure and crevice solution on the initiation of crevice corrosion. **Electrochimica Acta**, n° 53 (2008), pp. 2463–2473.

WOLSKI, K.; LE CAER, G.; DELCROIX, P.; FILLIT, R.; THEVENOT, F.; LE COZE, J. Influence of mUUnG conditions on the FeAl intermetallic formation by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering**., A207, p. 97-104, 1996.

WOYDT, M.; MOHRBACHER, H. Friction and wear of binderless niobium carbide, **Wear** 306 (1–2) (2013) 126–130.

XIAOYAN, X.; WANG, H.; LV, Y.; LU, W. Guangai Sun. Investigation on Deformation Behavior of Nickel Aluminum Bronze by Neutron Diffraction and Transmission Electron Microscopy. **Metallurgical and Materials Transactions A** VOL. 47A, 2016.

YUTING, L. *et al.* Effect of Post Heat Treatment on the Microstructure and Microhardness of Friction Stir Processed NiAl Bronze (NAB) Alloy. **Metals** 2015, 5, 1695-1703.

ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high energy mechanical milling. **Progress in Materials Science**, n° 49, pp. 537-560, 2004.

ZHANG, F. L.; WANG, C. Y.; ZHU, M. Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling, **Scripta Mater**, v. 49, (2003) pp.1123-1128 .

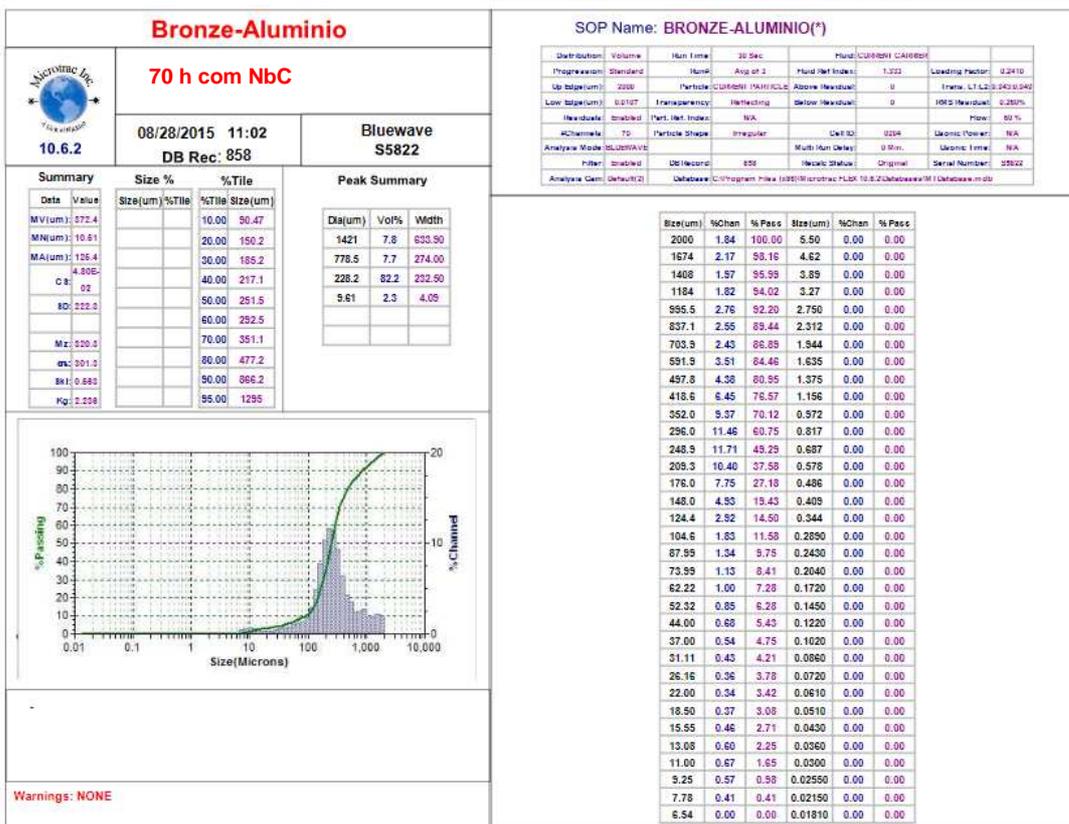
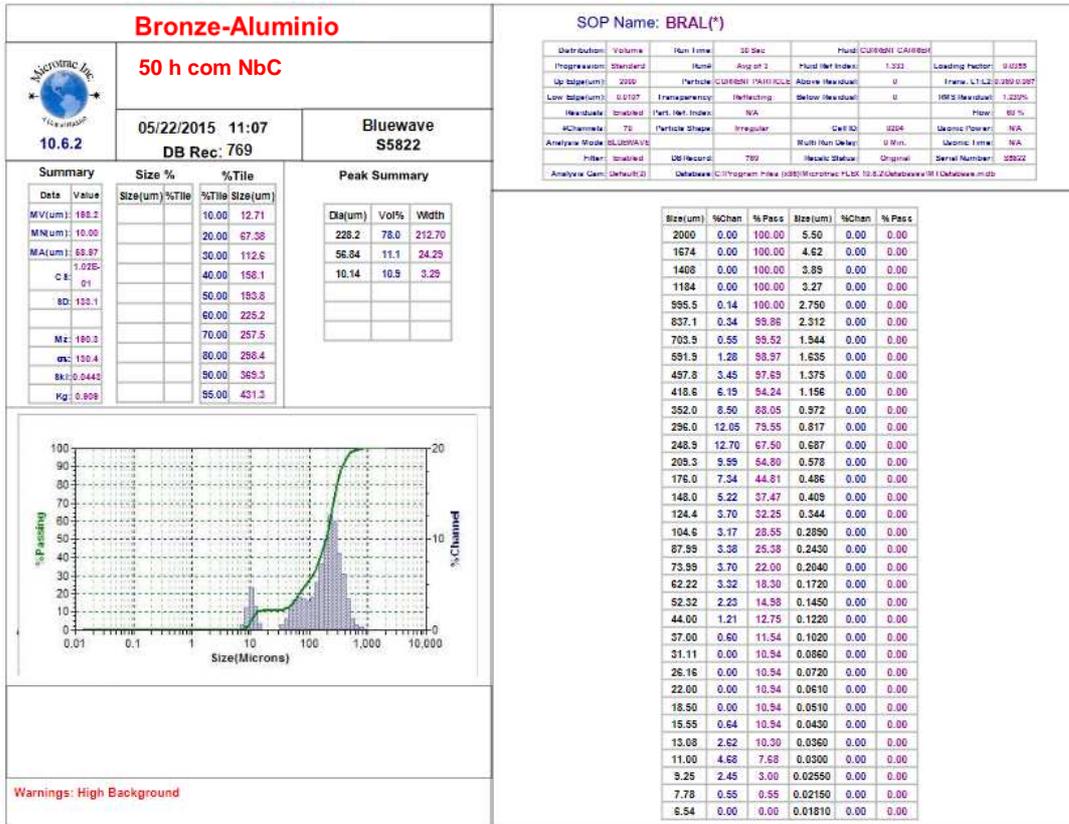
ZHONG W.; CHENG, Y. F.; LIU, L.; LV, W.; HU, W. Effect of heat treatment on microstructure evolution and erosion–corrosion behavior of a nickel–aluminum bronze alloy in chloride solution, **Corrosion Science**, n° 98 (2015) pp. 260–270.

ZOZ, H.; ERNST, D.; MIZUTANI, T.; OKOUCHI, H. Shnoloyer CMIOOs, semicontinuously Mechanical AUoymg hi a production scale usmg cycle operation - Part I. **Advances on Powder Metallurgy**., v. 2, p. 35-42, 1997.

ZOZ, H.; ERNST, D.; WEISS, H.; MAGINI, M.; POWELL, C; SURYANARAYANA, C; FROES, F. H. Mechanical Alloying of Ti-24Al-11Nb (at%) Using the Simoloyer. **Metall**, v. 50, p. 575-79, 1996.

9 ANEXOS

- Analise de tamanho de partículas



Bronze-Aluminio

100h com NbC

04/01/2015 11:38
DB Rec: 617

Bluewave
S5822

Summary		Size %		%Tile		Peak Summary		
Data	Value	Size(um)	%Tile	%Tile	Size(um)	Di(um)	Vol%	Width
MV(um)	46.89			10.00	3.93	61.57	56.2	66.35
MN(um)	4.68			20.00	11.33	11.72	37.9	2.49
MA(um)	18.89			30.00	12.13	3.73	5.9	1.70
C8:	0.1			40.00	13.12			
BD:	38.03			50.00	39.43			
				60.00	48.75			
Mz:	44.45			70.00	59.55			
aw:	37.65			80.00	74.45			
Bk1:	0.038			90.00	103.5			
Kq:	0.970			95.00	133.8			

Warnings: High Background

SOP Name: BRAL(*)

Distribution	Volume	Run Time	30 Sec	Fluid	CUR/REI	CA/REI	
Preparation	Standard	None	Avg of 3	Fluid Ref Index:	1.333	Loading Factor:	0.0012
Up Edge(um)	2000	Particle	CUR/REI PARTICLE	Above Headcut:	0	Frame L1 L2:	0.260/0.267
Low Edge(um)	0.0107	Transparency	Reflecting	Below Headcut:	0	16R5 Headcut:	1.7295
Headcuts	Enabled	Part. Ref. Index	NA	Flow	80 %		
#Channels	75	Particle Shape	Spherical	Cell ID:	0204	Uronic Flow:	NA
Analysis Mode	SLDRWAVE	Multi Run Delay:	0 Min.	Uronic Time:	NA		
Filter:	Enabled	DE Record:	817	Neck Status:	Original	Serial Number:	35822
Analysis Cam:	Default(2)	Database:	C:\Program Files (x86)\Microtrak\FLUX 10.8.20\Database\W1 Database.mdb				

Size(um)	%Chan	%Pass	Size(um)	%Chan	%Pass
2000	0.00	100.00	5.50	1.01	5.87
1674	0.00	100.00	4.62	1.48	4.86
1408	0.00	100.00	3.85	1.82	3.38
1184	0.00	100.00	3.27	0.96	1.56
995.5	0.00	100.00	2.750	0.49	0.60
837.1	0.00	100.00	2.312	0.11	0.11
703.9	0.00	100.00	1.944	0.00	0.00
591.9	0.00	100.00	1.635	0.00	0.00
497.8	0.00	100.00	1.375	0.00	0.00
418.6	0.00	100.00	1.156	0.00	0.00
352.0	0.00	100.00	0.972	0.00	0.00
296.0	0.00	100.00	0.817	0.00	0.00
248.9	0.29	100.00	0.687	0.00	0.00
209.3	1.06	99.71	0.578	0.00	0.00
176.0	2.06	98.65	0.486	0.00	0.00
148.0	2.87	96.59	0.409	0.00	0.00
124.4	3.47	93.72	0.344	0.00	0.00
104.6	4.38	90.25	0.2890	0.00	0.00
87.99	6.13	85.87	0.2430	0.00	0.00
73.99	7.65	79.74	0.2040	0.00	0.00
62.22	8.49	72.05	0.1720	0.00	0.00
52.32	8.68	63.60	0.1450	0.00	0.00
44.00	7.24	54.92	0.1220	0.00	0.00
37.00	3.30	47.69	0.1020	0.00	0.00
31.11	0.59	44.38	0.0860	0.00	0.00
26.16	0.00	43.79	0.0720	0.00	0.00
22.00	0.00	43.79	0.0610	0.00	0.00
18.50	0.00	43.79	0.0510	0.00	0.00
15.55	3.95	43.79	0.0430	0.00	0.00
13.08	23.67	39.84	0.0360	0.00	0.00
11.00	8.00	16.17	0.0300	0.00	0.00
9.25	0.70	8.17	0.02550	0.00	0.00
7.78	0.75	7.47	0.02150	0.00	0.00
6.54	0.85	6.72	0.01810	0.00	0.00

Bronze-Aluminio

50 h com VC

09/29/2015 15:07
DB Rec: 890

Bluewave
S5822

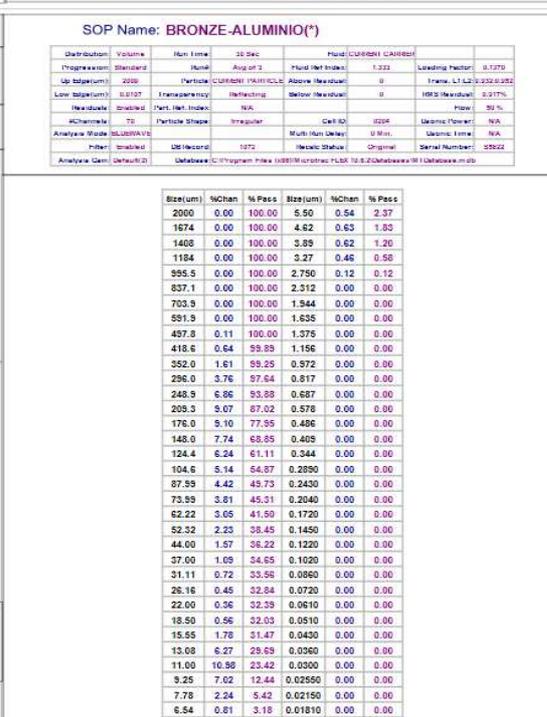
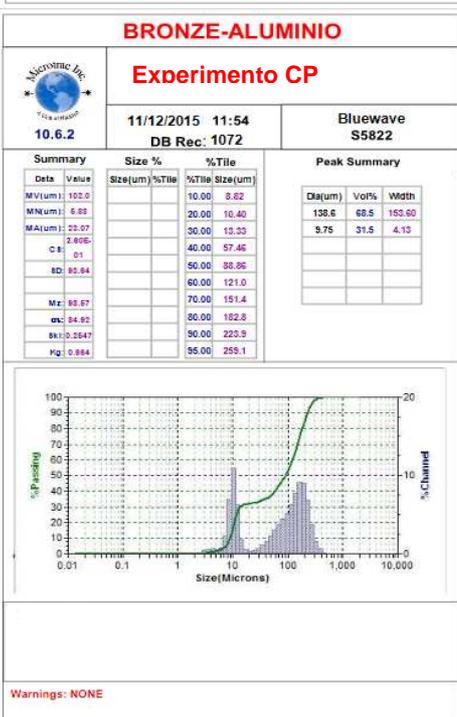
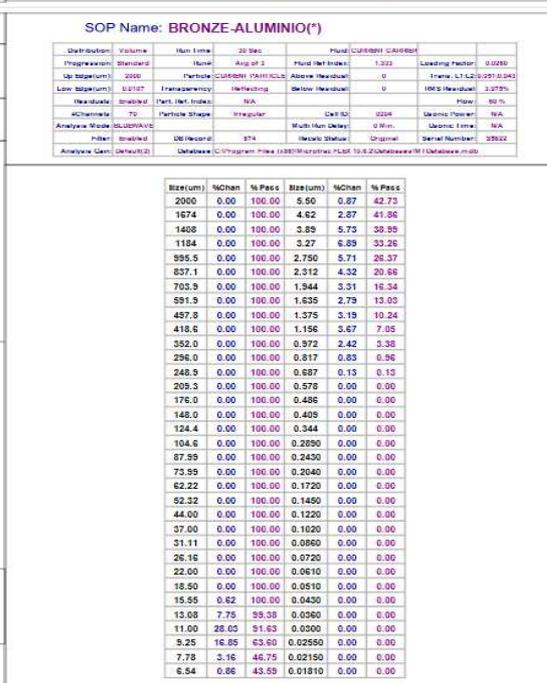
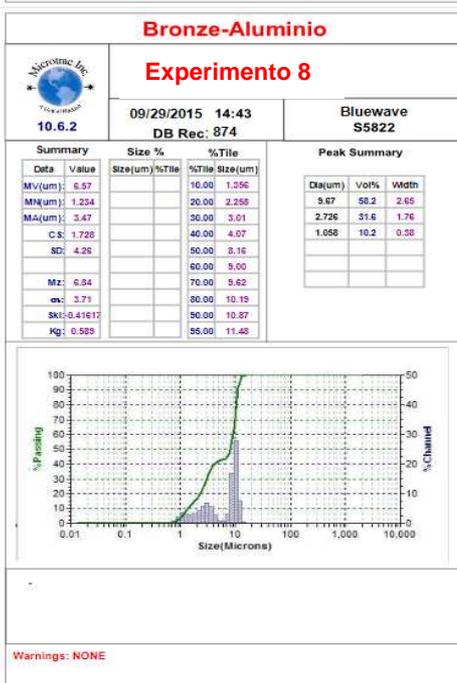
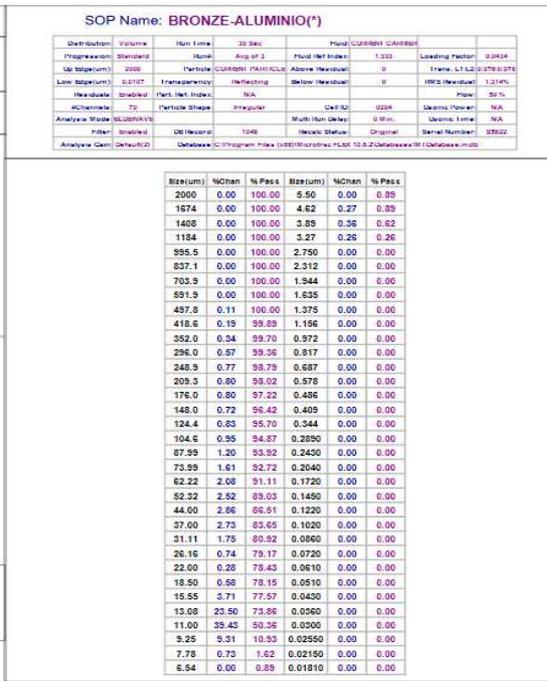
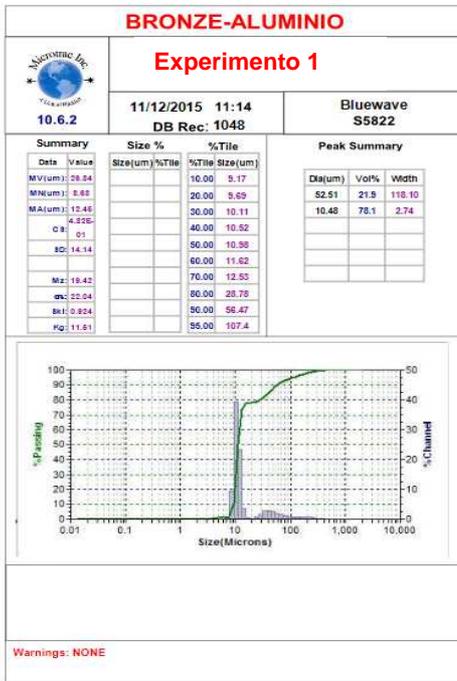
Summary		Size %		%Tile		Peak Summary		
Data	Value	Size(um)	%Tile	%Tile	Size(um)	Di(um)	Vol%	Width
MV(um)	8.78			10.00	7.91	10.12	53.6	2.48
MN(um)	4.84			20.00	8.89	3.34	6.4	1.41
MA(um)	8.78			30.00	9.36			
C8:	0.1			40.00	9.71			
BD:	1.381			50.00	10.02			
				60.00	10.34			
Mz:	10.00			70.00	10.69			
aw:	2.900			80.00	11.13			
Bk1:	0.22826			90.00	11.86			
Kq:	2.044			95.00	12.48			

Warnings: NONE

SOP Name: BRONZE-ALUMINIO(*)

Distribution	Volume	Run Time	30 Sec	Fluid	CUR/REI	CA/REI	
Preparation	Standard	None	Avg of 3	Fluid Ref Index:	1.333	Loading Factor:	0.0021
Up Edge(um)	2000	Particle	CUR/REI PARTICLE	Above Headcut:	0	Frame L1 L2:	0.250/0.267
Low Edge(um)	0.0107	Transparency	Reflecting	Below Headcut:	0	16R5 Headcut:	1.7295
Headcuts	Enabled	Part. Ref. Index	NA	Flow	80 %		
#Channels	75	Particle Shape	Irregular	Cell ID:	0204	Uronic Flow:	NA
Analysis Mode	SLDRWAVE	Multi Run Delay:	0 Min.	Uronic Time:	NA		
Filter:	Enabled	DE Record:	890	Neck Status:	Original	Serial Number:	35822
Analysis Cam:	Default(2)	Database:	C:\Program Files (x86)\Microtrak\FLUX 10.8.20\Database\W1 Database.mdb				

Size(um)	%Chan	%Pass	Size(um)	%Chan	%Pass
2000	0.00	100.00	5.50	0.42	6.84
1674	0.00	100.00	4.62	1.37	8.42
1408	0.00	100.00	3.85	2.10	5.05
1184	0.00	100.00	3.27	1.61	2.95
995.5	0.00	100.00	2.750	0.86	1.34
837.1	0.00	100.00	2.312	0.48	0.48
703.9	0.00	100.00	1.944	0.00	0.00
591.9	0.00	100.00	1.635	0.00	0.00
497.8	0.00	100.00	1.375	0.00	0.00
418.6	0.00	100.00	1.156	0.00	0.00
352.0	0.00	100.00	0.972	0.00	0.00
296.0	0.00	100.00	0.817	0.00	0.00
248.9	0.00	100.00	0.687	0.00	0.00
209.3	0.00	100.00	0.578	0.00	0.00
176.0	0.00	100.00	0.486	0.00	0.00
148.0	0.00	100.00	0.409	0.00	0.00
124.4	0.00	100.00	0.344	0.00	0.00
104.6	0.00	100.00	0.2890	0.00	0.00
87.99	0.00	100.00	0.2430	0.00	0.00
73.99	0.00	100.00	0.2040	0.00	0.00
62.22	0.00	100.00	0.1720	0.00	0.00
52.32	0.00	100.00	0.1450	0.00	0.00
44.00	0.00	100.00	0.1220	0.00	0.00
37.00	0.12	100.00	0.1020	0.00	0.00
31.11	0.00	99.88	0.0860	0.00	0.00
26.16	0.00	99.88	0.0720	0.00	0.00
22.00	0.00	99.88	0.0610	0.00	0.00
18.50	0.00	99.88	0.0510	0.00	0.00
15.55	1.93	99.88	0.0430	0.00	0.00
13.08	19.96	97.95	0.0360	0.00	0.00
11.00	51.25	77.99	0.0300	0.00	0.00
9.25	17.59	26.74	0.02550	0.00	0.00
7.78	1.90	9.15	0.02150	0.00	0.00
6.54	0.41	7.25	0.01810	0.00	0.00



10 TRABALHOS PUBLICADOS

1 - **Revista Internacional:** Materials Research ibero-american Journal of Materials.

Classificação *Qualis*: ENGENHARIAS II - A2

Materials Research
DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0274>

©

Effect of High Energy Milling Time of the Aluminum Bronze Alloy Obtained by Powder Metallurgy with Niobium Carbide Addition

Alexandre Nogueira Ottoboni Dias ^{a*}, Aline da Silva ^a, Carlos Alberto Rodrigues ^b, Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo ^b, Geovani Rodrigues ^b, Gilbert Silva ^b

^a Instituto de Ciências Exatas – ICE, Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, Av. BPS, 1303, CEP 37500-903, Itajubá, MG, Brasil

^b Instituto de Mecânica – IEM, Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, Av. BPS, 1303, CEP 37500-903, Itajubá, MG, Brasil

Received: April 05, 2016; Revised: February 19, 2017; Accepted: March 12, 2017

The aluminum bronze alloy is part of a class of highly reliable materials due to high mechanical strength and corrosion resistance being used in the aerospace and shipbuilding industry. It's machined to produce parts and after its use cycle, it's discarded, but third process is considered expensive and besides not being correct for environment reasons. Thus, reusing this material through the powder metallurgy (PM) route is considered advantageous. The aluminum bronze chips were submitted to high energy ball milling process with 3% of niobium carbide (NbC) addition. The NbC is a metal-ceramic composite with a ductile-brittle behaviour. It was analyzed the morphology of powders by scanning electron microscopy as well as particle size it was determined. X ray diffraction identified the phases and the influence of milling time in the diffractogram patterns. Results indicates that milling time and NbC addition improves the milling efficiency significantly and being possible to obtain nanoparticles.

Keywords: aluminum bronze; niobium carbide; high energy ball milling; powder metallurgy

1. Introduction

The aluminum bronze alloy is useful in a great number of engineering structures with applications in different industries as aerospace and shipbuilding. Among the copper alloys, aluminum bronzes are used extensively because they possess superior properties such as high strength, oxidation and corrosion resistance in marine environment, wear, cavitation and impact resistance¹⁻⁴. Most categories of aluminum bronze contain 4-11 wt. % aluminium in addition, that increase the mechanical properties of the alloy establishing a face-centered cubic phase (FCC), which improves the casting properties and hot working of the alloy. Other alloying agents such as iron, nickel, manganese and silicone may be present in varying proportions. The higher strength of aluminium bronze compared with similar to low alloy steels and other copper alloys and makes it suitable for the production of forgings, plates, sheet, extruded rods and sections⁵⁻⁸.

In conventional metallurgical processes usually no more than 54% of aluminum alloy chips are recovered. However in powder metallurgy process 95% of metal chips can be recovered. The benefits of the direct conversion of aluminum alloy scrap into compact metal include also a possible reduction of energy consume, environment protection and less air pollution emission⁹.

Powder metallurgy (PM) is a highly developed technique for manufacturing composites and processing commonly used

for the fabrication of engineering components and particulate reinforced metal matrix composites. The basic process involved in PM technology route is mixing powder elements, termed mechanical alloying, or milling of metal scraps and uniform composition powders, termed mechanical milling, such as pure metals, intermetallics, or prealloyed powders, to the compacting those powder elements in a die at room temperature and the sintering the consolidated powders for densification. The densification process is generally carried out by conventional methods using a furnace¹⁰⁻¹⁴.

Compared with traditional methods, powder metallurgy (P/M) process has numerous advantages for fabricating small pieces of complicated shapes, because it allows material and energy savings as well as dimensional accuracy¹⁵⁻¹⁶. Moreover, it has better control on the microstructure where better distribution of the reinforcements is possible, and this great influence on the end properties¹⁷⁻¹⁹.

In recent years, extensive work has been undertaken to sinter metal matrix composites which contain ceramic particles embedded in the metal matrix. This class of ceramic material is termed as carbide and has drawn great interest due to exceptional profile of mechanical, physical and chemical properties. Carbides are compounds in which carbon is combined with less electronegative elements of a metal or a semimetal that can improve the properties of material, such as wear resistant, with the addition of particulate metal carbides dispersed in the metal matrix. Carbides have higher hardness, elastic modulus and resistance to wear than high

* e-mail: aottoboni@yahoo.com.br

Metallurgy and materials

Metalurgia e materiais

Comparative analysis of niobium and vanadium carbide efficiency in the high energy mechanical milling of aluminum bronze alloy

<http://dx.doi.org/10.1590/0370-44672017710031>

Alexandre Nogueira Ottoboni Dias

Pesquisador
Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI
Instituto de Ciências Exatas - ICE,
Professor do Centro Universitário de Itajubá - FEPI
Itajubá - Minas Gerais - Brasil
aottoboni@yahoo.com.br

Leonardo Albergaria Oliveira

Pesquisador
Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI
Instituto de Engenharia Mecânica - IEM
Itajubá - Minas Gerais - Brasil
leonardoeng1@gmail.com

Claudiney Sales Pereira Mendonça

Pesquisador
Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI
Instituto de Ciências Exatas - ICE
Itajubá - Minas Gerais - Brasil
sales.claudiney21@gmail.com

Mateus Morais Junqueira

Pesquisador
Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI
Instituto de Engenharia Mecânica - IEM
Itajubá - Minas Gerais - Brasil
mateusjunqueira@unifei.edu.br

Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo

Professora Associada
Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI
Instituto de Engenharia Mecânica - IEM
Itajubá - Minas Gerais - Brasil
mirianmottamelo@ig.com.br

Gilbert Silva

Professor Adjunto
Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI
Instituto de Engenharia Mecânica - IEM
Itajubá - Minas Gerais - Brasil
gilbert@unifei.edu.br

Abstract

This study aims to analyze the efficiency of niobium and vanadium carbides in the high energy mechanical milling of aluminum bronze alloy. Two series of experiments were made following the same steps for both niobium carbide (NbC) and vanadium carbide (VC) additions: 30 g of chips were weighed and placed in a stainless steel jar with 3 % of carbide and 1 % of stearic acid for a mass/sphere relationship of 1:10. The milling was realized using a planetary ball mill for 10, 30 and 50 hours in an inert argon atmosphere at 300 rpm. Results shown in laser diffraction indicate a great reduction in the particle sizes of powders when VC is used. For 30 hours milling, D50 values ranged from 1580 μm with NbC to 182.3 μm with VC addition. The D50 values ranged from 251.5 μm with NbC to 52.26 μm with VC addition, for 50 hours milling. The scanning electron microscopy showed that in 10 hours of milling, the energy was not sufficient to achieve the shear of chips in both cases. For 30 hours, it's possible to observe particles with sizes between 100 μm and 800 μm with NbC addition while for the same milling time, with VC it's possible to see particles with different sizes, but with many shapes of fine particulates. For 50 hours milling, particles achieved the smaller sizes between 50 and 200 μm with NbC and ranging from 5 until 50 μm with VC addition.

Keywords: aluminum bronze; niobium carbide; vanadium carbide; high energy ball milling; powder metallurgy.

3 - Patente BR 102017012320 0: COMPÓSITO PRODUZIDO A PARTIR DA LIGA BRONZE DE ALUMÍNIO PELA ROTA DA METALURGIA DO PÓ



Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2017 012320 0

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: Unifel - Universidade Federal de Itajubá

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 21040001000130

Nacionalidade: Brasileira

Endereço: Avenida BPS, nº1303

Cidade: Itajuba

Estado: MG

CEP: 37500-903

País: Brasil

Telefone: (35) 3622-6702

Fax:

Email: nb@unifel.edu.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): **COMPÓSITO PRODUZIDO A PARTIR DA LIGA BRONZE DE ALUMÍNIO PELA ROTA DA METALURGIA DO PÓ**

Resumo: O presente pedido de patente de invenção trata da produção de um composto a partir de resíduos de usinagem da liga de bronze de alumínio na forma de cavacos pela rota da metalurgia do pó, via moagem de alta energia com uso de carbeto. O material descartado do processo de usinagem da liga é reaproveitado para moagem de alta energia com adição de carbeto, onde o pó deste resíduo com tamanhos submicrométricos e nanométricos é obtido. Após a caracterização dos pós, via microscopia ótica e eletrônica de varredura, difração de raios-x e análise de granulometria, o material é então compactado em prensa uniaxial para ser sinterizado. No processo de sinterização, as amostras obtidas são novamente caracterizadas para que se avaliem suas propriedades mecânicas, sua densidade e porosidade.

Figura a publicar: 10

PETICIONAMENTO ELETRÔNICO

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 09/06/2017 às 14:49, Petição 870170039585

4 - Patente BR 102017024724 4: COMPÓSITO DESENVOLVIDO A PARTIR DA LIGA BRONZE DE ALUMÍNIO VIA MOAGEM MECÂNICA



Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR. 10 2017 024724 4

Dados do Depositante (7/1)

Depositante: 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIFEI - UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 21040001000130

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Órgão Público

Endereço: Avenida BPS, nº1303

Cidade: Itajubá

Estado: MG

CEP: 37500-903

País: Brasil

Telefone: (35) 3622-6702

Fax:

Email: ni@unifei.edu.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): COMPÓSITO DESENVOLVIDO A PARTIR DA LIGA BRONZE DE ALUMÍNIO VIA MOAGEM MECÂNICA

Resumo: O presente pedido de patente de invenção trata da produção de um compósito a partir de resíduos de usinagem da liga de bronze de alumínio na forma de cavacos pela rota da metalurgia do pó, via moagem de alta energia com uso de carbeto. O material descartado do processo de usinagem da liga é reaproveitado para moagem de alta energia com adição de carbeto, onde o pó deste resíduo, com tamanhos submicrométricos, é obtido. Após a caracterização dos pós, via microscopia ótica e eletrônica de varredura, difração de raios-x e análise de granulometria, o material é então compactado em prensa uniaxial para ser sinterizado. No processo de sinterização, as amostras obtidas são novamente caracterizadas para que se avaliem sua microestrutura, densidade e porosidade.

Figura a publicar: 1

PECIFICAMENTE
ELETRÔNICO

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 17/11/2017 às 15:53, Petição 870170086948

5 - Congressos:

I) DIAS, A. N. O.; MELO, M. L. N. M.; SILVA, G. *Analysis of the aluminum bronze alloy densification obtained by sintering process of scrap powders with different carbides*, In: 23° CBECIMAT, 2018, Foz do Iguaçu - PR, Brasil.

II) DIAS, A. N. O.; ALBERGARIA, L. O.; MENDONCA, C. S. P.; RODRIGUES, G.; MELO, M. L. N. M.; SILVA, G. *Investigation on sintering temperature of Aluminum Bronze alloy obtained by powder metallurgy with addition of niobium carbide* In: XV Brazilian MRS meeting - SBPMat, 2016, Campinas-SP.

III) DIAS, A. N. O.; SILVA, A.; MENDONCA, C. S. P.; RODRIGUES, G.; MELO, M. L. N. M.; SILVA, G. *Study of high energy milling time of the Aluminum Bronze alloy obtained by powder metallurgy with niobium carbide addition* In: XV Brazilian MRS meeting - SBPMat 2016, 2016, Campinas. XV Encontro SBPMat, 2016.

IV) DIAS, A. N. O.; SILVA, G.; MELO, M. L. N. M.; RODRIGUES, G.; RODRIGUES, C. A.; MENDONCA, C. S. P.; CAMARGO, G. A. V.; CORTES, L. C. *Mechanical and microstructural characterization of Aluminum Bronze alloy cold rolled and submitted to recrystallization* In: XIV Brazil MRS Meeting, 2015, Rio de Janeiro. XIV Encontro da SBPMat, 2015.

V) DIAS, A. N. O.; AMANCIO, D. A.; SILVA, G.; MELO, M. L. N. M.; TOLEDO, J. V. R. *Influence of addition of NbC in sintering powder metallurgy of Aluminum-Bronze* In: XIII Encontro da SBPMAT, 2014, 2014, João Pessoa. XIII Encontro da SBPMAT, 2014. , 2014.

VI) A. N. O. Dias; D. A. Amancio; J. V. Toledo; M. L. N. M. Melo; G. Silva. *Influência da adição de nbc na sinterização por metalurgia do pó do bronze-alumínio* In: 21° CBECIMAT, 2014, Cuiabá, MT, Brasil.

VII) A. N. O. Dias; M. L. N. M. Melo; G. Silva. *Produção e caracterização da liga bronze-alumínio obtida via metalurgia do pó utilizando moagem de alta energia*. IV SIDTecS - II Workshop de materiais para Engenharia, 2014.