

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

MATEUS MORAIS JUNQUEIRA

**EFEITO DO AGENTE CONTROLADOR
DE PROCESSO NA PRODUÇÃO E
DESENVOLVIMENTO DO AÇO
INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803
NANO ESTRUTURADO OBTIDO POR
MOAGEM DE ALTA ENERGIA COM
ADIÇÃO DE CARBETOS**

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

MATEUS MORAIS JUNQUEIRA

EFEITO DO AGENTE CONTROLADOR
DE PROCESSO NA PRODUÇÃO E
DESENVOLVIMENTO DO AÇO
INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803
NANO ESTRUTURADO OBTIDO POR
MOAGEM DE ALTA ENERGIA COM
ADIÇÃO DE CARBETOS

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

Orientador: Gilbert Silva

Itajubá, 2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus por tudo que me proporcionou até hoje. Aos meus pais João Carlos Junqueira e Rosinéia Moraes Junqueira pelos ensinamentos, amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que me guiou e concedeu persistência e sabedoria para continuar, coragem para acreditar, força para não desistir e proteção para me amparar nos dias difíceis.

Agradeço aos meus pais, João Carlos Junqueira e Rosinéia Morais Junqueira, e ao meu irmão, Diego Morais Junqueira, pelo apoio, amor e força para seguir em frente.

À minha família República Paracetamal, pelo apoio, amor, amizade, incentivo e por sempre estarem ao meu lado nos momentos bons e ruins aos quais vivenciei em Itajubá.

Ao meu Orientador, Dr. Gilbert Silva pela amizade, dedicação à arte de ensinar, experiência transmitida e dedicação a este trabalho.

Aos amigos do laboratório de metalurgia do pó, pelo companheirismo e ajuda nas horas difíceis.

Aos funcionários da UNIFEI, pela ajuda e suporte para a realização deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Aços inoxidáveis duplex são materiais muito utilizados no setor industrial e em outras diversas aplicações, devido a sua elevada resistência mecânica e à corrosão. Sua microestrutura é constituída por duas fases distintas, ferrita e austenita. O presente estudo teve como finalidade apontar os efeitos do agente controlador de processo (PCA) dentre os mais comuns e indicados para a moagem de alta energia. Do aço UNS S31803/SAF 2205 foram obtidos cavacos de usinagem. Para a moagem foi adicionado 3% em peso de carbeto de vanádio e foi utilizado os seguintes PCA's: Ácido Esteárico, Metanol e Hexano, nas concentrações de 1% e 3% em peso de cada PCA, respectivamente. As moagens foram padronizadas para análises nos tempos de 30h, 40h e 50h. A fim de comparações, também foram realizadas moagens sem adição de PCA's. Foram obtidas amostras em pós para a verificação da eficiência das moagens. Vinte e uma amostras, possuindo a porcentagem de agente controlador de processo e o tempo de moagem como variáveis, foram analisadas principalmente por sedigrafia, difração de raio X, microscopia óptica e microscopia de varredura eletrônica. Ao final do estudo, observou-se pela Amostra 16 (1% Ácido Esteárico - 50 horas), que o PCA mais eficiente dentre o período de horas proposto é o Ácido Esteárico e através da Amostra 21 (3% Hexano - 50 horas) pode-se indicar o Hexano como o menos eficiente dos PCA's estudados.

Palavras-chave: Moagem de alta energia; Carbeto de vanádio; Agente controlador de processo; Aço inoxidável; Metalurgia do pó.

ABSTRACT

Duplex stainless steels are materials widely used in the industrial sector and in other diverse applications due to their high mechanical resistance and corrosion. Its microstructure consists of two distinct phases, ferrite and austenite. The present study aimed to show the effects of the process control agent (PCA) among the most common and indicated for high energy mechanical milling. Machining chips were obtained from UNS S31803 / SAF 2205 steel. For the milling, vanadium carbide at 3 wt% was added, and the following PCAs were used: Stearic Acid, Methanol, and Hexane, at 1 and 3 wt% of each PCA, respectively. The millings were standardized for analyzes in the times of 30h, 40h, and 50h. In order to make comparisons, milling without PCA addition was also performed. Samples were obtained in powders to verify the milling efficiency. Twenty-one samples, with the percentage of process control agent and the time of milling as variables, were analyzed mainly by the size of particles, X-ray diffraction, optical microscopy and scanning electron microscopy. At the end of the study, it was observed by Sample 16 (1% Stearic Acid - 50 hours), that the most efficient PCA within the proposed period of hours is Stearic Acid and through Sample 21 (3% Hexane - 50 hours) can Hexane is the least efficient of the PCA's studied.

Keywords: High Energy Milling; Vanadium carbide; Process control agent; Stainless steel; Powder metallurgy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Mecanismo de colisão entre esfera e pó na Mechanical Alloying.....	2
Figura 2 - Diagrama de fase ternário Fe- Cr-Ni.	12
Figura 3 - Corrosão seletiva da austenita terciária em uma matriz de um aço duplex fundido.	13
Figura 4 - Microestrutura típica na condição comercial do aço duplex.	14
Figura 5 - Fator de forma.....	19
Figura 6 - (a) Moinho Spex 8000. (b) Conjunto do jarro de carbeto de tungstênio consistindo de frasco, tampa, gaxeta e esferas.....	20
Figura 7 - (a) Moinho de bola planetário (Marca: Pulverisette, modelo: P-5). (b) Representação esquemática do movimento de esferas dentro do jarro.	21
Figura 8 - (a) Moinho Attritor 1-S (b) Braços de rotação acoplados em uma haste do moinho	22
Figura 9 - Desenho esquemático da colisão esfera-pó-esfera.....	23
Figura 10 - Ácido Esteárico – diagrama estrutural das moléculas orgânicas ou íons envolvidos	27
Figura 11 - Hexano - Diagrama estrutural.....	28
Figura 12 - Estrutura plana do metanol	29
Figura 13 - A estrutura química do etanol.....	30
Figura 14 - Aço inoxidável duplex UNS S31803 na forma de cavacos de usinagem.....	32
Figura 15 - Cavaco de usinagem - MEV	32
Figura 16 - Fluxograma dos procedimentos realizados.....	33
Figura 17 - Balança de precisão.	34
Figura 18 - Moinho de alta energia.	35
Figura 19 - Peneira vibratória.....	36
Figura 20 - Analisador de tamanho de partículas.	37
Figura 21 - Microscópio Óptico.	38
Figura 22 - Microscópio Eletrônico de varredura.	39
Figura 23 – Difrátômetro de raios X.	40
Figura 24 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 1 (Puro 30h).	42
Figura 25 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 8 (Puro 40h).	43
Figura 26 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 15 (Puro 50h)	44
Figura 27 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 2 (30h).	46

Figura 28 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 9 (40h).....	47
Figura 29 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 16 (50h).....	48
Figura 30 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 3 (30h).....	50
Figura 31 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 10 (40h).....	51
Figura 32 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 17 (50h).....	52
Figura 33 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 4 (30h).....	54
Figura 34 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 11 (40h).....	55
Figura 35 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 18 (50h).....	56
Figura 36 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 18 (50h).....	58
Figura 37 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 13 (40h).....	59
Figura 38 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 20 (50h).....	60
Figura 39 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 7 (30h).....	62
Figura 40 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 7 (40h).....	63
Figura 41 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 21 (50h).....	64
Figura 42 – Tamanho médio das partículas versus tempo de moagem.	67
Figura 43 - Superfície de uma esfera limpa e seca.	68
Figura 44 - Esferas presentes no processo de moagem do material puro.....	70
Figura 45 - Superfície das esferas para a moagem do material puro.....	71
Figura 46 - Morfologia dos cavacos - (a) 30 horas, (b) 40 horas, (c) 50 horas.	72
Figura 47 - Pós resultantes da moagem do material sem adição de PCA.	73
Figura 48 - Esferas presentes no processo de moagem do material – 1% Ácido Esteárico	74
Figura 49 - Superfície das esferas para a moagem do material puro.....	75
Figura 50 - Morfologia dos cavacos – (a) 30 horas, (b) 40 horas, (c) 50 horas.	76
Figura 51 - Pós resultantes da moagem do material com adição de PCA.	77
Figura 52 - Morfologia do pó sem PCA.	78
Figura 53 - Morfologia do pó sem PCA.	79
Figura 54 - Morfologia do pó com PCA.	80
Figura 55 - Morfologia do pó com PCA.	80
Figura 56 - Difração de raios X após 50 horas de moagem. Onde: (γ) Austenita; (α) Ferrita; (α') Martensita.	82
Figura 57 - Espectro de difração de raios X estendendo-se entre 40 ° e 48 ° após 50 horas de moagem.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomenclatura do Aço Duplex.....	15
Tabela 2 - Composição Química do Aço Duplex S31308.....	15
Tabela 3 - Propriedades Mecânicas do Aço Duplex.....	16
Tabela 4 - Propriedades Físicas do Aço Duplex.....	17
Tabela 5 - Principais agentes controladores de processo (PCA).....	25
Tabela 6 - Identificação das amostras.....	41
Tabela 7 - Tamanho de partícula das amostras na condição puro	45
Tabela 8 - Tamanho de partícula das amostras – 1% em peso Ácido Esteárico	49
Tabela 9 - Tamanho de partícula das amostras - 1% em peso Metanol - CH ₃ OH.....	53
Tabela 10 - Tamanho de partícula das amostras – 1% em peso Hexano.....	57
Tabela 11 - Tamanho de partícula das amostras – 3% em peso Metanol.....	61
Tabela 12 - Tamanho de partícula das amostras – 3% em peso Hexano.....	65

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	JUSTIFICATIVA	4
1.2	OBJETIVOS	5
1.2.1	Objetivo Específico	5
1.2.2	Objetivos Gerais	5
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1	HISTÓRIA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS	6
2.2	AÇOS INOXIDÁVEIS E SUAS CLASSIFICAÇÕES	8
2.3	ELEMENTOS DE LIGA BÁSICOS	10
2.4	TIPOS DE DEGRADAÇÃO	11
2.5	MICROESTRUTURA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX	14
2.5.1	Aço Inoxidável Duplex S31803	14
2.6	MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	17
2.6.1	Matéria prima para moagem de alta energia	18
2.6.2	O tamanho de partícula	18
2.6.3	Equipamento	19
2.6.3.1	Moinho agitador Spex	20
2.6.3.2	Moinho de bolas planetário	21
2.6.3.3	Moinho Attritor	21
2.6.4	Fenomenologia	22
2.6.5	Vantagens e desvantagens da MAE	23
2.7	VARIÁVEIS DO PROCESSO DE MAE.....	24
2.8	AGENTES CONTROLADORES DE PROCESSO.....	24
2.8.1	Energia de superfície e tempo de moagem	26
2.8.2	Ácido Esteárico - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$.....	26
2.8.3	Hexano - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	28

2.8.4	Metanol - CH₃OH	29
2.8.5	Etanol - C₂H₅OH	30
3	MATERIAIS	31
3.1	MATERIAIS	31
4	MÉTODOS	33
4.1.1	Pesagem das amostras	34
4.1.2	Moagem de alta energia	35
4.1.3	Peneiramento das amostras	36
4.1.4	Análise de Tamanho de Partícula (Sedigrafia)	37
4.1.5	Microscopia óptica	38
4.1.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	39
4.1.7	Difração de Raios X	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	ANÁLISE DO TAMANHO DE PARTÍCULA (SEDIGRAFIA)	41
5.1.1	Análises - Puro, sem adição PCA.	42
5.1.1.1	Amostra 1 – 30 horas, sem adição de PCA.	42
5.1.1.2	Amostra 8 – 40 horas, sem adição de PCA.	43
5.1.1.3	Amostra 15 – 50 horas, sem adição de PCA.	44
5.1.2	Análises - 1% em peso Ácido Esteárico - CH₃(CH₂)₁₆COOH	46
5.1.2.1	Amostra 2–30 horas, 1% em peso Ácido Esteárico.....	46
5.1.2.2	Amostra 9 – 40 horas, 1% em peso Ácido Esteárico.....	47
5.1.2.3	Amostra 16 – 50 horas, 1% em peso Ácido Esteárico.....	48
5.1.3	Análises - 1% em peso Metanol - CH₃OH	50
5.1.3.1	Amostra 3 – 30 horas, 1% em peso Metanol.....	50
5.1.3.2	Amostra 10 – 40 horas, 1% em peso Metanol.....	51
5.1.3.3	Amostra 17 – 50 horas, 1% em peso Metanol.....	52
	Tabela 9 - Tamanho de partícula das amostras - 1% em peso Metanol - CH ₃ OH.....	53

5.1.4	Análises -1% em peso Hexano - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	54
5.1.4.1	Amostra 4 – 30 horas, 1% em peso Hexano	54
5.1.4.2	Amostra 11 – 40 horas, 1% em peso Hexano	55
5.1.4.3	Amostra 18 – 50 horas, 1% em peso Hexano	56
5.1.5	Análises - 3% em peso Ácido Esteárico - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	57
5.1.6	Análises - 3% em peso Metanol - CH_3OH	58
5.1.6.1	Amostra 6 – 30 horas, 3% em peso Metanol	58
5.1.6.2	Amostra 13 – 40 horas, 3% em peso Metanol	59
5.1.6.3	Amostra 20 - 50 horas, 3% em peso Metanol	60
5.1.7	Análises - 3% em peso Hexano - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	62
5.1.7.1	Amostra 7 – 30 horas, 3% em peso Hexano	62
5.1.7.2	Amostra 14 – 40 horas, 3% em peso Hexano	63
5.1.7.3	Amostra 21 – 50 horas, 3% em peso Hexano	64
5.2	DEFINIÇÃO DO MELHOR AGENTE CONTROLADOR DE PROCESSO	66
5.3	MICROSCOPIA ÓPTICA	68
5.3.1	Análises – Puro	69
5.3.2	Análises - 1% em peso Ácido Esteárico - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	74
5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV	78
5.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	81
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	84
6.1	CONCLUSÕES	84
6.2	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	85
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1 INTRODUÇÃO

A palavra “aço” significa que o ferro constitui a maior parte do material, enquanto o uso do adjetivo “inoxidável” implica ausência de manchas, ferrugem ou corrosão em ambientes onde aços “normais” são susceptíveis (LO; SHEK; LAI, 2009).

De acordo com suas microestruturas, os aços inoxidáveis são basicamente classificados em: ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecido por precipitação e duplex, o desenvolvimento destes aços iniciou-se nas primeiras décadas do século XX no Reino Unido e Alemanha. Posteriormente surgiram também os aços inoxidáveis superausteníticos ou superduplex (PADILHA *et al.*, 2007; GUNN *et al.*, 2003; WASHKO *et al.*, 2009; KARLSSON, 2005).

Nas últimas décadas, as aplicações de materiais de aço inoxidável aumentaram enormemente em vários campos da engenharia. A combinação de boa resistência à corrosão, ampla gama de níveis de força, boa formabilidade e aparência esteticamente agradável tornaram os aços inoxidáveis como uma boa escolha para uma ampla gama de aplicações (PHILIP SELVARAJ *et al.*, 2014), além de que, os aços inoxidáveis são altamente resistentes à corrosão em uma ampla variedade de atmosferas como resultado da passivação (CALLISTER; RETHWISH, 2012).

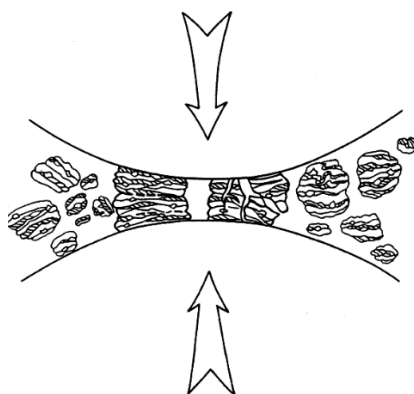
Aços inoxidáveis duplex combinam boas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e facilidade de fabricação. Tem propriedades que ficam entre os aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e aço carbono. Possuem tenacidade maior que os aços inoxidáveis austeníticos, tendo ainda uma boa ductilidade e dureza (BERGLUND *et al.* 1989; IMO, 2009). Normalmente contêm em sua composição química 22-23% de cromo e 4-5% de níquel e possuem uma microestrutura austenítica-ferrítica mista (GARDNER, 2005).

Ao longo dos últimos anos, desenvolveu-se uma nova técnica de combinação de metais que contorna muitas das limitações da liga convencional. Chamada de “*Mechanical Alloying*” criam-se ligas verdadeiras de metais e óxidos metálicos que são muito difíceis ou impossíveis de combinar por outros meios (BENJAMIN, 1976).

Através da “*Mechanical Alloying*” pode-se produzir superligas de alta resistência para motores a jato e há boas razões para acreditar que a técnica encontrará uma grande diversidade de outras aplicações (BENJAMIN, 1976). Entre todos os métodos, a “*Mechanical Alloying*” mostra-se como uma das melhores opções na metalurgia do pó para refinar o tamanho da partícula para o nano (GUPTA; SHASHANKA; CHAIRA, 2015).

No processo as partículas de pó são deformadas plasticamente a todo instante, soldadas a frio, fragmentadas, ressoldadas, por meio de esferas de aço inoxidável, e inseridas em um vaso de moagem, geralmente, feito do mesmo material das esferas, Figura 1 (SURYANARAYANA, 2004).

Figura 1- Mecanismo de colisão entre esfera e pó na *Mechanical Alloying*.



Fonte: Suryanarayana, 2004.

No entanto, segundo (LU; ZHANG, 1999), para a maioria dos sistemas, o equilíbrio entre soldagem a frio e a fratura não ocorre naturalmente. O equilíbrio deve ser controlado pela adição de um aditivo de superfície, na maioria dos casos, chamado agente controlador de processo (PCA).

Quando os metais dúcteis são moídos, o uso de um agente controlador de processo (PCA) é necessário para evitar a soldagem excessiva a frio que levaria em um aumento do tamanho de partícula e a uma colagem considerável dos pós às ferramentas de fresagem. (SURYANARAYANA, 2004).

O aço inoxidável preparado pela rota da metalurgia do pó atraiu a atenção dos pesquisadores devido à sua capacidade de produzir componentes com forma quase líquida, resistência à corrosão superior e uma ampla gama de propriedades mecânicas através de várias seleções de liga e opções de processamento (R; CHAIRA, 2014).

Vários pesquisadores prepararam o pó inoxidável por moagem planetária de pós-elementares (R; CHAIRA, 2014). Considerando também os resultados de Aguiar (2008), com a utilização de cavacos da chapa de aço inoxidável superduplex UNS S32520 e moagem de alta energia, bem como os trabalhos de Ariane Emi Yonekubo que realizou a caracterização

microestrutural do aço inoxidável superduplex UNS S32520 (UR 52N*) processados por Moagem de Alta Energia (MAE).

O presente trabalho tem foco principal em estudar a eficiência do processo de moagem com a utilização de diferentes agentes controladores de processo, verificando o tamanho de partícula final e apontar o melhor PCA para a moagem de alta energia do aço duplex S31803/SAF 2205, onde o material base se origina do cavaco de usinagem. Para melhorar a eficiência de moagem além dos PCA's será adicionada a porcentagem de 3% de carbeto de vanádio em todas as amostras, o carbeto de vanádio atua como elemento que proporcionará uma melhor eficiência para a moagem. Os PCA's serão adicionados nas concentrações de 1% e 3% em peso total da carga de pós a fim de aperfeiçoar o processo de moagem, e serão eles: Hexano, Metanol e Ácido Esteárico.

1.1 JUSTIFICATIVA

Muitos métodos de fabricação podem ser complexos para a produção de certos produtos, a moagem de alta energia, além de economizar matéria prima e possibilitar a fabricação de peças complexas com propriedades mecânicas consideráveis é uma solução no processo de obtenção de pós e também uma alternativa na reciclagem de metais e ligas específicas quando se utiliza do cavaco residual provenientes de operações de usinagem. Verificou-se que um menor tamanho de partícula resulta em corpos com maiores densificações, o que melhora ainda mais as propriedades mecânicas dos produtos oriundos da Metalurgia do pó.

Sendo assim, sabendo que a utilização de agentes controladores de processo (PCA) possibilita obter respostas significativas quanto à redução do tamanho de partícula e redução no tempo de moagem, o seguinte trabalho se direciona para a comprovação desta afirmação e também para verificar e indicar o melhor PCA dentre os estudados neste trabalho para o aço UNS S31803.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Específico

Realizar a caracterização das amostras de aço duplex UNS S31803/SAF 2205, obtidas por metalurgia do pó, com diferentes porcentagens de agentes controladores de processo e diferentes tempos de moagem como variáveis.

1.2.2 Objetivos Gerais

- a. Estudar o processo de Moagem de Alta Energia para aços duplex obtidos a partir de cavacos de usinagem;
- b. Realizar a caracterização do pó: Peneiramento e Análise de tamanho de partícula (Sedigrafia);
- c. Fazer ensaios por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia de varredura eletrônica (MEV);
- d. Avaliar e definir as melhores concentrações para o processamento do aço UNS S31803;
- e. Definir o melhor tempo de eficácia de moagem associado com o melhor agente controlador de processo;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRIA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Aços inoxidáveis são geralmente classificados em cinco famílias, das quais quatro são baseadas em sua microestrutura. Estes são conhecidos como Ferríticos, austeníticos, martensíticos e duplex. Duplex é um híbrido da estrutura austenítica e martensítica. A quinta família, conhecida como endurecimento por precipitação é distinguida pelo seu mecanismo de endurecimento único. Este sistema de classificação tem sido usado desde a descoberta do primeiro aço inoxidável, no início dos anos 1900 e é baseado no fato de que ambas as propriedades metalúrgicas e físicas são influenciadas pela estrutura cristalina, (ERHARD KLAR, 2007).

Embora o aço inoxidável duplex contendo ambas as fases austenita e ferrita tenha sido descoberto em 1930, o seu desenvolvimento comercial não ocorreu até os anos de 1960, quando houve o interesse renovado de superplasticidade de grão fino austenítico-ferrítico nestes materiais.

Em 1821, o francês P. Berthier, notou que a adição entre 1 a 1,5% de cromo no ferro possibilitava que a resistência contra ataques de ácidos aumentasse de acordo com o aumento do teor de cromo, sendo este francês o primeiro a utilizar cromo nas ligas formando o ferro-cromo e usá-lo na produção de aço, (PADILHA, 2007).

Os aços inoxidáveis são altamente resistentes à corrosão em uma ampla variedade de atmosferas como resultado da passivação (CALLISTER et al, 2012). A presença de quantidades consideráveis de cromo, molibdênio e nitrogênio promove uma excelente resistência ao ataque por pite (do inglês *pit*, “cova”, “poço” ou ainda na literatura em inglês pelo jargão *pitting*, é uma forma de corrosão extremamente localizada que leva à criação de pequenos furos no metal) em soluções contendo cloreto, o teor relativamente baixo de níquel garante uma melhoria da corrosão sob tensão em comparação com os aços inoxidáveis convencionais.

Aço inoxidável martensítico são basicamente as ligas compostas por cromo na faixa entre 10,5 a 18% e até 12% de carbono possuindo estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado e são ferro magnéticos. Elementos de ligas comuns também podem ser encontrados nessas ligas, sendo eles: nióbio, silício, tungstênio, vanádio, níquel, enxofre e selênio os quais se adicionados podem melhorar certas propriedades específicas da liga.

Aço inoxidável ferrítico, são ligas essenciais de ferro e cromo, possuindo uma estrutura ferrítica em temperatura ambiente, (ERHARD KLAR, 2007). Aço inoxidável austenítico oferece resistência superior à corrosão se comparado com os ferríticos e austeníticos. Estruturas austeníticas são também preferidas para aplicações que requerem exposição a elevadas temperaturas. Enquanto aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos mostram uma notável redução em resistência à oxidação em altas temperaturas, acima de 700°C (1292 °F), os aços inoxidáveis austeníticos exibem uma resistência à oxidação satisfatória para temperaturas tão altas quanto 900°C (1652 °F), (ERHARD KLAR, 2007).

A primeira referência sobre aço inoxidável duplex surgiu em 1927, quando Bain e Griffith relataram seus resultados em um sistema Fe-Cr-Ni e mencionaram a existência de um campo compreendendo duas fases: austenita e ferrita.

Anos mais tarde as primeiras toneladas de aço duplex foram produzidas e estudadas. Em 1930, a empresa suíça Avesta Jernverk desenvolveu duas ligas de aço duplex: a 453E (com composição de 25% de Cr e 5% de Ni) e a 453S (com composição de 27% de Cr, 5% de Ni e 1,5% de Mo). Os resultados de resistência à corrosão intergranular em testes com águas salinas se mostraram excelentes, e incluíram esses aços na lista de produção da empresa.

Em 1947, uma nova liga duplex, UR50 (contendo 21% de Cr, 7% de Ni, 2,5% de Mo, 1,5% de Cu e 0,07% de N) se tornou padrão nos navios franceses. Nesta época, o controle de oxigênio, enxofre e carbono não era satisfatório e frequentemente os produtos feitos com a liga UR50 apresentavam trincas e eram frágeis (GUNN, 2003).

O tipo de aço inoxidável duplex mais frequentemente usado na década de 1960, segundo (ASM INTERNATIONAL HANDBOOK, 1990) e (GUNN 2003), foi o AISI 329, nesta época, adições de nitrogênio ainda não eram intencionalmente acrescentadas e este tipo de aço que era predominantemente ferrítico. Somente com a introdução dos processos de VOD (*Vacuum Oxygen Decarburisation*) e AOD (*Argon Oxygen Decarburisation*) foi possível produzir aços duplex com baixo teor de enxofre, oxigênio e outros elementos com propriedades controladas (GUNN, 2003). Um dos primeiros aços a ser produzido usando estes processos foi o AVESTA 3RE 60. Ele foi introduzido no mercado por volta de 1972 e tinha cerca de 40% em volume de austenita (ASM INTERNATIONAL HANDBOOK, 1990).

Algum tempo depois foi desenvolvido o aço DIN W. Nr. 1.4462, padronizado na Alemanha. Ele possuía alta resistência à corrosão e sua composição é frequentemente empregada hoje em dia.

2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS E SUAS CLASSIFICAÇÕES

São os aços inoxidáveis com alto teor de cromo, e maior resistência à corrosão, os que possuem em peso de cromo uma proporção entre 25% até 35%, de 0,1 até 5% molibdênio, de níquel 0,1 até 6%, de cobre 0,0 até 4%, de titânio e/ou nióbio e/ou vanádio 0,0 até 1% e de metal do grupo da platina 0,02 até 5%. Os aços são particularmente resistentes ao ácido sulfúrico e fosfórico (POTGIETER 1995).

Os aços são degradados pelo processo conhecido como corrosão. A corrosão dos aços causa uma perda de cerca de 121 bilhões de dólares anualmente e metade do ferro produzido atualmente é usado para a substituição das estruturas deterioradas existentes.

A corrosão pode ser definida como o efeito de reações químicas indesejadas na superfície do ferro e aço. A corrosão provoca a deterioração da superfície e as propriedades estruturais de componentes de ferro. Uma quantidade substancial de ferro produzido atualmente é usada para substituir estruturas existentes já deterioradas. Assim, há uma grande demanda para eliminar ou reduzir a corrosão do ferro e do aço. (NASSER, 1996).

Os tipos de degradação dos aços em geral, aços inoxidáveis e os inoxidáveis duplex são basicamente restritos a diferentes tipos de corrosão, seja pelo rompimento do filme passivo ou o surgimento de uma nova fase a qual se inicia o processo de deterioração.

A corrosão por pite é basicamente uma corrosão localizada, deterioração característica de aços inoxidáveis. A resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis é significativamente afetada por parâmetros metalúrgicos, trabalho a frio, composição de liga, inclusões, tratamento térmico, tamanho de grão, sensibilização e precipitados secundários. Sabe-se também que as propriedades do ambiente químico (pH, temperatura, concentração, velocidade etc.) e do filme passivo (condutividade, estrutura, composição, capacitância etc.) influenciam a resistência à corrosão.

Para a seleção e aplicação de um aço inoxidável será necessário o conhecimento mínimo acima descrito, bem como suas possíveis formas microestruturais.

2.2.1 Aços inoxidáveis Ferríticos

Erhard Klar (2007) define aço inoxidável ferrítico, como ligas essenciais de ferro e cromo, possuindo uma estrutura ferrítica em temperatura ambiente.

2.2.2 Aços inoxidáveis Austeníticos

Segundo também a definição de Erhard Klar (2007), aço inoxidável austenítico oferece resistência superior à corrosão se comparado com ambos ferríticos e austeníticos. Estruturas austeníticas são também preferidas para aplicações que requerem exposição a elevadas temperaturas. Enquanto aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos mostram uma notável redução em resistência à oxidação em altas temperaturas, acima de 700°C (1292 °F), os aços inoxidáveis austeníticos exibem uma resistência à oxidação satisfatória para temperaturas tão altas quanto 900°C (1652 °F).

2.2.3 Aços inoxidáveis Martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são basicamente as ligas compostas por cromo na faixa entre 10,5 a 18% e até 12% de carbono possuindo estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado e são ferro magnéticos. Elementos de ligas comuns também podem ser encontrados nessas ligas, sendo eles: nióbio, silício, tungstênio, vanádio, níquel, enxofre e selênio, os quais se adicionados podem melhorar certas propriedades específicas da liga.

2.2.4 Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação

Os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação são segundo Boardman (2005), as ligas cromo-níquel que contêm elementos de endurecimento por precipitação, como cobre, alumínio ou titânio. Os aços inoxidáveis de endurecimento de precipitação podem ser austeníticos ou martensíticos na condição recozida. Aqueles que são austeníticos na condição recozida são frequentemente transformáveis em martensita através de tratamentos térmicos de condicionamento, às vezes com um tratamento subzero. Na maioria dos casos, estes aços inoxidáveis atingem alta resistência por endurecimento por precipitação da estrutura martensítica.

2.2.5 Aços inoxidáveis dúplex

Os aços inoxidáveis duplex são um material que apresenta uma estrutura composta por ferrita (CCC) e austenita (CFC). Os elementos mais importantes são cromo e níquel, mas para

um balanço microestrutural outros elementos de liga como nitrogênio, molibdênio, cobre, silício e tungstênio podem ser adicionados garantindo também sua característica propriedade anticorrosivo. Devido suas propriedades, este material vem despertando o interesse de pesquisadores, indústrias petroquímicas e offshore.

2.3 ELEMENTOS DE LIGA BÁSICOS

2.3.1 Cromo

O cromo é essencial para a proteção contra a corrosão dos aços inoxidáveis. A presença mínima necessária para essa proteção segundo IMOA “*International Guideline Association*” (2009), é de 10,5%, o necessário para formar uma película passiva de cromo estável, suficiente para proteger um aço contra a corrosão atmosférica leve. Normalmente o conteúdo mínimo nos aços inoxidáveis duplex é de 20%. Além disso, a adição de cromo promove a formação da estrutura cúbica de corpo centrado do ferro, ou seja, o cromo é também um formador de ferrita.

2.3.2 Molibdênio

O Molibdênio quando adicionado com o cromo, auxilia na formação do filme passivo proporcionando uma maior proteção contra corrosão por pites em ambientes que contém cloretos (IMOA “*International Guideline Association*” 2009).

2.3.3 Nitrogênio

O nitrogênio aumenta à resistência a corrosão por pite, ele aprimora a tenacidade nos aços duplex devido ao aumento da fase austenítica. Ele é adicionado às ligas duplex quando existe um alto teor de molibdênio para ajudar a não formação da fase sigma, ele não evita a formação de intermetálicos, mas retarda o aparecimento de tais fases (IMOA “*International Guideline Association*” 2009).

2.3.4 Manganês

O manganês quando usado como elemento de liga impede a formação de sulfetos de ferro que afetam negativamente as propriedades do aço. O manganês aumenta significativamente a dureza e a resistência dos aços, além disso, o manganês é um elemento que proporciona a formação de austenita.

2.3.5 Níquel

A boa tenacidade dos aços inoxidáveis está também relacionada com a adição de níquel. O níquel transforma a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) para uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), ou seja, o níquel é um elemento estabilizador de austenita.

2.3.6 Silício

O silício junto com o manganês e alumínio age reduzindo o teor de oxigênio do aço tornando-se um dos importantes agentes desoxidantes. O silício contribui com o aumento da resistência a corrosão do aço quando em altas temperaturas.

2.3.7 Carbono

O carbono é responsável pela dureza final após um tratamento térmico do aço. Embora o elemento mais comum para estabilizar a austenita seja o níquel o carbono também é utilizado devido a sua rápida solubilização na estrutura CFC. O carbono juntamente com o cromo deve ser balanceado para garantir uma estrutura final martensítica.

2.4 TIPOS DE DEGRADAÇÃO

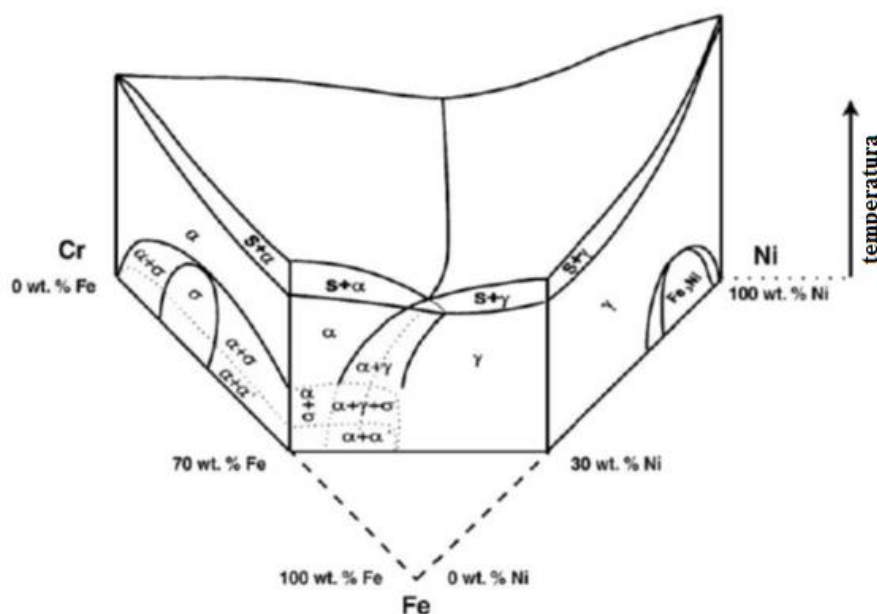
Aços inoxidáveis duplex são amplamente utilizados em indústrias de petróleo, química, petroquímica, nuclear e indústrias marinhas devido à sua combinação atraente de maior resistência mecânica e resistência à corrosão em vários ambientes agressivos. No entanto, Bo Deng (2009), diz que alguns problemas já foram detectados principalmente nas juntas de soldadura ou partes trabalhadas a quente de equipamentos de aço inoxidável duplex,

a razão pela qual é que o tratamento térmico impróprio leva à precipitação de vários compostos e algumas outras fases intermetálicas. Estas modificações microestruturais podem ter um efeito prejudicial sobre o comportamento do aço inoxidável duplex. Em particular, a precipitação de fase σ é a mais rápida e tem a maior influência na resistência à corrosão.

2.4.1 Degradação iniciada por precipitação de novas fases

Devido à grande quantidade de elementos de liga, os aços inoxidáveis duplex apresentam um comportamento de precipitação bastante complexo. O efeito sobre as propriedades mecânicas e corrosivas de várias precipitações pode ser extenso. Isto é reforçado por uma distribuição diferencial dos elementos de liga na fase ferrítica e austenítica. A Figura 2 mostra as diferentes possibilidades de precipitações disponíveis para o aço inoxidável duplex.

Figura 2 - Diagrama de fase ternário Fe- Cr-Ni.



Fonte: Michael et al. Materials Characterization 58 (2007) 65–71.

Segundo Hall (1996), o mais perigoso em relação a uma possível fragilização é a precipitação dos nitretos hexagonais (Cr_2N) em uma faixa de temperatura de 700-900 ° C, a precipitação α' (fragilização 475 ° C), a fase sigma e χ intermetálicos. Dentre as possíveis

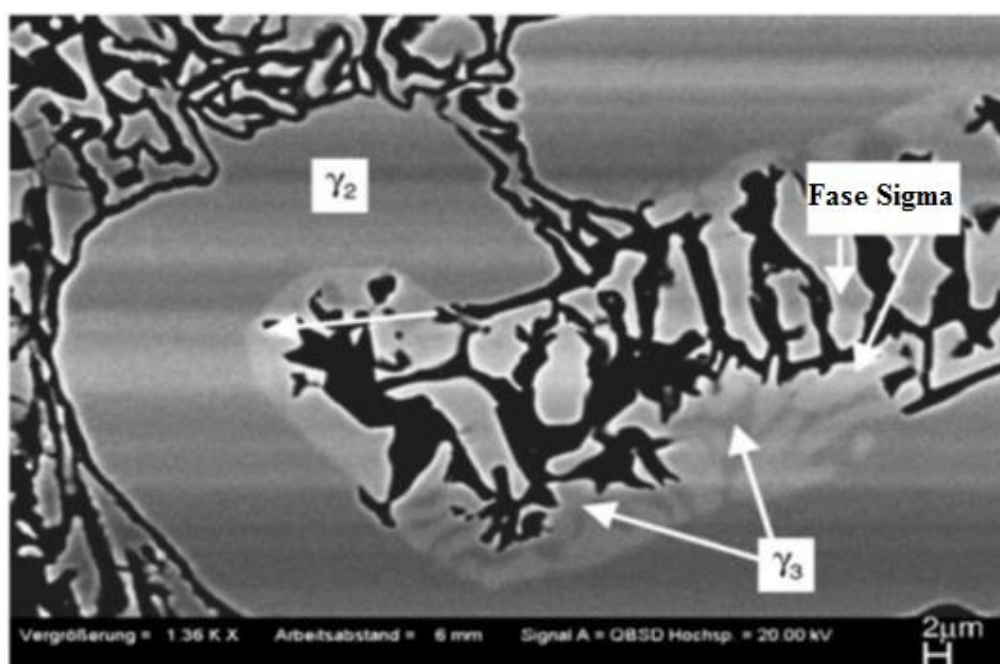
fases de precipitação um maior foco será dado para a fase sigma, a fase σ é não magnética e intermetálica. Sua composição de origem é baseada no sistema de ferro e cromo.

A precipitação da fase sigma intermetálica é acompanhada pela formação de uma nova fase austenítica (γ_3). À medida que a fase sigma se forma, cromo e molibdênio são enriquecidos nestas partículas e, simultaneamente, o níquel difunde na ferrita. O enriquecimento dos elementos estabilizadores γ na ferrita e a perda de elementos estabilizadores α levam a uma ferrita instável, transformando-se numa fase austenítica (γ_3).

Esta austenita é esgotada em cromo e molibdênio (HALL, 1996). Este esgotamento de cromo e molibdênio propicia o início da deterioração por corrosão devido a alterações de composições químicas que levam ao desaparecimento ou enfraquecimento do filme passivo de cromo.

Os exames de falhas técnicas provaram que esta depleção é suficiente para tornar a fase austenítica propensa à corrosão (Figura 3).

Figura 3 - Corrosão seletiva da austenita terciária em uma matriz de um aço duplex fundido.



Fonte: Michael et al. Materials Characterization 58 (2007) 65–71.

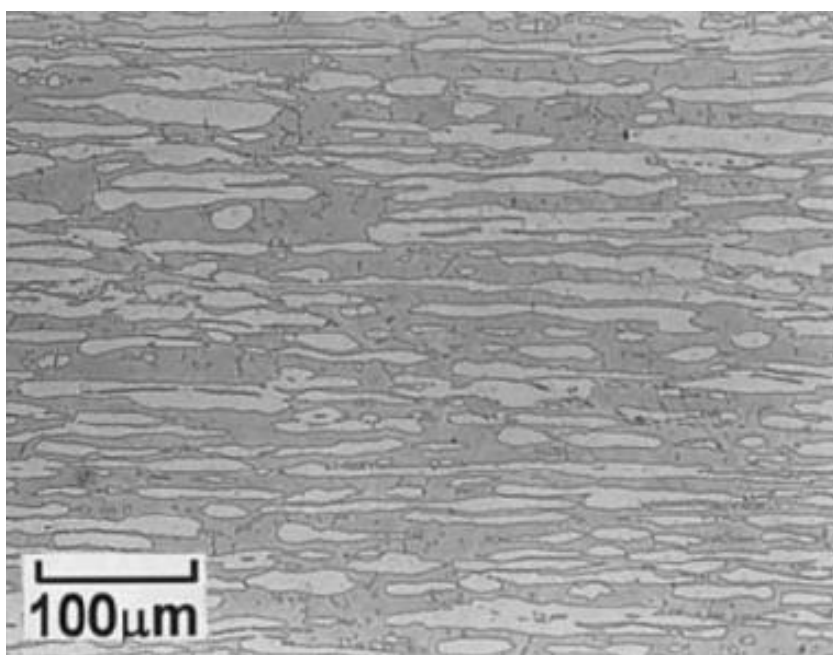
2.5 MICROESTRUTURA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX

Os aços inoxidáveis duplex devem possuir uma microestrutura formada por duas fases, em uma mistura de cerca de 50% em volume de grãos de austenita e ferrita.

A ferrita, considerada como sendo a matriz para um aço inoxidável duplex e super duplex, consiste de uma fase cristalina composta por célula unitária cúbica de corpo centrado(CCC) e a austenita, a fase que se precipita normalmente no estado sólido, apresenta célula unitária cúbica de face centrada (CFC) (CALLISTER *et al.* 2012).

A Figura 4 mostra uma micrografia típica do aço inoxidável duplex obtida por CHEN *et al.* (2001) na condição comercial mostrando a fase ferrita (cinza escuro) e a fase austenita (cinza claro).

Figura 4 - Microestrutura típica na condição comercial do aço duplex.



Fonte: CHEN *et al.*, 2001.

2.5.1 Aço Inoxidável Duplex S31803

Os Aços Inoxidáveis Duplex (AID) são constituídos de frações volumétricas de ferrita e austenita aproximadamente iguais, exibindo propriedades mecânicas e de resistência à corrosão superior aos outros aços em uma ampla gama de aplicações (NILSSON, 1992 e

YANG, 2011). Dentre os aços inoxidáveis duplex, o aço UNS S31803, ou mais conhecido como SAF 2205, é frequentemente utilizado em aplicações “*offshore*”, como evaporadores de água, tubos de circuitos hidráulicos, tubos para transporte de dióxido de carbono seco e úmido nas indústrias químicas, evaporadores (ERBING, 1993) e torres para estocagem de pasta de papel e tanques para transporte marítimo de produtos químicos corrosivos (ECKENROD, 1984). Apresentam-se na Tabela 1 as nomenclaturas referentes ao aço em estudo e na Tabela 2 é possível verificar sua composição química.

Tabela 1 - Nomenclatura do Aço Duplex

Tipo	UNS	DIN	EURONORM	ASTM
2205	S31803	14.462	X2CrNiMoN22-5-3	2205

Fonte: Autor.

Tabela 2 - Composição Química do Aço Duplex S31308

Pó	Valores	Carbono (C)	Manganês (Mn)	Fósforo (P)	Enxofre (S)	Silício (Si)	Cromo (Cr)	Níquel (Ni)	Molibdênio (Mo)	Nitrogênio (N)
S31803/	Máximo	0,03	2	0,03	0,02	1	23	6,5	3,5	0,2
2205	Mínimo						22	4,5	3	0,08

Fonte: Autor.

A resistência à corrosão do UNS S31803 supera a dos aços austeníticos, mesmo os de baixo teor de carbono (ERBING, 1993). No entanto, durante o envelhecimento isotérmico ou durante determinadas sequências de tratamento térmico, pode ocorrer a precipitação de fases indesejáveis, que causam a redução de propriedades mecânicas e afetam a resistência à corrosão. Particularmente, entre 700°C e 900°C pode ocorrer a precipitação de nitretos de cromo e fase sigma. Esta última ou como produto da decomposição eutetóide da ferrita original, gerando austenita secundária, ou através da precipitação a partir da austenita e ferrita presentes. A fase sigma apresenta elevada dureza e grande fragilidade (NILSSON, 1992). Os aços inoxidáveis duplex apresentam uma fina microestrutura de austenita paramagnética e ferrita ferromagnética. Essas propriedades magnéticas podem ser modificadas mudando as proporções ferrita e austenita. O material em seu estado solubilizado apresenta características ferromagnéticas, as mesmas apresentadas pela fase ferrítica, enquanto que a fase austenítica

apresenta um comportamento paramagnético. Com o tratamento térmico, o aumento do percentual de fase sigma acarreta uma diminuição do comportamento ferromagnético do aço duplex, devido à diminuição do percentual de ferrita na microestrutura do material. Alguns autores mostram que ensaios que avaliam variações na permeabilidade e saturação magnética constituem boas opções de detecção não destrutiva de fase deletéria sigma (TAVARES, 2002). Os aços inoxidáveis duplex apresentam propriedades mecânicas e físicas excepcionais, Tabela 3 e 4, seu limite de escoamento em temperaturas ambientes na condição de recozido solubilizado é mais que o dobro que o valor dos aços austeníticos sem nitrogênio. Os limites de escoamento típicos de vários inoxidáveis duplex são comparados aos austeníticos 316L entre temperatura ambiente e 300 °C. Devido ao perigo de fragilidade a 475 °C da fase ferrítica, os duplex não devem ser usados em temperaturas acima daquelas permitidas pelo código de projeto aplicável de vasos de pressão por períodos prolongados de tempo. Apesar da alta resistência, os duplex também apresentam boa ductilidade e tenacidade, mantendo estas propriedades mesmo em temperaturas baixas (aprox. 40 °C).

Tabela 3 - Propriedades Mecânicas do Aço Duplex

Propriedades Mecânicas à 20°C				
Limite de escoamento	Rp 0,2	N/mm ²	mínimo	450
Limite de resistência	Rm	N/mm ²	mínimo	655
Alongamento	A5	%		25
Dureza	Rockwell C		máximo	31

Fonte: Adaptado de SILBERSCHMIDT e WERNWER, 1999.

Tabela 4 - Propriedades Físicas do Aço Duplex

Propriedades Físicas à 20°C		
Densidades	g/cm ³	7,8
Modulo de Elasticidade	kN/mm ²	200
Expansão linear 20° - 100 °C	x10-6/°C	13
Condutividade Térmica	W/m°C	15
Capacidade de Calor	J/kg°C	500
Resistencia Elétrica	μWm	800

Fonte: Adaptado de SILBERSCHMIDT e WERNWER, 1999.

2.6 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Segundo Suryanarayana (1994), moagem de alta energia consiste em soldagem repetida, fraturamento e resoldagem de partículas de pó através da carga de uma esfera seca de alta energia. Neste processo, as misturas de pós elementares ou pré-ligados são submetidas a moagem em equipamentos capazes de forças de impacto compressivas de alta energia, tais como moinhos de atrito, moinhos de bolas vibrantes e moinhos agitadores, possuindo uma atmosfera controlada ou não.

Dois diferentes termos são usados na literatura para definir o processamento de partículas de pós em moagem de alta energia – MAE (*“High Energy Ball Milling”*), desenvolvido a partir da década de 1960: a Síntese Mecânica – SM (*“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 (*“Mechanical Milling”*) ou Cominuição, 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 (SURYANARAYANA, 2001).

Segundo (BENJAMIN, 1990), a Síntese Mecânica, ou seja, “*Mechanical Alloying*” (MA) foi desenvolvido por volta de 1966 no Laboratório de Pesquisa INCO onde Paul D Merica como parte de um programa para produzir uma liga que combina reforço de dispersão de óxido com endurecimento por precipitação gama em uma superliga à base de níquel destinado a turbinas a gás.

2.6.1 Matéria prima para moagem de alta energia

A matéria prima é um importante componente que definirá a qualidade do processo. Existe uma ampla variedade de materiais disponíveis no mercado na forma de pó. Segundo Suryanarayana (2001) o tamanho de partícula do pó utilizado no processo deverá ser menor que o tamanho da esfera de moagem. Nos anos iniciais da descoberta do processo, a carga de pó consistia em pelo menos 15% em volume de um pó de metal dúctil deformável de forma compressível para atuar como um hospedeiro ou um ligante. No entanto, nos últimos anos, misturas de materiais totalmente frágeis foram moídas com sucesso, resultando na formação de ligas. Assim, o requisito de ter um pó de metal dúctil durante a moagem não é mais necessário. Por conseguinte, as misturas em pó dúcteis-dúcteis, dúcteis-frágeis e frágeis-frágeis podem ser moídas para produzir novas ligas. Misturas de partículas sólidas de pó e líquidos também foram moídas nos últimos tempos

2.6.2 O tamanho de partícula

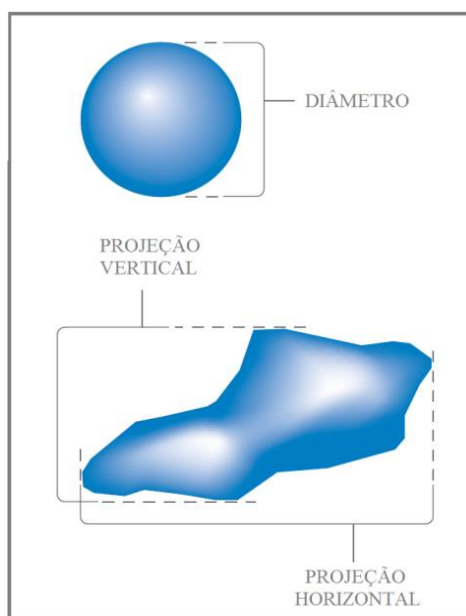
O tamanho de partícula influi em muitas propriedades de materiais particulados e é um valioso indicador de qualidade e desempenho. Uma partícula esférica pode ser descrita usando um único número de diâmetro porque cada dimensão é idêntica. Como visto na Figura 5, partículas não esféricas podem ser descritas usando várias medidas de comprimento e largura (projeções horizontais e verticais são mostradas aqui).

Essas descrições fornecem maior precisão, mas também maior complexidade. Assim, muitas técnicas fazem a suposição útil e conveniente de que cada partícula é uma esfera. O valor relatado é tipicamente um diâmetro esférico equivalente. Isto é essencialmente tomando o valor medido físico (ou seja, luz dispersa, taxa de sedimentação) e determinando o tamanho

da esfera que poderia produzir os dados. Embora esta abordagem seja simplista e não perfeitamente precisa, as formas de partículas geradas pela maioria dos processos industriais são tais que a suposição esférica não causa problemas sérios, (HORIBA, 2010).

Muitas técnicas fazem a suposição geral de que cada partícula é uma esfera e informa o valor de algum diâmetro equivalente. Microscopia ou análise automatizada de imagens são as únicas técnicas que podem descrever o tamanho das partículas usando valores múltiplos para partículas com maiores proporções, (HORIBA, 2010).

Figura 5 - Fator de forma



Fonte: Adaptado; Horiba, 2010.

2.6.3 Equipamento

Os equipamentos em escalas laboratoriais incluem o moinho agitador Spex, moinhos de bolas planetárias, moinhos vibratórios e moinhos especialmente projetados. Para quantidades maiores de pós, as moagens são tipicamente realizadas em moinhos do tipo Attritors ou moinhos de bolas grandes, (KOCH; WHITTENBERGER, 1996).

2.6.3.1 Moinho agitador Spex

O moinho agitador como o modelo Spex é constituído geralmente por um frasco contendo a amostra e as bolas de moagem, presas em uma braçadeira e movimentadas energeticamente para frente e para trás milhares de vezes por minuto. A Figura 6 ilustra este modelo.

Figura 6 - (a) Moinho Spex 8000. (b) Conjunto do jarro de carbeto de tungstênio consistindo de frasco, tampa, gaxeta e esferas.



(a)



(b)

Fonte: Adaptado de SURYANARAYANA, 2001.

Este tipo de moinho tem a capacidade de moagem entre 10 a 20 g do pó de cada vez, são mais comumente utilizados para investigações laboratoriais e para efeitos de rastreio de ligas (SURYANARAYANA, 2004).

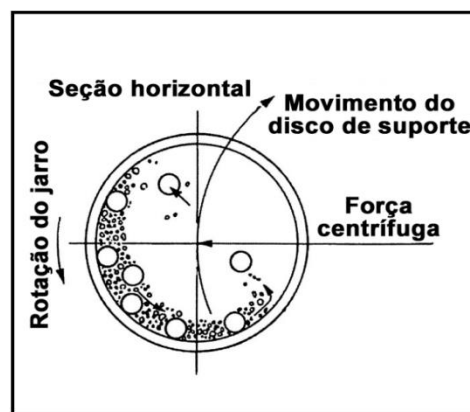
2.6.3.2 Moinho de bolas planetário

O moinho de bolas planetário (Figura 7) deve seu nome ao movimento planetário de seus jarros. Segundo Suryanarayana (2001), estes estão dispostos em um disco de suporte giratório e um mecanismo de acionamento especial que faz com que eles girem em torno de seus próprios eixos. Devido a estes movimentos as esferas produzem efeitos de fricção nas paredes do jarro juntamente com as forças de impacto promovem a moagem do material. As esferas presentes no processo atingem uma velocidade linear maior se comparado com o moinho Spex, porém a frequência de impacto é consideravelmente menor.

Figura 7 - (a) Moinho de bola planetário (Marca: Pulverisette, modelo: P-5). (b) Representação esquemática do movimento de esferas dentro do jarro.



(a)



(b)

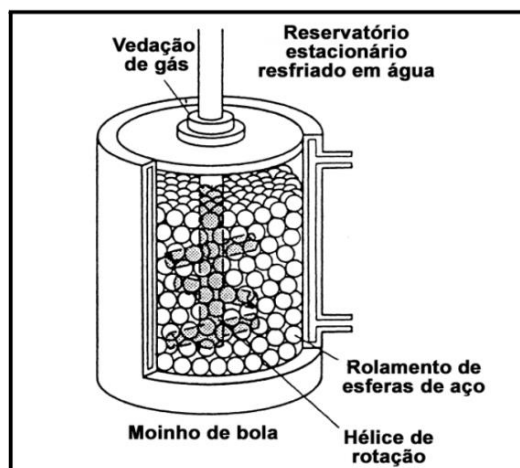
Fonte: Adaptado de SURYANARAYANA, 2001.

2.6.3.3 Moinho Attritor

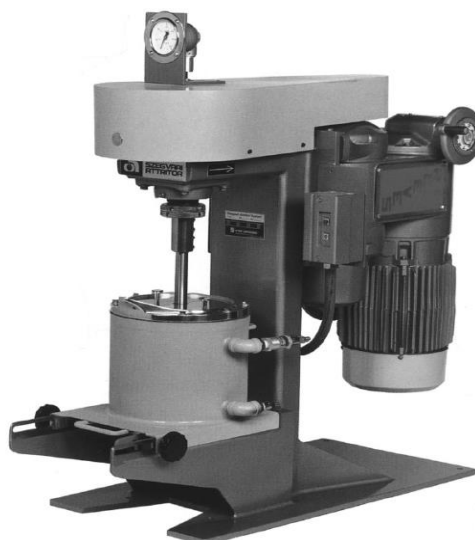
Um moinho Attritor é um moinho de bolas capaz de gerar energias mais altas. Composto por um tambor vertical possuindo em seu interior uma série de hastes servindo de impulsores dentro dele. Colocados progressivamente em ângulo reto entre si, os impulsores

energizam a carga da esfera, causando redução do tamanho do pó devido ao impacto entre as esferas, entre as esferas e a parede do contêiner, entre esferas, hastes e impulsos.

Figura 8 - (a) Moinho Attritor 1-S (b) Braços de rotação acoplados em uma haste do moinho



(a)



(b)

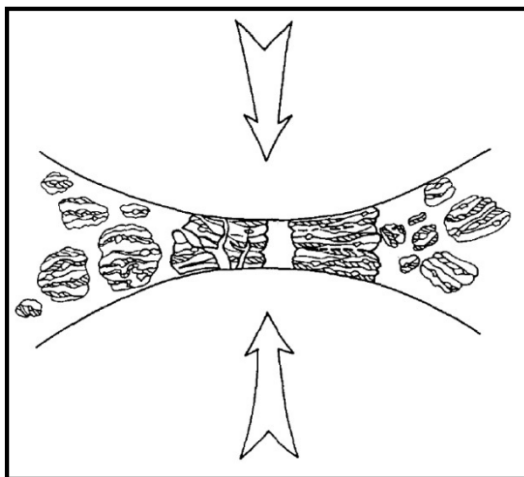
Fonte: Adaptado de SURYANARAYANA, 2001.

2.6.4 Fenomenologia

Segundo Kock (1996), para o processo de moagem de alta energia – MAE (High Energy Ball Milling) no geral, o evento central é a colisão esfera-pó-esfera. As partículas de pó ficam presas entre as esferas em colisão durante a moagem e sofrem processos de

deformação e / ou fratura que definem a estrutura final do pó. A Figura 9 ilustra o esquema do processo.

Figura 9 - Desenho esquemático da colisão esfera-pó-esfera.



Fonte: Adaptado de KOCH, C. C.; WHITTENBERGER, J. D.

2.6.5 Vantagens e desvantagens da MAE

Os métodos de processamento SM/MM são usados primeiramente para desenvolver superligas reforçadas por dispersão de óxido e agora estão sendo considerados como métodos para a produção de materiais com microestruturas e/ou estruturas únicas. De algum modo análogo ao processamento rápido de solidificação, a SM/MM oferece um método de não equilíbrio a um custo baixo em relação a algumas outras técnicas de fabricação (por exemplo, deposição por pulverização catódica). A produção de material pode ocorrer à temperatura ambiente, o que pode ter vantagens sobre a síntese à alta temperatura, em particular para a síntese de compostos intermetálicos.

Várias desvantagens são evidentes para SM/MM como um método de processamento. Embora seja mais barato que alguns processos, ainda é caro. Um problema importante que é frequentemente citado é a contaminação que pode surgir do meio de moagem e da atmosfera. Se aços ligados (alto teor de carbono ou aços inoxidáveis martensíticos são típicos) são usados como meios de moagem, a contaminação significativa de Fe pode ser um problema sério. A contaminação da reação com a atmosfera pode ser evitada ou minimizada por moagem em atmosferas inertes de alta pureza ou vácuo.

2.7 VARIÁVEIS DO PROCESSO DE MAE

Segundo Suryanarayana (2001) existem alguns parâmetros ou variáveis de processo que devem ser analisados na etapa de MAE, pois são os de maior relevância para o entendimento da microestrutura final do material e do tamanho de partículas.

Estes parâmetros são interdependentes, portanto o ideal é que ocorra a otimização destas variáveis, para que o resultado desejado seja obtido com o menor tempo de processo possível.

As variáveis são:

1. Tempo de moagem;
2. Velocidade de moagem;
3. Temperatura de moagem;
4. Atmosfera de moagem;
5. Relação massa/esfera;
6. Meio de moagem;
7. Tipo de moinho;
8. Tipo de jarro;
9. Capacidade do jarro;
10. Agente controlador de processo;

2.8 AGENTES CONTROLADORES DE PROCESSO

Os agentes controladores de processo são materiais utilizados no processo de MAE, com a finalidade de evitar a soldagem a frio entre as partículas dos pós-metálicos. Esta soldagem decorre do aumento da ductilidade do metal com o aumento de temperatura de moagem, ou ainda da alta taxa de deformação plástica envolvida no processo. Normalmente, os PCA's são compostos orgânicos, podendo ser sólidos, líquidos ou gasosos. São adsorvidos na superfície da partícula metálica e atuam como um lubrificante ou agente tenso-ativo, diminuindo a formação de aglomerados. A Tabela 5 ilustra alguns dos principais agentes de controle de processo utilizados (FRAZIER & KOCZAK, 1987).

Tabela 5 - Principais agentes controladores de processo (PCA)

Agentes Controladores de Processo (PCA)
Ácido Esteárico
Hexano
Metanol
Etanol

Fonte: Adaptado de Suryanarayana (2001).

Uma vasta gama de PCA's tem sido utilizada na prática a um nível de cerca de 1 - 5% em peso da carga total de pó. A maioria desses se decompõe durante a moagem, interage com o pó e forma compostos, e estes são incorporados na forma de inclusões e/ou dispersões nas partículas de pó durante a moagem.

É provável que hidrocarbonetos que contenham hidrogênio e carbono, carbono e oxigênio, introduzam carbono e/ou oxigênio nas partículas de pó, resultando na formação de carbonetos e óxidos que estarão uniformemente dispersos na matriz. Estes não são necessariamente prejudiciais ao sistema de liga, uma vez que podem contribuir para o fortalecimento da dispersão do material, resultando em maior resistência e maior dureza.

O hidrogênio escapa subsequentemente como um gás ou é absorvido pela rede metálica quando aquecido ou sinterizado. Embora o gás hidrogênio sirva principalmente como surfactante e não participe do processo de formação de ligas, alguns relatórios indicam que o hidrogênio atua como um catalisador para a formação de fases amorfas em ligas ricas em titânio. Também foi relatado que os PCA's afetam a formação da fase final, alterando os níveis de solubilidade sólida, e os níveis de contaminação.

A natureza e a quantidade de PCA's influenciam o tamanho final, formato e pureza das partículas de pó. A utilização de uma grande quantidade de PCA normalmente reduz o tamanho de partícula em 2 a 3 ordens de magnitude.

Deve-se perceber que não há PCA universal. A quantidade de PCA é dependente das:

- (a) características de soldagem a frio das partículas de pó
- (b) estabilidade química e térmica do PCA
- (c) quantidade do pó e meio de moagem utilizado.

O tamanho de partícula de pó tende a aumentar se a proporção de peso do PCA para o pó estiver abaixo de um valor crítico, enquanto acima desse valor o tamanho de partícula

tende a diminuir. É preciso decidir sobre um PCA observando as possíveis interações entre o metal e os componentes no PCA (SURYANARAYANA, 2001).

2.8.1 Energia de superfície e tempo de moagem

Os PCA's atuam como agentes de superfície ativa. O PCA adsorve na superfície das partículas de pó e minimiza a soldagem a frio entre as partículas, desse modo, inibe a aglomeração. Os agentes tensioactivos adsorvidos nas superfícies das partículas interferem com a soldagem a frio e diminuem a tensão superficial do material sólido. A energia necessária para o processo físico de redução de tamanho E é dado pela equação 1.

$$\text{Equação 1: } E = \gamma \cdot \Delta S$$

onde γ é a energia superficial específica e ΔS é o aumento da área de superfície, uma redução na energia superficial resulta no uso de tempos de moagem mais curtos e / ou geração de pós mais finos.

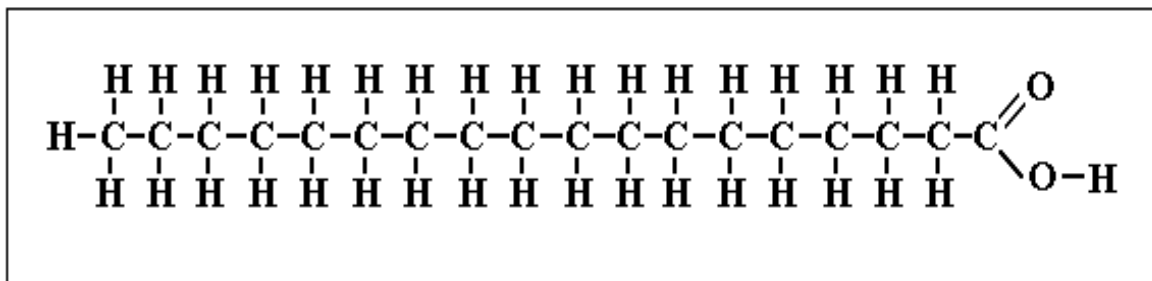
Niu (1991) observou que uma distribuição homogênea de tamanho de partícula poderia ser facilmente alcançada quando o PCA está no estado líquido (por exemplo, acetato de etila) do que quando está no estado sólido (por exemplo, ácido esteárico).

2.8.2 Ácido Esteárico - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

O uso de um PCA orgânico, como o ácido esteárico, pode alterar significativamente as reações de deslocamento que ocorrem durante o processamento térmico das partículas moídas. Segundo Kleiner et al. (2005), a quebra do ácido esteárico de cadeia longa $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, resulta na formação de moléculas de cadeia curta, ou radicais, a decomposição do PCA pode ser utilizada intencionalmente, por exemplo, para produzir ligas de alumínio reforçadas por dispersão, mas na maioria dos casos o PCA é considerado como uma fonte de contaminação e sua quantidade deve ser a mais baixa possível para alcançar uma alta pureza do final dos produtos. Devido às condições termomecânicas locais muito severas, no momento da colisão da esfera, o PCA se decompõe e pode reagir com o material para formar carbonetos e óxidos, que são uniformemente dispersos na matriz durante a moagem

adicional, o que facilita a fratura das partículas e consequentemente a redução de tamanho do pó processado.

Figura 10 - Ácido Esteárico – diagrama estrutural das moléculas orgânicas ou íons envolvidos



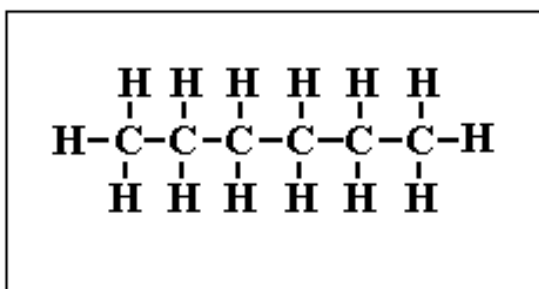
Fonte: Autor.

Para o Ácido Esteárico é necessário um tempo maior de moagem para que sua eficiência seja válida. Em estudos anteriores Kleiner et al. (2005), afirmam que somente com uma moagem prolongada finalmente se leva à completa decomposição do PCA e à incorporação dos produtos de decomposição no pó. Neste caso, a contaminação do pó é obviamente mais severa para um conteúdo mais alto de PCA, mas leva de 3 a 4 vezes mais tempo para atingir a decomposição completa quando 5% em peso ao invés de 2,5% em peso de ácido esteárico foram usados em seus experimentos.

2.8.3 Hexano - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

S. Srinivasan et al. (1992), utilizaram hexano como PCA para evitar a aglomeração de pós de titânio e alumínio durante MA. Esses autores descobriram que o carbono da decomposição do hexano (Figura 11) reagiu com o titânio elementar para formar uma dispersão fina de carbonetos.

Figura 11 - Hexano - Diagrama estrutural



Fonte: Autor.

Devido à composição química do aço inoxidável duplex descrita no item 2.5.1, espera-se que com os elementos de liga presentes, o carbono liberado do hexano dissociado forme carbeto e hidreto durante a MA.

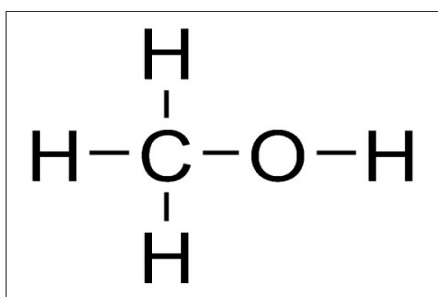
Como concluído em estudos anteriores com titânio e alumínio por Keskinen et al. (1995), há uma forte tendência para a formação de carbeto de titânio e hidreto de titânio, quando adiciona Hexano como agente controlador de processo, o autor também diz que o carbono livre dissociado forma fases dispersas como cristais muito pequenos ou que o carbono é absorvido em outro estágio.

A mesma analogia pode ser feita com outros metais, carbeto e hidreto servem como fragilizadores da estrutura quando os mesmos são incorporados à liga, o que facilita a quebra das partículas e conseqüentemente a redução de seus tamanhos (SRINIVASAN et al., 1992).

2.8.4 Metanol - CH₃OH

Como agente controlador de processo, o Metanol (Figura 12) também pode ser adicionado aos pós, a fim de manter o estado de equilíbrio entre os processos de soldagem e fraturamento.

Figura 12 - Estrutura plana do metanol



Fonte: Autor.

Segungo Lee; Kwun, (1996) em seus estudos com agentes controladores de processo verificou a influência do metanol no processo de moagem de ligas Ti-Al e concluiu que à medida que a energia transferida de bolas para as partículas aumenta, leva menos tempo para formar uma fase amorfa. Como a intensidade da energia entre bolas e a quantidade de PCA aumenta, o mecanismo de MA muda de difusão substitucional para penetração atômica em locais intersticiais. A energia de ativação para cristalização se torna maior como o número de átomos de impureza, especialmente átomos de oxigênio, em aumentos na quantidade de PCA.

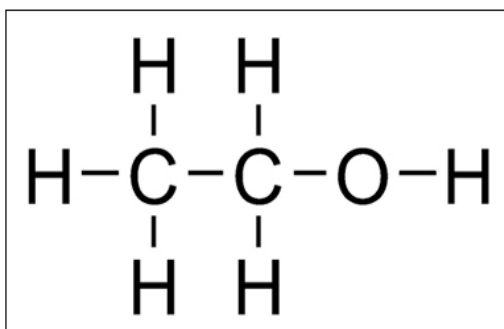
O mesmo acontece para ligas de alumínio no geral, à medida que a concentração de metanol aumenta, a redução no parâmetro de rede diminui (SHAW et al., 2003).

Ao correlacionar os estudos apresentados, podemos indicar que a eficiência do metanol como agente controlador de processo se dá basicamente pelo aumento do número de átomos de impureza nas ligas, a quebra de suas moléculas libera átomos dos quais são introduzidos seja por força mecânica e/ou temperatura nas microestruturas dos materiais processados fragilizando-os, assim sendo, existe a possibilidade de maiores quebras e reduções nos tamanhos iniciais das partículas.

2.8.5 Etanol - C₂H₅OH

Etanol (Figura 13) foi utilizado como agente de controle do processo em quantidades variadas de 0, 1, 2 e 5% em peso para avaliar o seu efeito na formação de NbC e as consequentes propriedades do compósito Cu-NbC (LONG et al., 2010).

Figura 13 - A estrutura química do etanol.



Fonte: Autor.

Etanol como todo agente controlador de processo, é utilizado com o propósito de prevenir a excessiva soldagem a frio durante o processo de moagem de alta energia, Long et al (2010), também concluiu que partículas finas de pó Cu-Nb-C moídas, são obtidas quando são misturadas com uma quantidade crescente de etanol. O melhor das partículas de pó de Cu-Nb-C moído foi obtido em amostras com 5% em peso de etanol como agente controlador de processo.

3 MATERIAIS

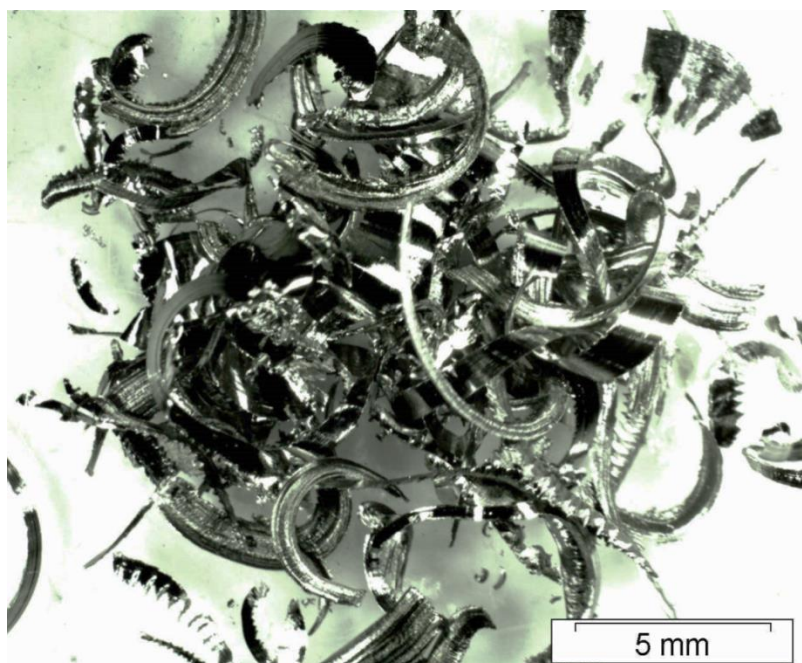
3.1 MATERIAIS

Neste trabalho utilizaram-se cavacos de uma chapa do aço inoxidável duplex UNS S31803, conhecido também pelo nome comercial de SAF 2205, mostrado pela Figura 14 e possuindo as suas propriedades e características descritas no item 2.5.1 da revisão bibliográfica. Os cavacos foram retirados sem lubrificantes para usinagem, garantindo assim a não contaminação de todo o processo, Figura 14 e 15. Sua composição química também pode ser encontrada no item 2.5.1 (Tabela 2).

Para o processo de moagem com exceção das amostras 1, 9 e 15, foram utilizados agentes controladores de processo (PCA) em concentrações de 1% e 3% em peso, os PCA's utilizados foram; Ácido Esteárico - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, Hexano - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ e Metanol - CH_3OH . Os parâmetros de cada uma das três moagens foram os mesmos, sendo eles: Relação massa bola: 1:20, Concentração de PCA: com variações entre 1% e 3% em peso, Velocidade de rotação: 350 RPM, Tempos de moagem: 30, 40 e 50 horas para cada uma das amostras.

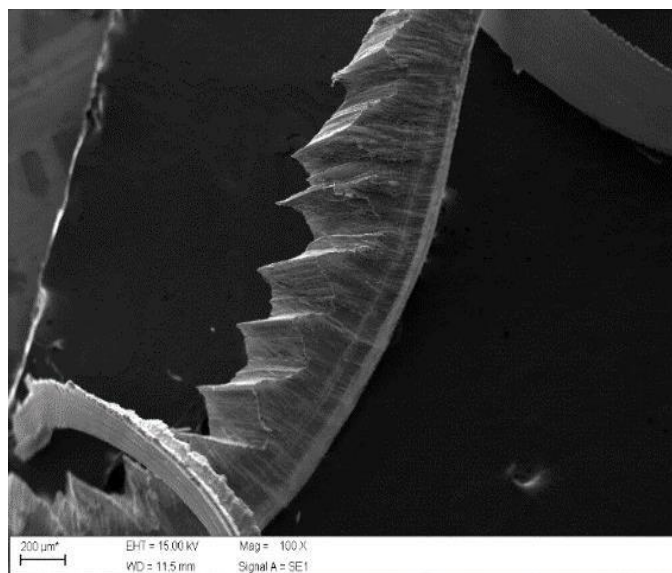
Para moagens com PCA's líquidos, respeitou-se conclusões de estudos anteriores onde foi estabelecido que a fim de compensações devido à evaporação rápida, 1 grama de PCA foi adicionada a cada abertura do jarro para a retirada de amostras (KESKINEN et al., 1995).

Figura 14 - Aço inoxidável duplex UNS S31803 na forma de cavacos de usinagem.



Fonte: Autor.

Figura 15 - Cavaco de usinagem - MEV

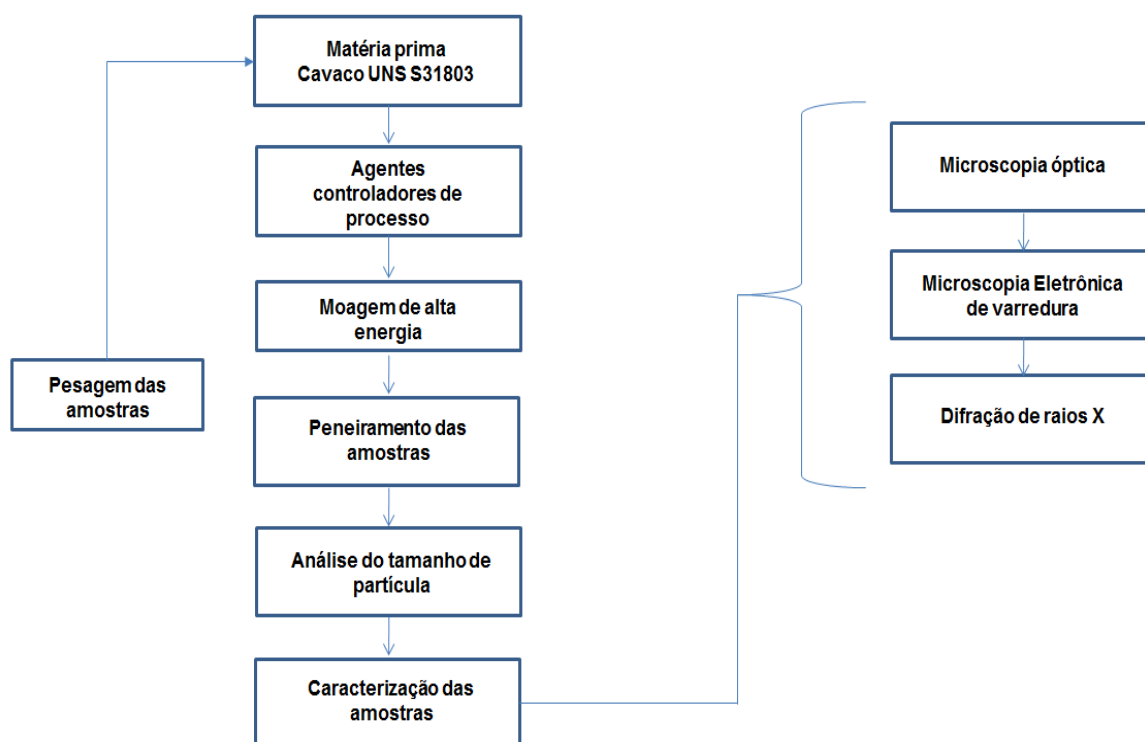


Fonte: Autor.

4 MÉTODOS

Os procedimentos realizados estão apresentados resumidamente pela Figura 16 no fluxograma abaixo.

Figura 16 - Fluxograma dos procedimentos realizados.



Fonte: Autor.

4.1.1 Pesagem das amostras

Os cavacos e materiais resultantes da moagem foram pesados por uma balança de precisão localizada na universidade federal de Itajubá no laboratório de metalurgia do pó, marca SHIMADZU, modelo AUY 220, Figura 17.

Figura 17 - Balança de precisão.



Fonte: Autor.

4.1.2 Moagem de alta energia

Os cavacos foram moídos pelo processo de moagem de alta energia utilizando um moinho da marca NOAH, modelo NQM-2, Figura 18 localizado no laboratório de metalurgia do pó da Universidade Federal de Itajubá. O processo de moagem foi dividido entre 30, 40 e 50 horas, das quais para cada parada foram retiradas amostras para futuras análises.

Figura 18 - Moinho de alta energia.



Fonte: Autor.

4.1.3 Peneiramento das amostras

O ensaio de peneiramento ou peneiração foi utilizado como parte da análise granulométrica das partículas e é considerado um ensaio de caracterização. O peneiramento é utilizado principalmente para a determinação das frações mais grossas das amostras como os cavacos residuais. O equipamento utilizado para o processo foi um agitador de peneiras BERTEL, modelo Eletromagnético, Figura 19 localizado no laboratório de metalurgia do pó da Universidade Federal de Itajubá.

Figura 19 - Peneira vibratória



Fonte: Autor.

4.1.4 Análise de Tamanho de Partícula (Sedigrafia)

O equipamento utilizado para as análises de distribuição de tamanho de partículas foi da marca MICROTAC, modelo S3500, para as análises via úmida, Figura 20, localizado no laboratório de metalurgia do pó da Universidade Federal de Itajubá.

Figura 20 - Analisador de tamanho de partículas.



Fonte: Autor.

4.1.5 Microscopia óptica

Para microscopia óptica, utilizou-se do equipamento presente no laboratório de metalurgia do pó da Universidade Federal de Itajubá, modelo BX41M-LED, Marca OLYMPUS, Figura 21.

Figura 21 - Microscópio Óptico.

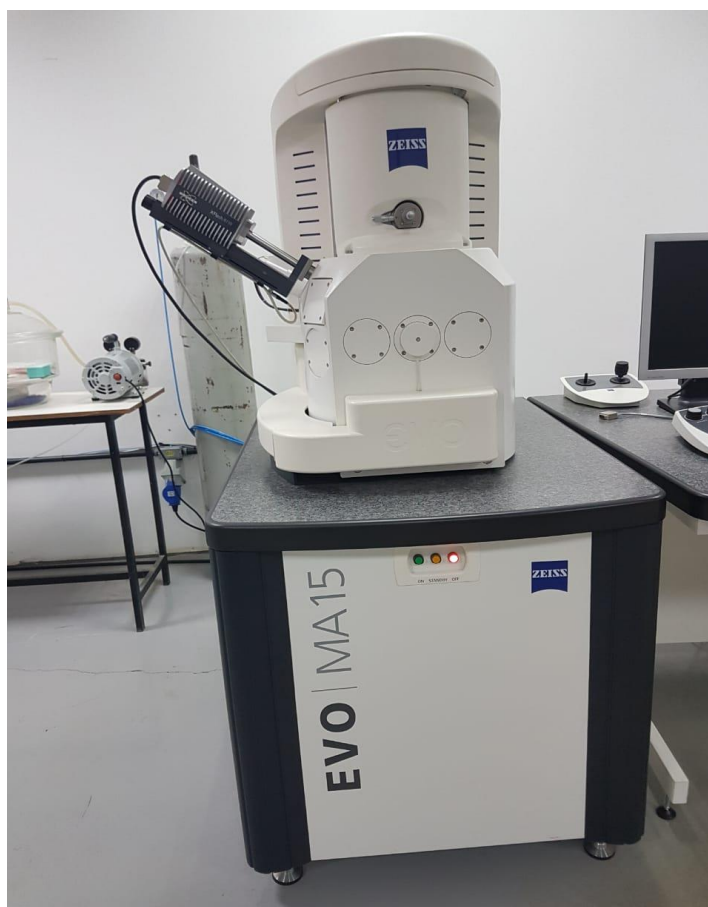


Fonte: Autor.

4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para verificação da morfologia final de algumas amostras, a microscopia eletrônica de varredura foi realizada na Universidade Federal de Itajubá, com equipamento de modelo EVO MA15 Marca ZEISS, Figura 22.

Figura 22 - Microscópio Eletrônico de varredura.



Fonte: Autor.

4.1.7 Difração de Raios X

Para essa etapa, as amostras foram analisadas por um difratômetro de raios x localizado na Escola de Engenharia de Lorena. Equipamento marca PANALYTICAL Modelo multipropósito Empryrean, tubo de cobre, tensão 40kV, Corrente 30mA, Faixa de ensaio de 20-90 graus, passo 0.02, tempo de coleta 50s, Figura 23.

Figura 23 – Difratômetro de raios X.



Fonte: Autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DO TAMANHO DE PARTÍCULA (SEDIGRAFIA)

O ensaio de análise de tamanho de partículas foi realizado com a finalidade de determinar a distribuição granulométrica dos pós, sendo assim, adquirir a certeza de indicar qual o melhor tempo de moagem para cada PCA específico e para apontar dentre todas as opções, qual o melhor PCA a ser utilizado na moagem de alta energia de cavacos do aço inoxidável duplex estudado.

Foram utilizadas nomenclaturas para a identificação das amostras. A Tabela 6 apresenta as nomenclaturas utilizadas na identificação de cada moagem realizada com os cavacos do aço inoxidável duplex UNS S31803 com adição de 3% em peso de carbetto de vanádio, com seus respectivos agentes controladores de processo para os seguintes tempos de moagem: 30, 40 e 50 horas.

Tabela 6 - Identificação das amostras

Aço UNS S31803 + 3% em peso Carbetto de vanadio	30 horas	40 horas	50 horas
Puro	Amostra 1	Amostra 8	Amostra 15
1% em peso Ácido Esteárico - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Amostra 2	Amostra 9	Amostra 16
1% em peso Metanol - CH_3OH	Amostra 3	Amostra 10	Amostra 17
1% em peso Hexano - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	Amostra 4	Amostra 11	Amostra 18
3% em peso Ácido Esteárico - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Amostra 5	Amostra 12	Amostra 19
3% em peso Metanol - CH_3OH	Amostra 6	Amostra 13	Amostra 20
3% em peso Hexano - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	Amostra 7	Amostra 14	Amostra 21

Fonte: Autor.

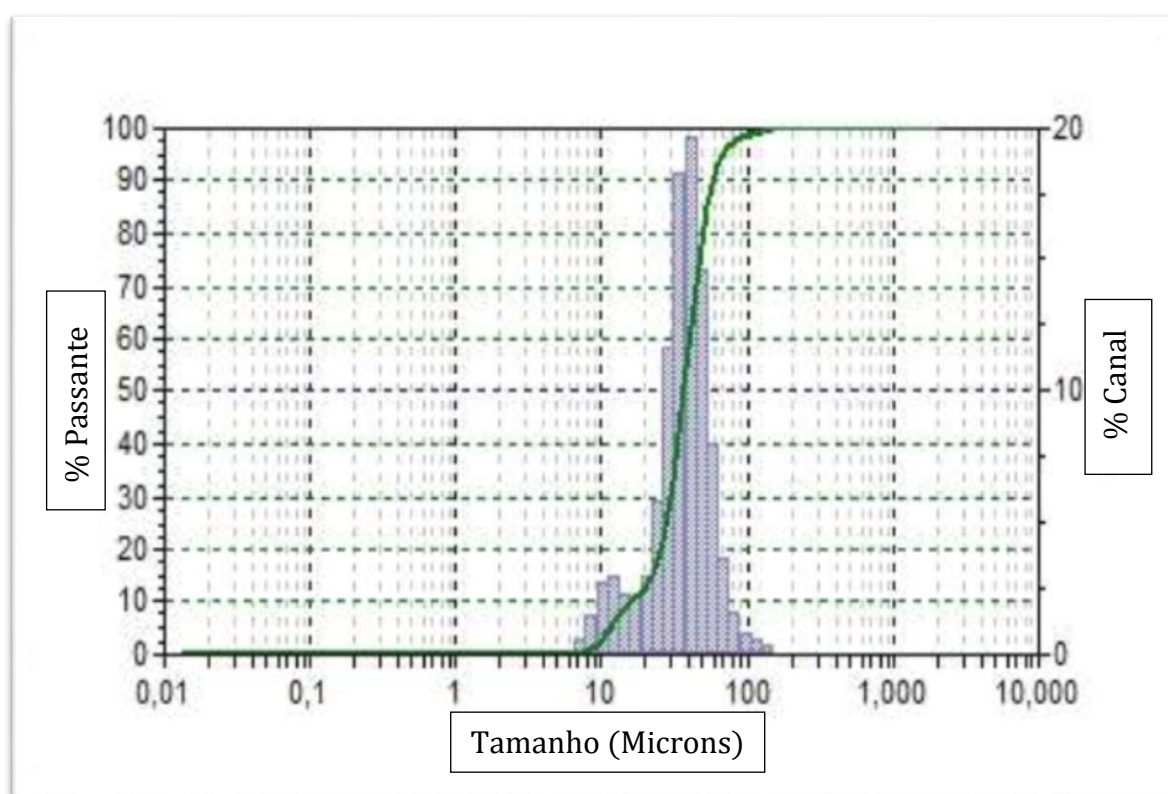
5.1.1 Análises - Puro, sem adição PCA.

5.1.1.1 Amostra 1 – 30 horas, sem adição de PCA.

Para a Amostra 1 (Puro 30h), pode-se verificar na Figura 24 que a curva gaussiana encontra-se bem distribuída, onde 92,40% do volume das partículas apresentam um tamanho médio de 37,98 μm .

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 7,78 μm e o maior tamanho foi de 148,00 μm .

Figura 24 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 1 (Puro 30h).



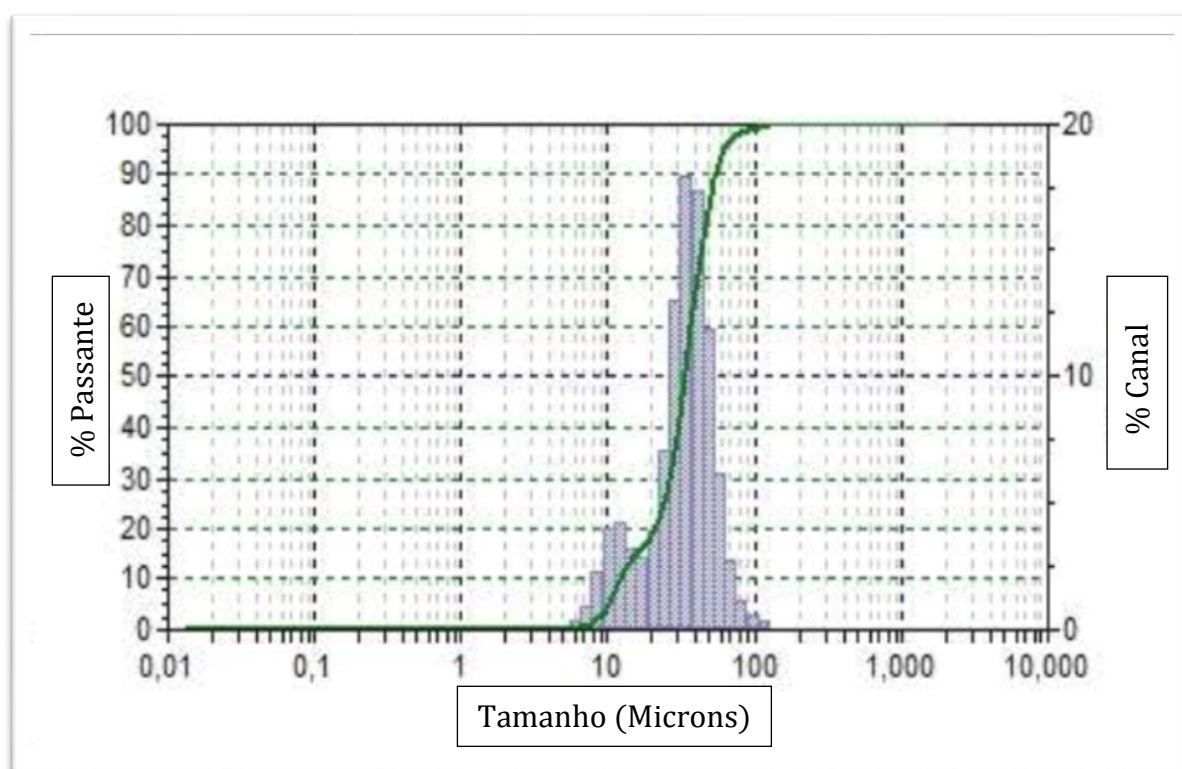
Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

5.1.1.2 Amostra 8 – 40 horas, sem adição de PCA.

A Figura 25, resultado da análise da amostra 8 (Puro 40h), apresenta uma curva gaussiana bem distribuída, onde 85,00% do volume das partículas apresentam um tamanho médio de 36,22 μm .

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 6,54 μm e o maior tamanho foi de 124,40 μm . Houve uma redução de aproximadamente 16% do tamanho das partículas se comparadas à moagem anterior.

Figura 25 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 8 (Puro 40h).



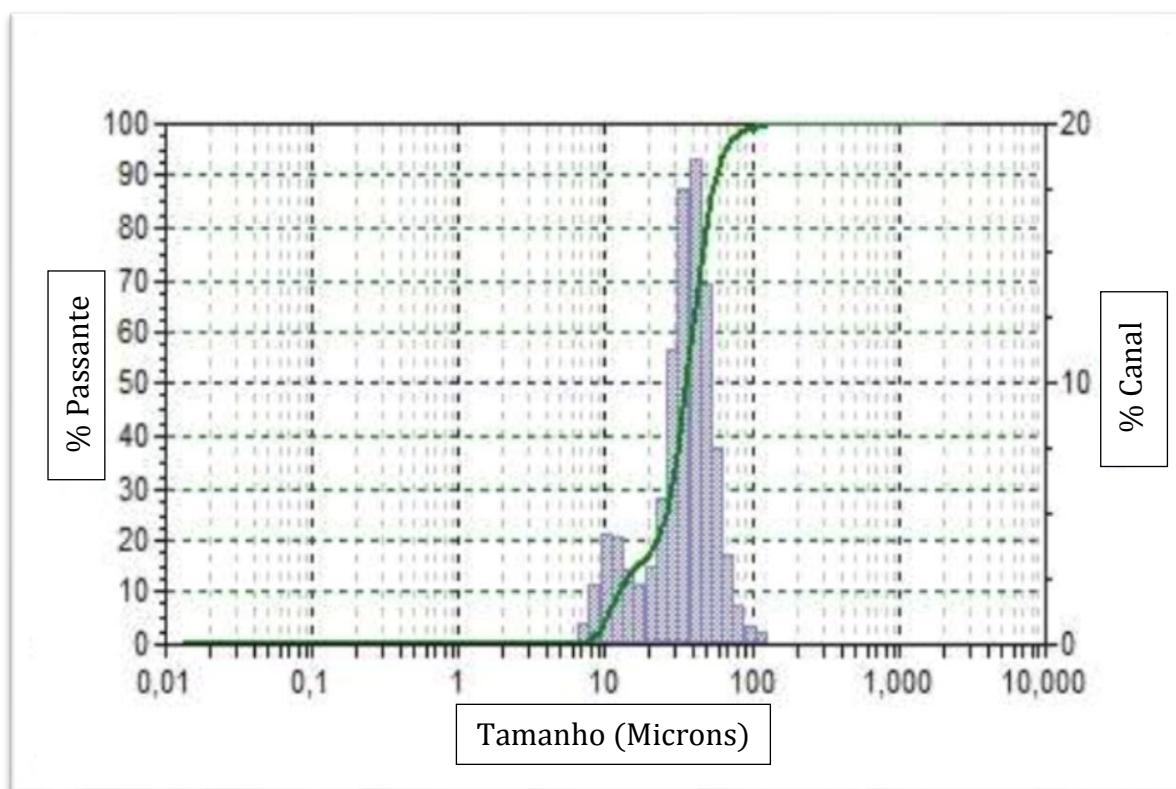
Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

5.1.1.3 Amostra 15 – 50 horas, sem adição de PCA.

Figura 26 obtida para Amostra 15 (Puro 50h), mostra uma curva com boa distribuição, com dois valores médios de granulometria, 85,70% do volume das partículas mostrou tamanho médio de 38,08 μm e 14,3% do volume apresentou tamanho médio de 10,92 μm .

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 7,78 μm , e o maior tamanho de partícula foi de 124,40 μm . A resposta para o aumento no valor de menor tamanho de partícula se da pelo fato de aglomerações e soldagem por impacto das partículas do material.

Figura 26 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 15 (Puro 50h)



Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

A fim de comparações e indicação da melhor condição, a Tabela 7 apresenta os valores obtidos pelas moagens na condição puro (sem adição de PCA).

Tabela 7 - Tamanho de partícula das amostras na condição puro

Tamanho de partícula (μm)			
Tamanho (μm)	Amostra 1	Amostra 8	Amostra 15
Maior	148,00	124,40	124,4
Médio	37,98	36,22	38,08
Menor	7,78	6,54	7,78

Fonte: Autor.

Os resultados apresentados pela segunda moagem do material puro (Amostra 8), mostram que mesmo com a adição de mais 10 horas de moagem os novos valores não apresentaram variações significativas das quais compensariam esse tempo adicional para o processo. Após ser feita a terceira moagem (Amostra 15), pode-se afirmar que em 30 horas (Amostra 1) possuímos o valor máximo de moagem do material puro com a adição de carbetos, mantendo-se constante até o tempo de 50h.

5.1.2 Análises - 1% em peso Ácido Esteárico - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

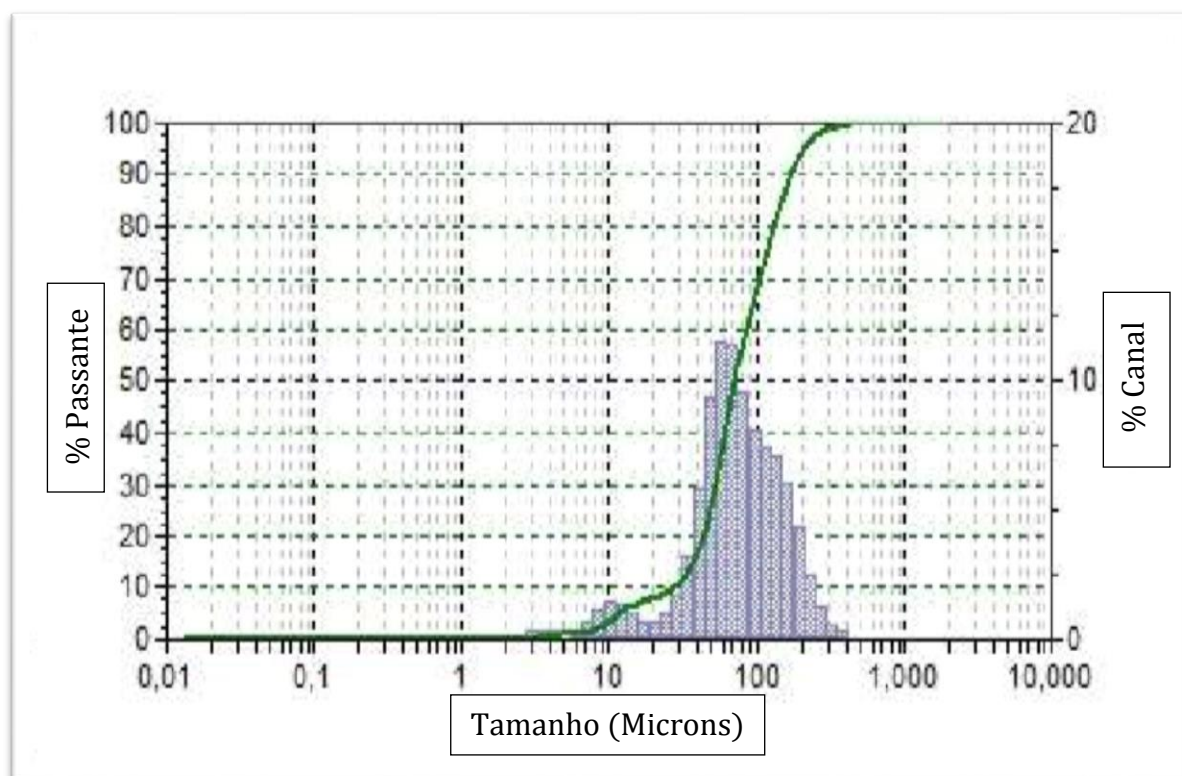
5.1.2.1 Amostra 2–30 horas, 1% em peso Ácido Esteárico.

Os resultados da análise para a Amostra 2 podem ser verificados na Figura 27. A adição de ácido esteárico como agente controlador de processo, impede a moagem inicial dos cavacos (SURYANARAYANA, 2001), e também como já previsto no item 2.8 da revisão bibliográfica.

Percebe-se que com 30 horas de moagem o tamanho médio da partícula está 2x maior. A curva gaussiana encontra-se bem distribuída, onde 92,90% do volume das partículas apresentam um tamanho médio de 75,16 μm .

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 3,27 μm e o maior tamanho foi de 418,60 μm .

Figura 27 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 2 (30h).



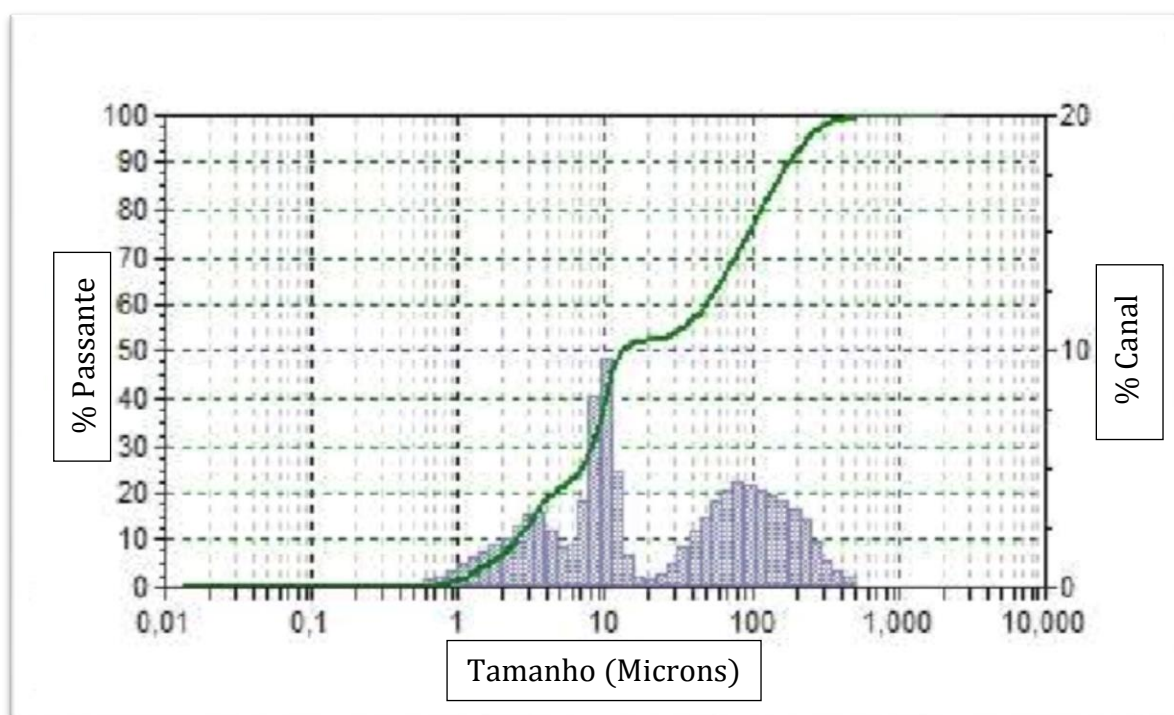
Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

5.1.2.2 Amostra 9 – 40 horas, 1% em peso Ácido Esteárico.

A Figura 28, resultado da análise da amostra 9 (40h), apresenta uma curva com distribuição trimodal, 48,10% do volume das partículas mostrou tamanho médio de 96,34 μm , 31,30% do volume apresentou tamanho médio de 9,30 μm e 20,60% do volume exibiu um tamanho médio de 2,49 μm .

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 0,687 μm e o maior tamanho foi de 497,80 μm . Houve uma redução de aproximadamente 79% para o valor médio de menor tamanho de partícula encontrado se comparado à moagem anterior.

Figura 28 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 9 (40h).



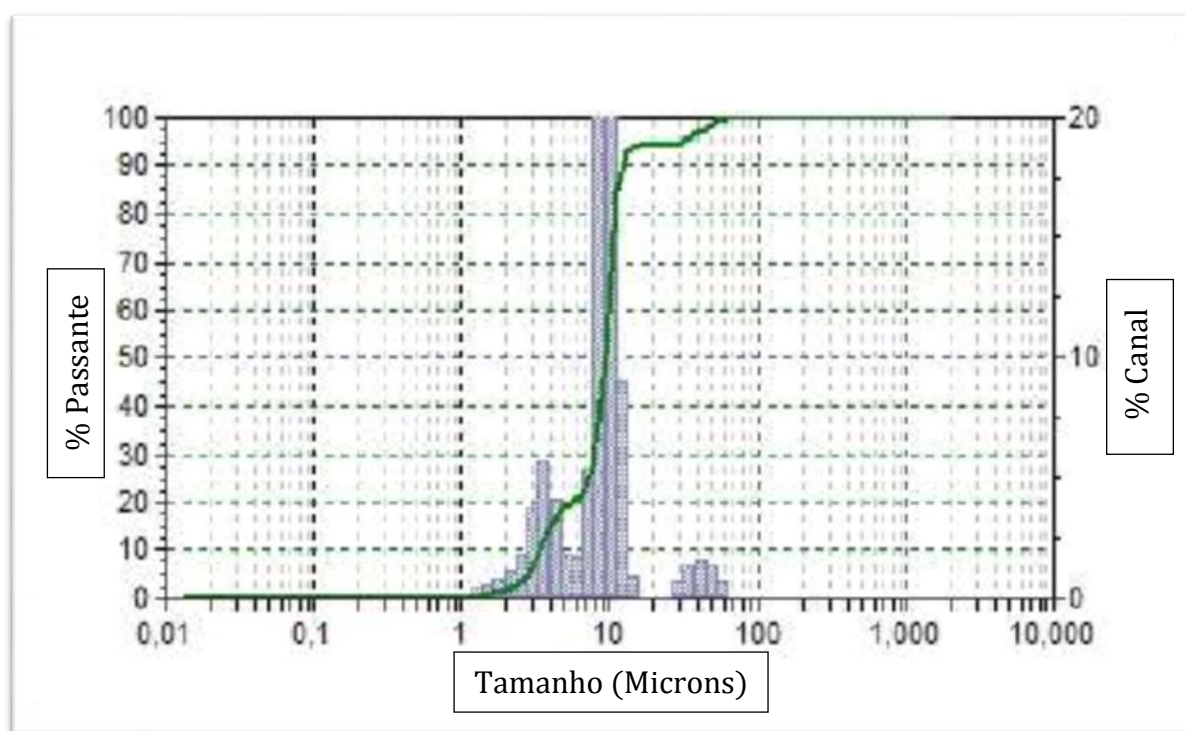
Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

5.1.2.3 Amostra 16 – 50 horas, 1% em peso Ácido Esteárico.

A curva revelada na Figura 29, para a Amostra 16, tem caráter trimodal com resultados convincentes de que a adição de PCAs favorece a moagem de alta energia, pois 75,80% do volume das partículas mostrou tamanho médio de 9,51 μm , 18,40% do volume apresentou tamanho médio de 3,34 μm e somente 5,80% do volume exibiu um tamanho médio de 40,10 μm .

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 1,635 μm e o maior tamanho foi de 62,22 μm . A apresentação de um gráfico como este significa o reinício do ciclo de moagem.

Figura 29 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 16 (50h).



Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

Com o propósito de comparações e indicação da melhor condição, a tabela 8 apresenta os valores obtidos pelas moagens na condição puro.

Tabela 8 - Tamanho de partícula das amostras – 1% em peso Ácido Esteárico

Tamanho (μm)	Tamanho de partícula (μm)		
	Amostra 2	Amostra 9	Amostra 16
Maior	418,60	497,80	62,22
Médio	75,16	96,34	9,51
Menor	3,27	0,687	1,635

Fonte: Autor.

Através dos dados da tabela e das figuras exibidas acima, pode ser afirmado que somente no tempo de 40 horas, Amostra 9, iniciou-se a moagem efetiva dos cavacos. Verifica-se também que houve uma diminuição significativa do tamanho das partículas, chegando a valores menores que 1 micron.

Os dados apresentados na tabela para a amostra 16 apontam que este foi o melhor e mais efetivo processo de moagem com a utilização de 1% em peso de ácido esteárico.

Pode-se afirmar que o tempo de moagem é muito importante quando existe a presença de agentes controladores de processo, sua ação lubrificante/surfactante faz com que o processo de moagem necessite de um tempo adicional para o início das moagens, o que somente ocorrer-se-á após a ação repetitiva de impacto e fragilização dos cavacos em seus formatos iniciais.

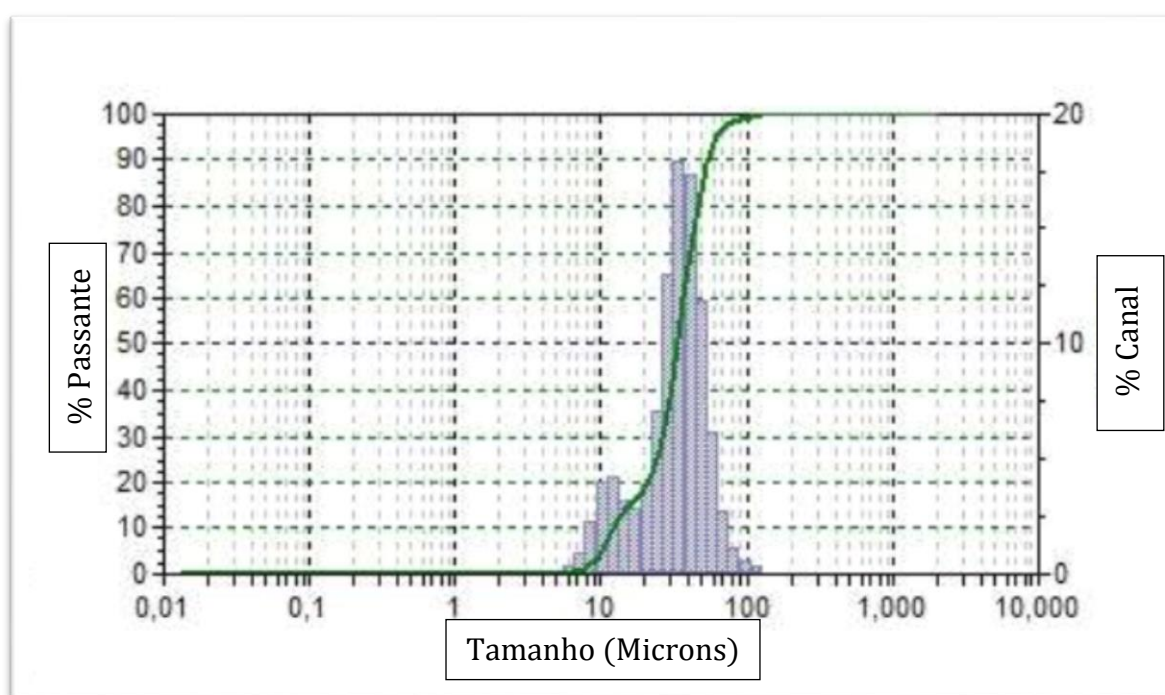
5.1.3 Análises - 1% em peso Metanol - CH₃OH

5.1.3.1 Amostra 3 – 30 horas, 1% em peso Metanol

Para a Amostra 3 (30h), verifica-se na Figura 30 uma curva gaussiana bem distribuída, indicando que 84,8 0% do volume das partículas apresentam um tamanho médio de 37,98 µm.

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 7,78 µm e o maior tamanho foi de 148,00 µm.

Figura 30 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 3 (30h).



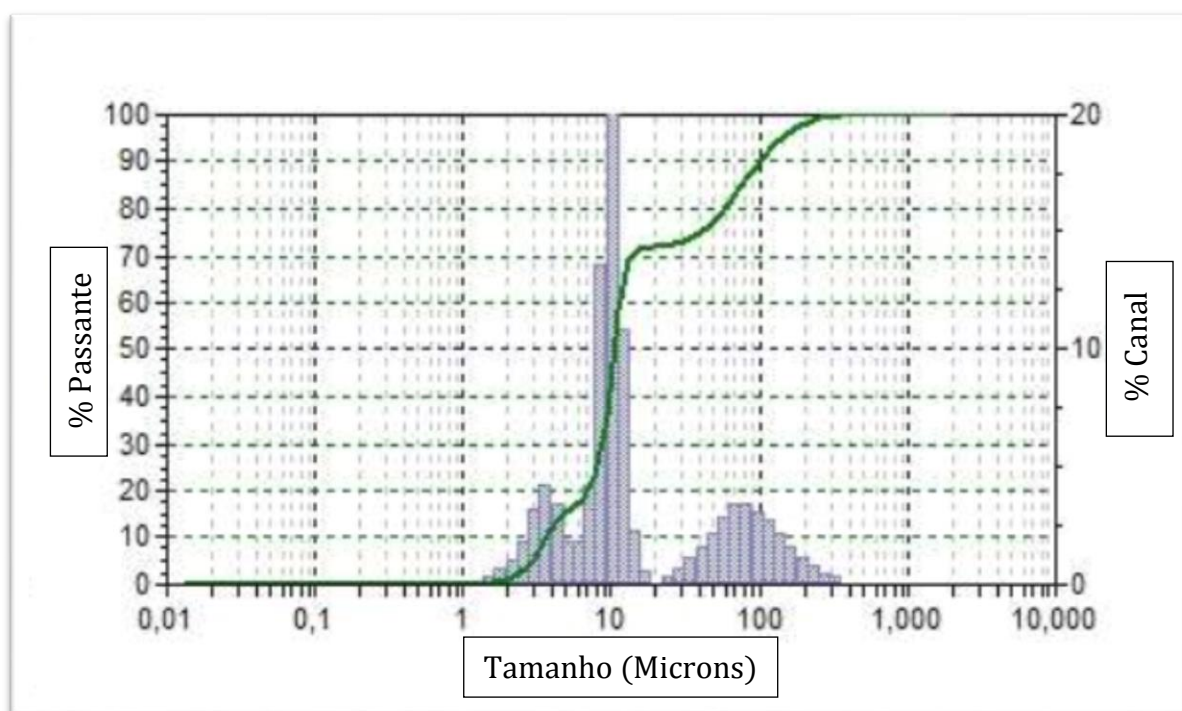
Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

5.1.3.2 Amostra 10 – 40 horas, 1% em peso Metanol.

A Figura 31, resultado da análise da amostra 10 (40h), apresenta uma curva trimodal, 57,30% do volume das partículas mostrou um tamanho médio de 9,79 μm , 28,00% do volume das partículas exibiram tamanho médio de 80,64 μm e 14,7% do volume das partículas revelaram um tamanho de 3,31 μm .

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 1,635 μm e o maior tamanho foi de 352,00 μm . Houve uma redução de aproximadamente 79% para o valor médio do menor tamanho de partícula encontrado, se comparado à moagem anterior.

Figura 31 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 10 (40h).



Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

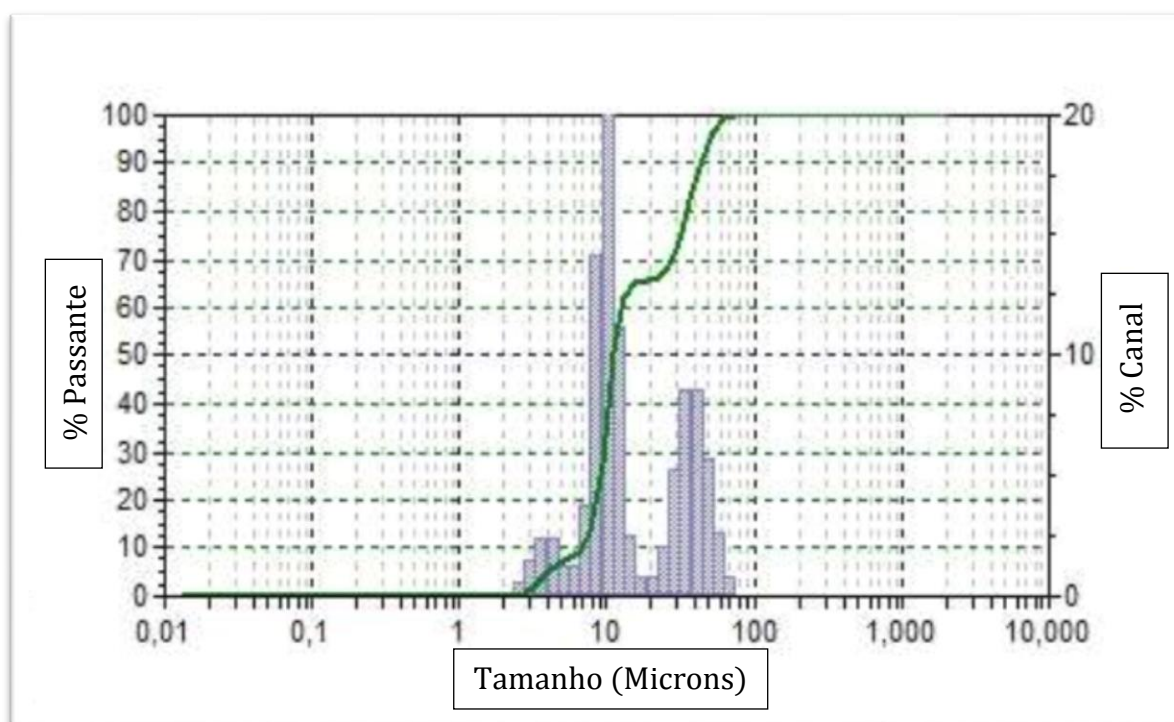
5.1.3.3 Amostra 17 – 50 horas, 1% em peso Metanol.

A Figura 32 obtida para Amostra 17 (50h), também mostra uma curva com distribuição trimodal, porém, com valores mais interessantes devido a um maior tempo de moagem.

É visto que 58,00% do volume das partículas apresentam um tamanho médio de 9,85 μm , 35,10% do volume das partículas exibiram tamanho médio de 37,05 μm e 6,9% do volume das partículas revelam um tamanho de 3,63 μm .

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 2,75 μm , e o maior tamanho de partícula foi de 73,99 μm .

Figura 32 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 17 (50h).



Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

Com o intuito comparativo e para a indicação da melhor condição, a Tabela 9 apresenta os valores obtidos pelas moagens com 1% em peso de metanol como agente controlador de processo.

Tabela 9 - Tamanho de partícula das amostras - 1% em peso Metanol - CH₃OH

Tamanho de partícula (µm)			
Tamanho (µm)	Amostra 3	Amostra 10	Amostra 17
Maior	148,00	352,00	73,99
Médio	37,98	9,79	9,85
Menor	7,78	1,635	2,75

Fonte: Autor.

A amostra 17 (50h) se apresentou como sendo a melhor opção de tempo para a moagem do material com a adição de 1% em peso de Metanol, mesmo com a mínima diferença nas maiores concentrações de tamanho médio, as outras concentrações de volumes indicaram alterações relevantes nos tamanhos das partículas, o que também pode ser visto nas Figuras 30, 31 e 32.

Segundo a equação 1 descrita no item 2.8.1, o agente controlador de processo no estado líquido favorece o processo de moagem. Porém, como todo agente controlador de processo, sua ação lubrificante impede a moagem nas horas iniciais. Sendo assim, mais uma vez fica claro que o tempo é um fator importante para o processo de moagem quando há a utilização de PCA's.

Com facilidade aponta-se a Amostra 17 (50h) como melhor opção para a moagem com a utilização de 1% em peso de Metanol.

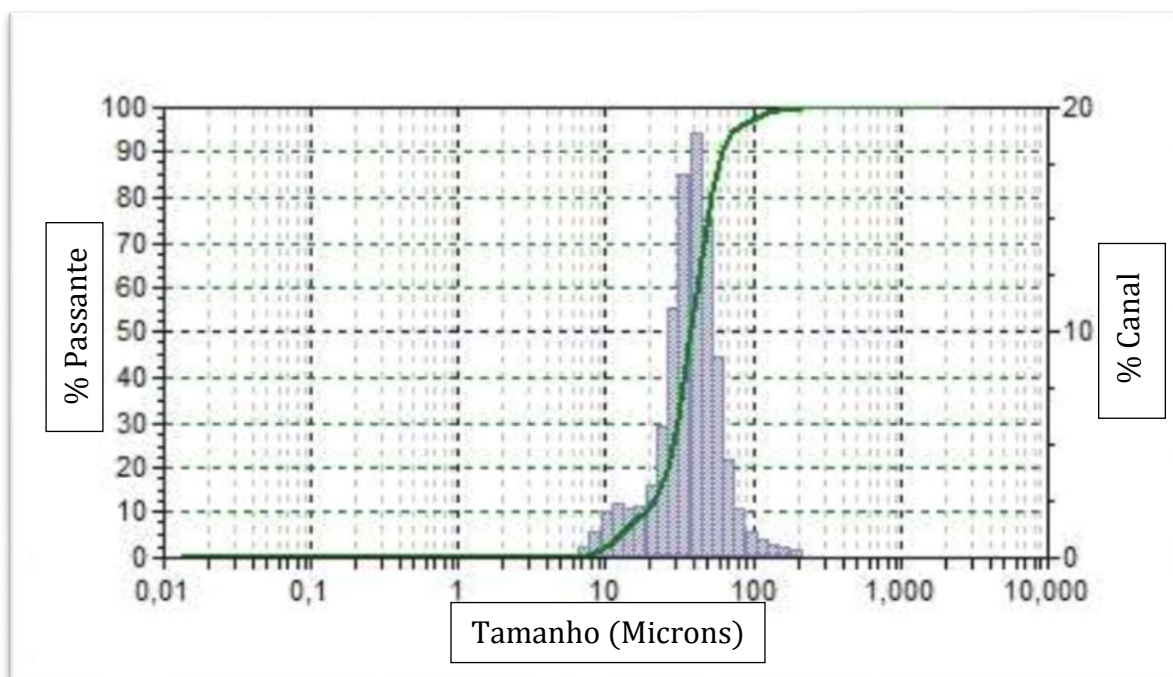
5.1.4 Análises -1% em peso Hexano - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

5.1.4.1 Amostra 4 – 30 horas, 1% em peso Hexano

Por meio da Figura 33 pode-se verificar que a curva gaussiana encontra-se bem distribuída, onde 89% do volume das partículas apresentam um tamanho médio de 37,89 μm .

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 7,78 μm e o maior tamanho foi de 209,30 μm .

Figura 33 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 4 (30h).



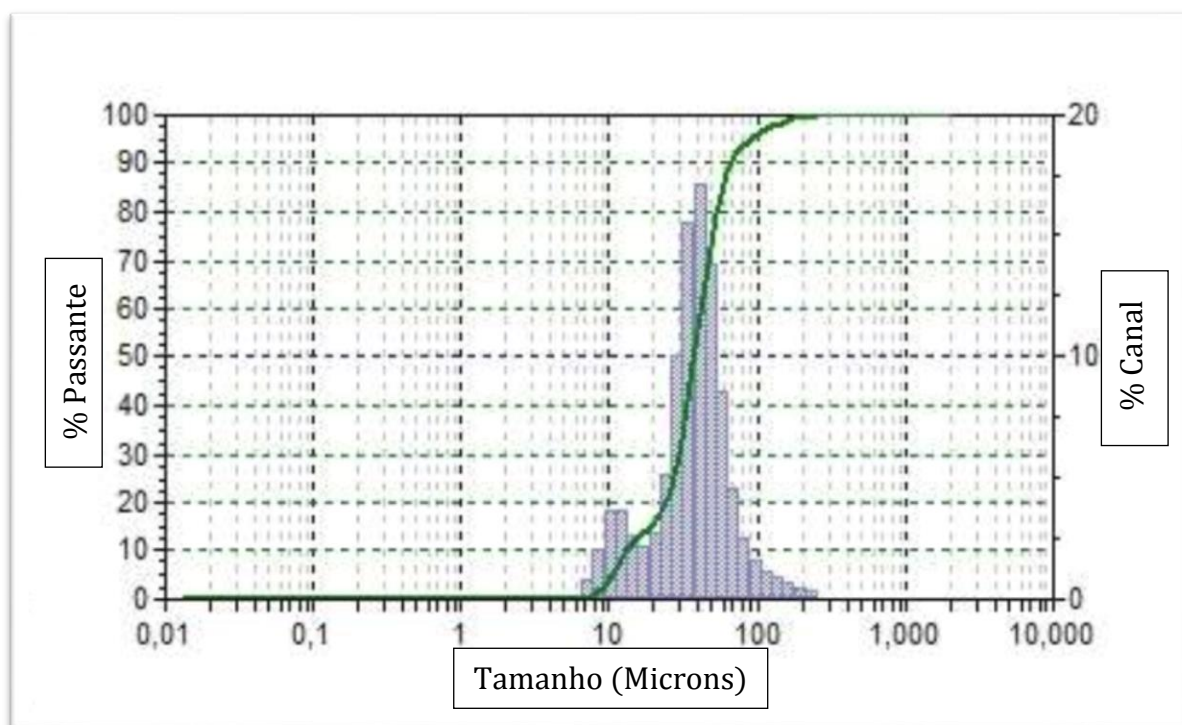
Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

5.1.4.2 Amostra 11 – 40 horas, 1% em peso Hexano

Com a análise da Amostra 11(40h), foi obtido A Figura 34 que apresenta uma curva gaussiana bem distribuída, onde 87,30% do volume das partículas apresentam um tamanho médio de 40,07 μm .

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 7,78 μm e o maior tamanho foi de 248,9 μm . Sem redução significativa se comparado à moagem anterior, 30 horas.

Figura 34 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 11 (40h).



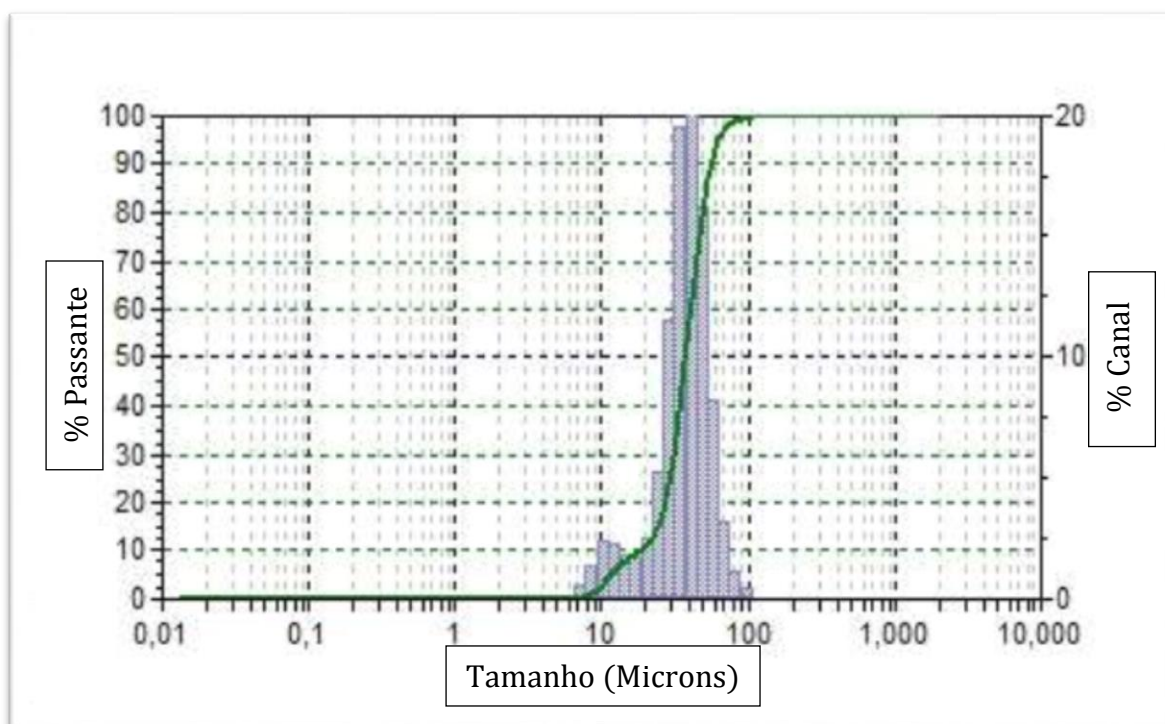
Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

5.1.4.3 Amostra 18 – 50 horas, 1% em peso Hexano

A Figura 35 obtida para Amostra 18 (50h) apresenta uma curva com boa distribuição, com dois valores médios de granulometria, 93,30% do volume das partículas mostrou tamanho médio de 38,30 μm e 6,7% do volume apresentou tamanho médio de 10,28 μm .

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 7,78 μm , e o maior tamanho de partícula foi de 104,6 μm .

Figura 35 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 18 (50h)



Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

Com finalidade comparativa e para a indicação da melhor condição de moagem, a Tabela 10 apresenta os valores obtidos pelas moagens com 1% em peso de Hexano como agente controlador de processo.

Tabela 10 - Tamanho de partícula das amostras – 1% em peso Hexano

Tamanho de partícula (µm)			
Tamanho (µm)	Amostra 4	Amostra 11	Amostra 18
Maior	209,30	248,90	104,60
Médio	37,89	40,07	38,30
Menor	7,78	7,78	7,78

Fonte: Autor.

Dentre os tempos de moagem propostos, 30, 40 e 50h, a Amostra 4 (30h) apresentou os melhores resultados de acordo com a Tabela 10. Fica claro que somente após 50 horas é iniciada uma pequena moagem do material. O agente controlador de processo é o responsável por este atraso na moagem, porém aqui o tempo não se apresentou como fator importante.

5.1.5 Análises - 3% em peso Ácido Esteárico - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

Com o propósito de verificar a veracidade da afirmação imposta pela equação 1, como um estudo extra, foram feitas moagens prévias até o tempo de 100 horas, possibilitando a conclusão de que a adição de 3% em peso de Ácido Esteárico como agente controlador de processo, utilizando-se dos mesmos parâmetros interdependentes descritos no item 2.7, somente é eficaz para tempos de moagens superiores a 70 horas. Então por este motivo nos tempos de 30, 40 e 50h não houve obtenção significativa de pó o que exclui as amostras 5, 12 e 19 das possíveis discussões.

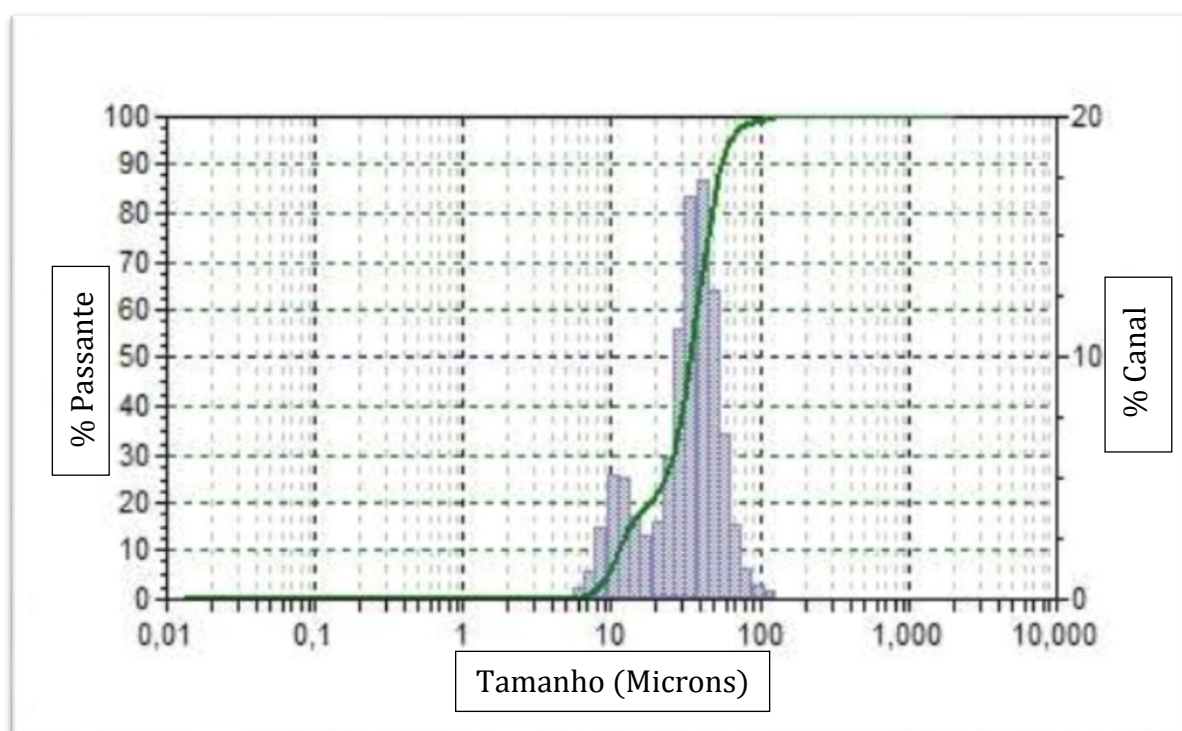
5.1.6 Análises - 3% em peso Metanol - CH₃OH

5.1.6.1 Amostra 6 – 30 horas, 3% em peso Metanol

A análise da Amostra 6 (30h) pode ser feita pela Figura 36 que apresenta uma curva gaussiana com boa distribuição, onde 82,00% do volume das partículas apresentam um tamanho médio de 37,51 μm , 18,00% do volume das partículas exibiram tamanho médio de 10,78 μm .

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 6,54 μm e o maior tamanho foi de 124,4 μm .

Figura 36 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 18 (50h)



Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

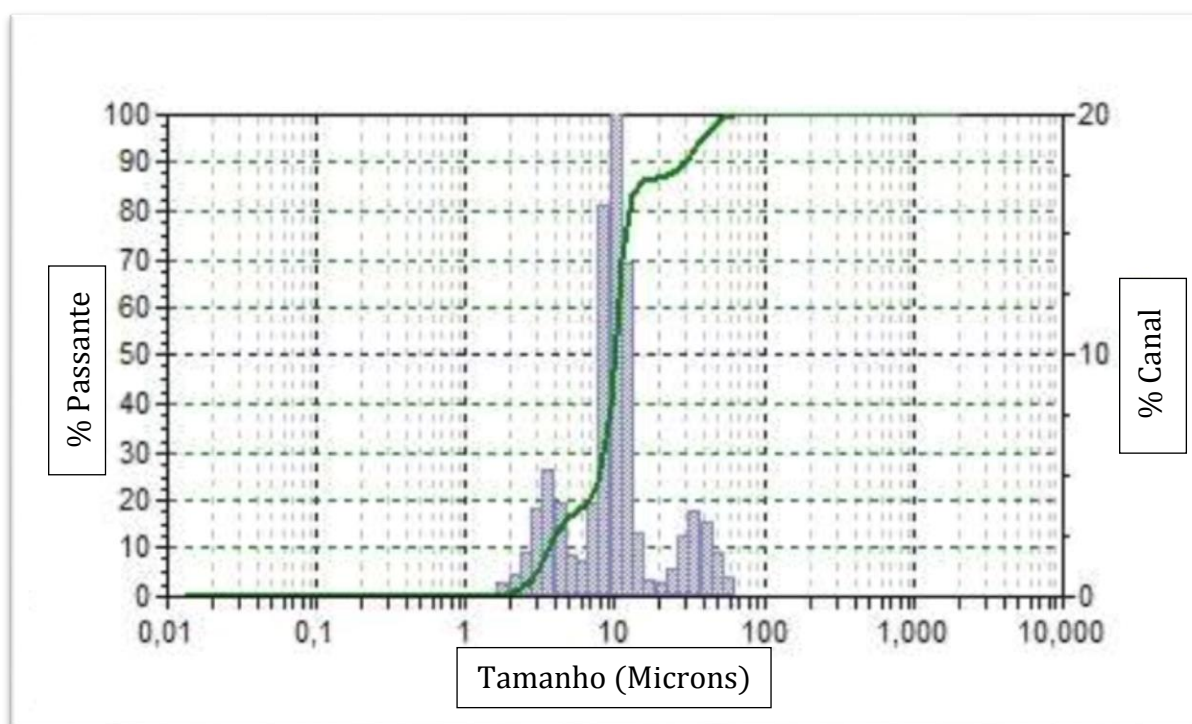
5.1.6.2 Amostra 13 – 40 horas, 3% em peso Metanol

A Figura 37 obtida para Amostra 13 (40h) apresenta uma curva com distribuição trimodal e com notáveis valores devido ao maior tempo de moagem.

É visto que, 69,90% do volume das partículas apresentam um tamanho médio de 9,89 μm , 16,20% do volume das partículas exibiram tamanho médio de 3,39 μm e 13,90% do volume das partículas revelam um tamanho de 34,73 μm .

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 1,944 μm , e o maior tamanho de partícula foi de 62,22 μm . Houve uma redução de aproximadamente 70% para o valor médio de menor tamanho de partícula encontrado, se comparado à moagem anterior.

Figura 37 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 13 (40h).



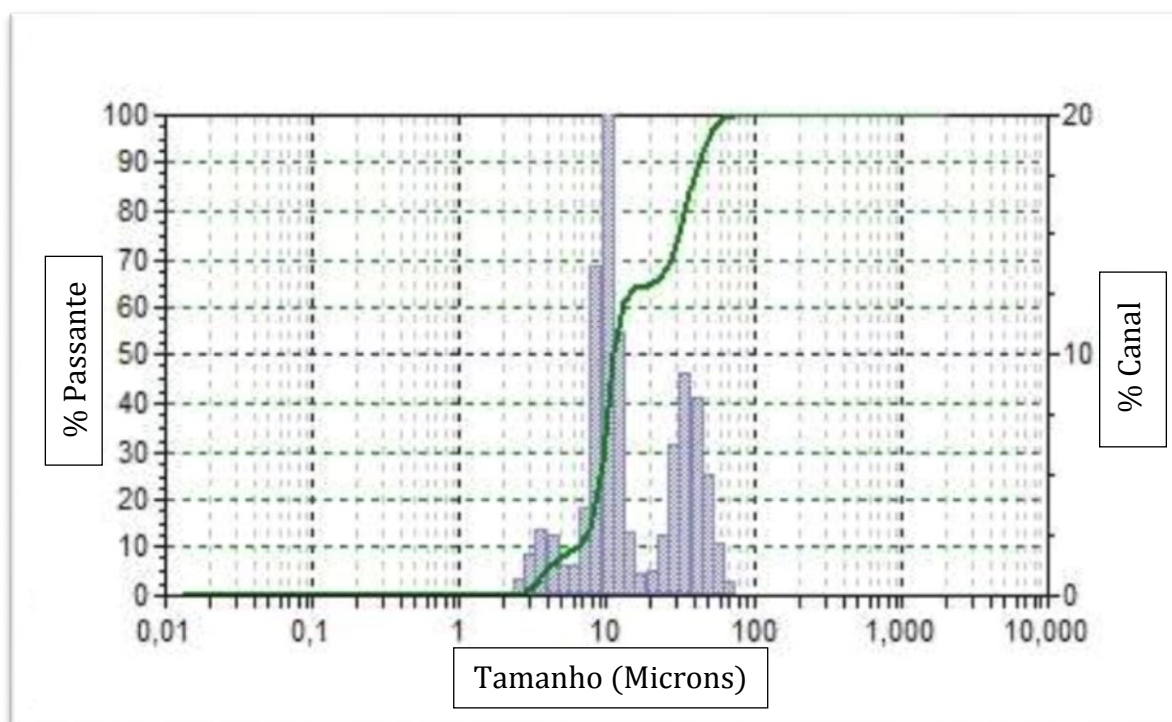
Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

5.1.6.3 Amostra 20 - 50 horas, 3% em peso Metanol

A curva revelada para a Amostra 20 possui caráter trimodal como pode ser visto na Figura 38, onde 56,20% do volume das partículas mostrou tamanho médio de 9,85 μm , 36,20% do volume apresentou tamanho médio de 35,70 μm e somente 7,60% do volume exibiu um tamanho médio de 3,59 μm .

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 2,750 μm e o maior tamanho foi de 73,99 μm .

Figura 38 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 20 (50h).



Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

A Tabela 11 apresenta resumidamente os dados prévios discutidos de cada gráfico para a moagem com 3% em peso de Metanol.

Tabela 11 - Tamanho de partícula das amostras – 3% em peso Metanol

Tamanho de partícula (μm)			
Tamanho (μm)	Amostra 6	Amostra 13	Amostra 20
Maior	124,40	62,22	73,99
Médio	37,51	9,89	9,85
Menor	6,54	1,94	2,75

Fonte: Autor.

Com os valores dispostos, verificou-se que para a utilização do agente controlador de processo Metanol na condição de 3% em peso do material, o tempo de moagem de 40 horas já é suficiente, o que pode ser comprovado pela redução significativa do valor médio do tamanho de partícula entre 30 e 40 horas.

Após 10 horas de processo, em 50 horas de moagem, não houve mudanças consideráveis em relação ao maior volume médio de tamanho de partícula, o que nos permite concluir que com essa grande quantidade de agente controlador de processo, pode-se conseguir pequenos tamanhos de pó, porém necessita-se de maiores tempos de moagem.

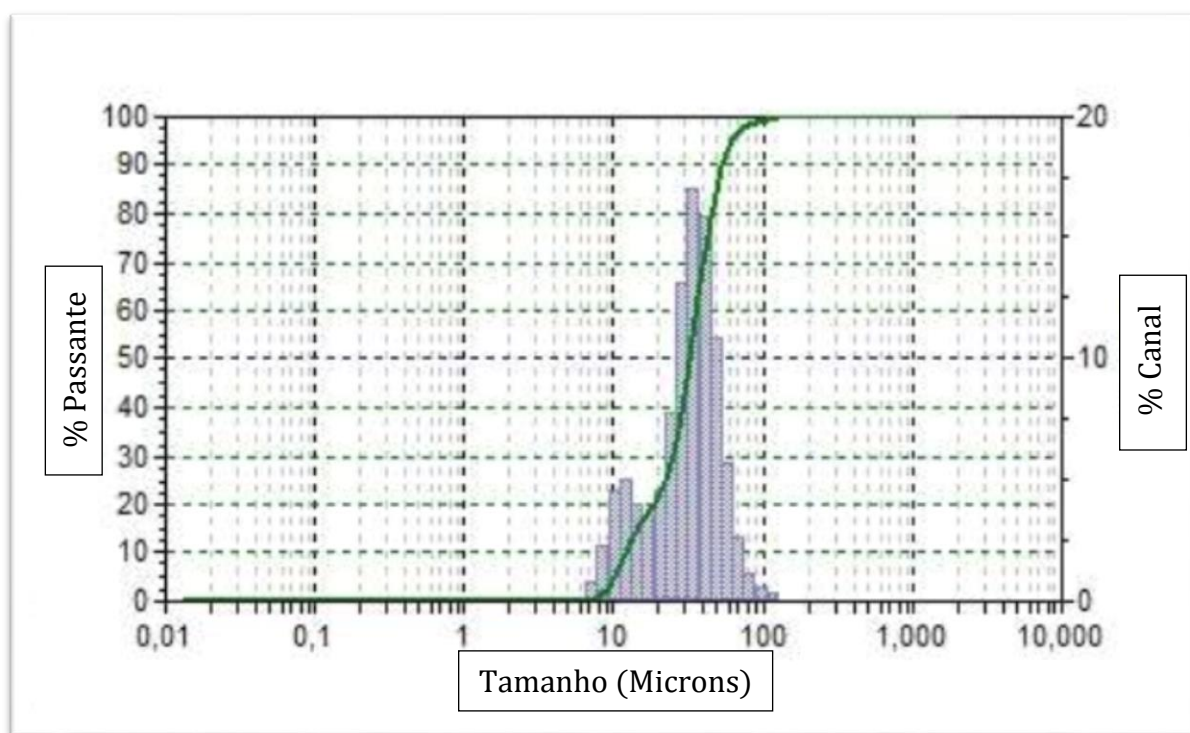
5.1.7 Análises - 3% em peso Hexano - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

5.1.7.1 Amostra 7 – 30 horas, 3% em peso Hexano

A Figura 39 obtida para Amostra 7 (30h) exibe uma curva com boa distribuição, com dois valores médios de granulometria, 83,30% do volume das partículas mostrou tamanho médio de 35,39 μm e 16,7% do volume apresentou tamanho médio de 11,27 μm .

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 7,78 μm , e o maior tamanho de partícula foi de 124,40 μm .

Figura 39 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 7 (30h)



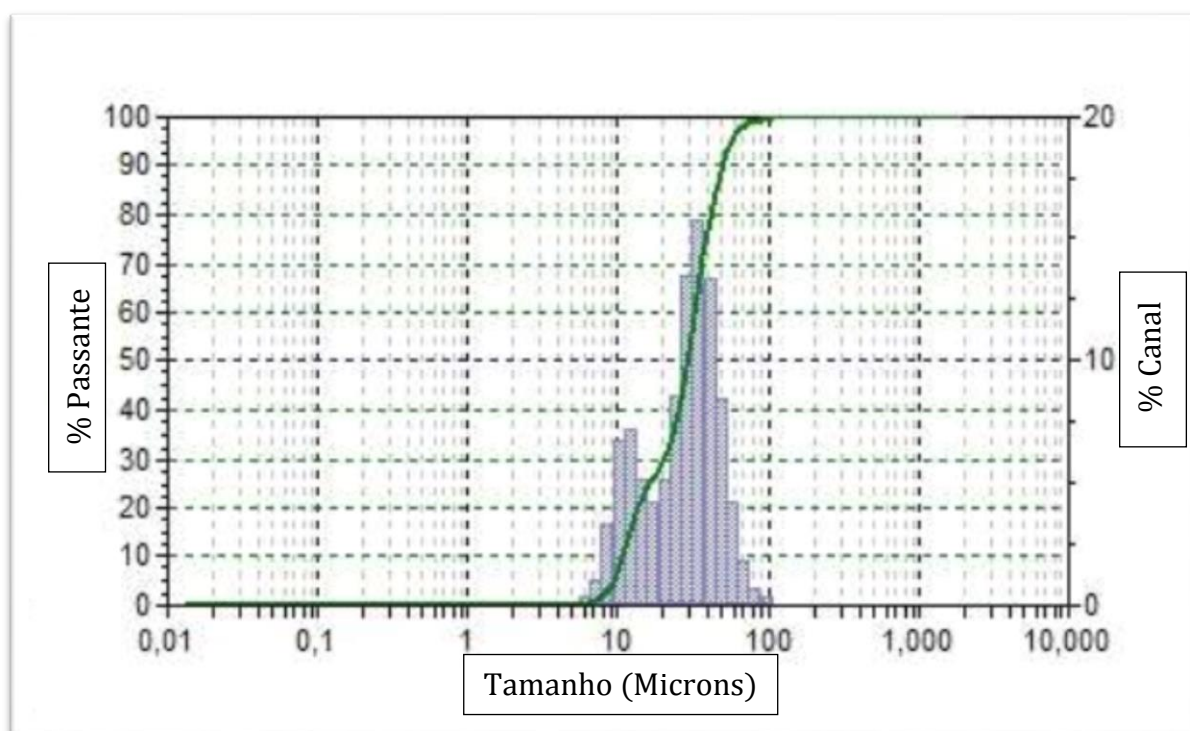
Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

5.1.7.2 Amostra 14 – 40 horas, 3% em peso Hexano

Para a Amostra 14 (40h), pode-se verificar na Figura 40 que a curva gaussiana encontra-se bem distribuída, onde 76,00% do volume das partículas apresentam um tamanho médio de 33,46 μm e 24,00% do volume das partículas é de 11,10 μm .

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 6,54 μm e o maior tamanho foi de 104,60 μm . Houve uma redução de aproximadamente 16% para o valor médio de menor tamanho de partícula encontrado, se comparado à moagem anterior.

Figura 40 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 7 (40h)



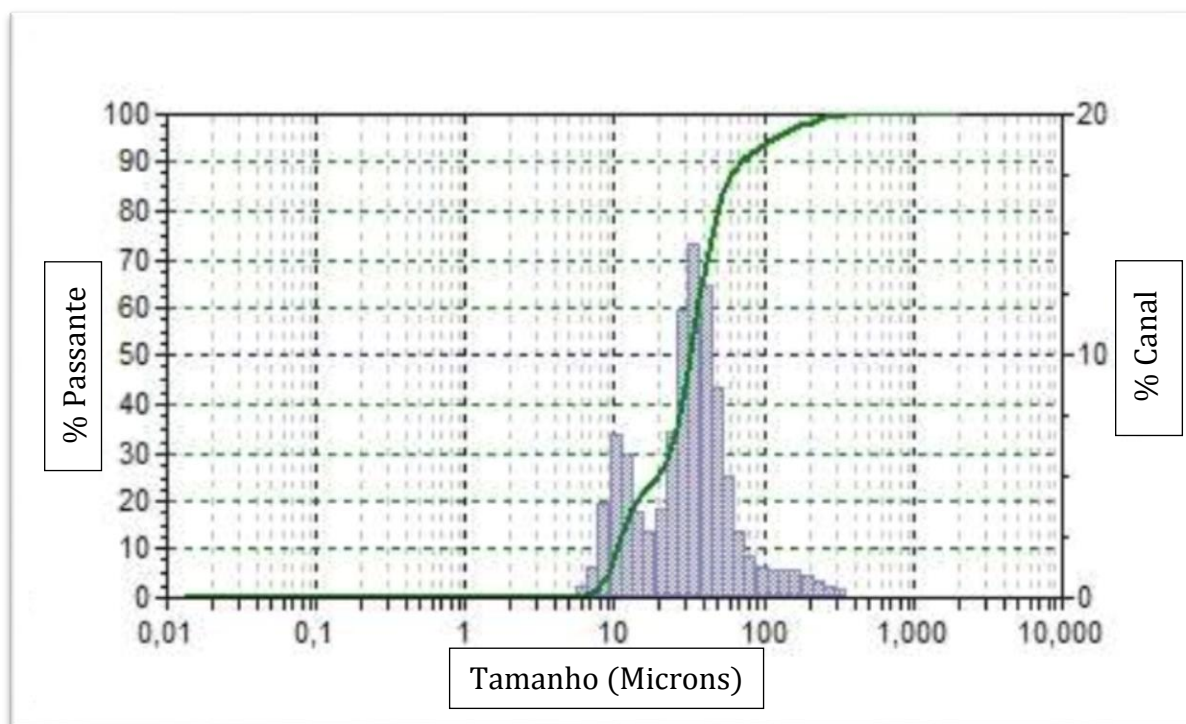
Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

5.1.7.3 Amostra 21 – 50 horas, 3% em peso Hexano

Com a análise da Amostra 21(50h), foi obtido a Figura 41 onde 78,10% do volume das partículas apresentam um tamanho médio de 36,68 μm e 21,90% do volume das partículas possuem um tamanho médio de 10,61 μm .

O menor tamanho de partícula encontrado foi de 6,54 μm e o maior tamanho foi de 352,00 μm .

Figura 41 - Resultado da Sedigrafia para Amostra 21 (50h).



Fonte: Autor; Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE da UNIFEI.

Abaixo, encontra-se a Tabela 12 que aponta resumidamente os valores de moagem quando se utiliza do agente controlador de processo com uma concentração maior em peso, em relação ao material (3% Hexano).

Tabela 12 - Tamanho de partícula das amostras – 3% em peso Hexano

Tamanho de partícula (µm)			
Tamanho (µm)	Amostra 7	Amostra 14	Amostra 21
Maior	124,40	104,60	352,00
Médio	35,39	33,46	36,68
Menor	7,78	6,54	10,61

Fonte: Autor.

Para a classe de procedimentos feitos, indica-se a Amostra 7 como a melhor opção de moagem. A adição de uma quantidade superior a 1% em peso de Hexano exigirá que o tempo para moagem de alta energia significativa para a obtenção de partículas menores do material seja superior a 50 horas.

5.2 DEFINIÇÃO DO MELHOR AGENTE CONTROLADOR DE PROCESSO

Por meio da extensa análise do tamanho de partículas (Sedigrafia), foi possível a obtenção de um gráfico expressado pela Figura 42 que nos possibilitou a indicação do melhor agente controlador de processo em relação às proporções de PCA's utilizados e os tempos de moagem propostos de 30, 40 e 50 horas. O Ácido Esteárico mostrou-se como o mais eficiente dos agentes controladores de processo nos tempos de moagem propostos. Com a concentração de 1% em peso sua redução do tamanho de partícula quanto a maior fração volumétrica do pó obtido, foi de 87,35% em relação às 30 horas de moagem iniciais até o processo final (50 horas).

Podemos apontar também a eficiência do Metanol na concentração de 1% em peso. A redução do tamanho de partículas relacionada à maior fração volumétrica do pó foi de 74,22% em relação às 30 horas de moagem iniciais até às 10 horas posteriores de processo (40 horas), porém sem redução significativa quando processado até o tempo final estabelecido.

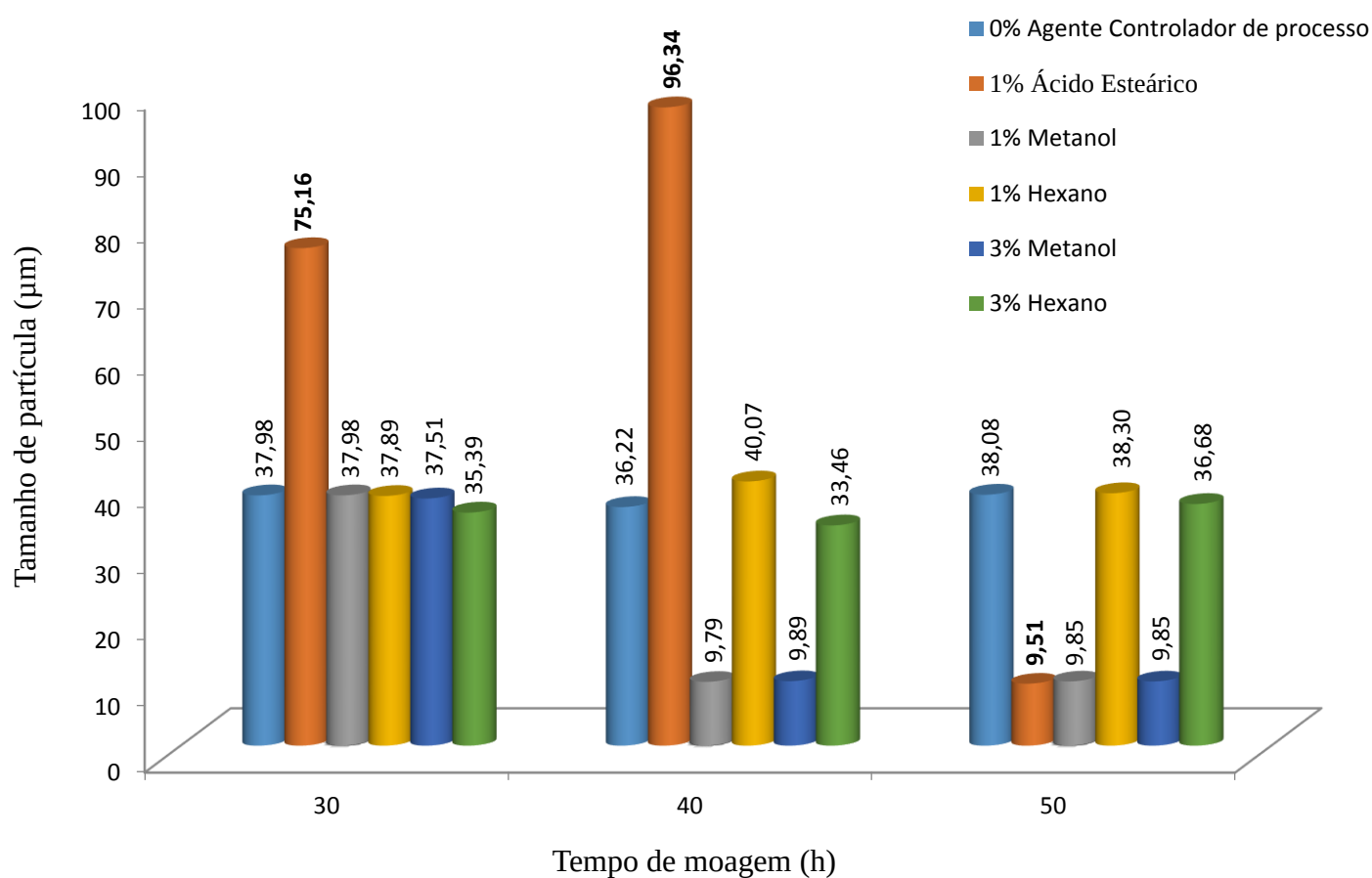
O comportamento, tanto do Ácido Esteárico quanto do Metanol, nas concentrações de 1% em peso pode ser explicado devido ao seu estado físico de utilização, sólido e líquido, respectivamente. O agente controlador de processo no estado líquido proporciona facilmente uma distribuição homogênea de tamanho de partícula quando submetido ao processo de moagem de alta energia, como foi devidamente explicado no item 2.8.1 da revisão bibliográfica deste trabalho.

Podemos afirmar também que para altas concentrações de agentes controladores de processo, ou seja, a partir de 3% em peso, com exceção do hexano, são necessários tempos maiores para a moagem de alta energia devido as suas ações lubrificantes/surfactantes.

A explicação para o comportamento contrário apresentado pelo agente controlador de processo Metanol pode ser associada a uma investigação detalhada sobre os efeitos da natureza e quantidade de PCA's específicos na constituição de ligas, ou seja, uma breve relação entre o presente estudo e trabalhos anteriores pode apresentar tal justificativa para a sua atuação antagônica. Segundo Lee; Kwun, (1996), para ligas Ti-Al mecanicamente ligadas conduzidas por moagens convencionais (moinho de bolas horizontal, processo mais lento), foi observado que fases amorfas eram formadas durante a moagem e também a formação de fases metaestáveis causadas pela penetração atômica nos locais intersticiais da rede, eles também notaram que a energia de ativação para cristalização da fase amorfa aumenta bem como o número de átomos de impureza, especialmente oxigênio.

Fases metaestáveis, fases amorfas, e um aumento do número de átomos de impureza são fatores consecutivos à reação química, força mecânica e aumento de temperatura que são presentes no moinho de alta energia. Essas modificações microestruturais e atômicas concedem a resposta para a facilidade de quebra e/ou fragilização das partículas tal como apresentado pela Figura 42 no intervalo de 30 a 40 horas de moagem.

Figura 42 – Tamanho médio das partículas versus tempo de moagem.



Fonte: Autor.

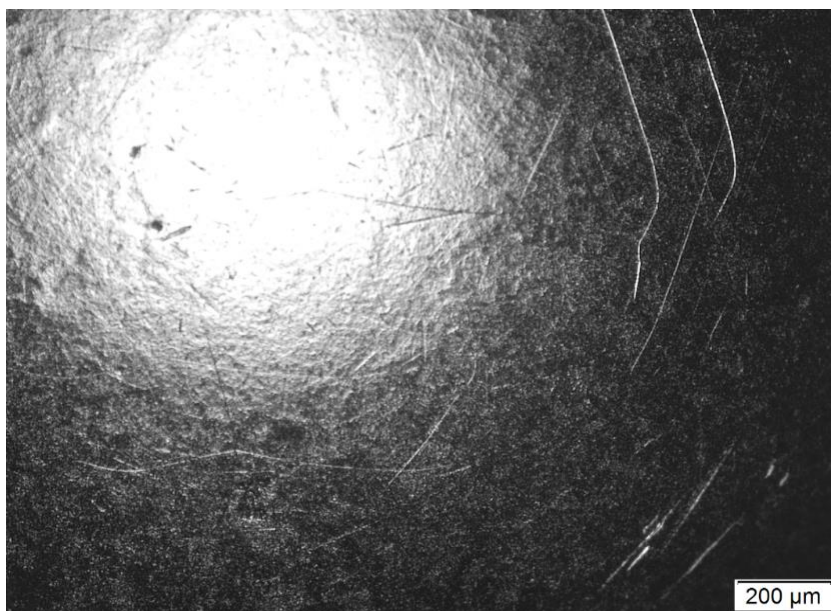
5.3 MICROSCOPIA ÓPTICA

A microscopia óptica foi realizada para confirmar a eficiência da adição de agentes controladores de processo os quais impedem a soldagem a frio dos cavacos ou pós elementares durante a moagem de alta energia. Foram realizadas análises para todas as condições processadas, porém, como a adição de 1% em peso de Ácido Esteárico apresentou o menor tamanho de partícula considerando às 50 horas de moagem (tempo total proposto). A microscopia foi direcionada para a comprovação e coleta de maiores informações que expliquem tal comportamento.

Foram geradas imagens na escala de 200 μm , para a identificação dos cavacos residuais e os pós formados, bem como a quantidade de resíduos aglomerados nas esferas, a comparação das análises de microscopia óptica basicamente foram feitas entre o material puro e o material com a presença de PCA.

A fim de comparações foi feita uma imagem de uma das esferas limpa por decapagem química e posteriormente seca, representada pela Figura 43.

Figura 43 - Superfície de uma esfera limpa e seca.



Fonte: Autor.

5.3.1 Análises – Puro

As esferas representadas pela Figura 44 foram retiradas após o término de todo processo, para demonstrar a eficiência de cada PCA, ou seja, a sua capacidade de evitar/adiar o processo de soldagem a frio durante a moagem de alta energia.

Na figura 44 pode-se verificar que a falta de agente controlador de processo resulta em uma esfera com quantidade significativa de pós aglomerados em sua superfície resultado da não lubrificação do sistema.

Ao comparar a superfície da esfera limpa (Figura 43), e as superfícies das esferas utilizadas no processamento do material (Figura 44), comprova-se que a não adição de PCA durante a moagem de alta energia, independentemente do tempo de processamento (30, 40 ou 50 horas) resulta em uma excessiva concentração de material na superfície das esferas, bem como nas paredes do jarro, o que é indicado como uma moagem não eficiente, ou seja, existe uma perda maior de material além da possibilidade de reentrada dos resíduos fixos no ciclo de moagem.

A Figura 45 representa as superfícies das esferas em seus respectivos tempos de moagem, (a) 30 horas, (b) 40 horas e (c) 50 horas, e fica clara a aglomeração de material devido à falta de PCA quando se comparada com a Figura 44.

Para a Figura 46 que apresenta a morfologia dos cavacos nos tempos de 30, 40 e 50 horas, pode-se dizer que mesmo sem PCA em todo o sistema, ainda existe ação de moagem do material presente, pois há uma redução no tamanho dos cavacos e é significativo o seu desgaste no tempo de 50 horas de processo.

A Figura 47 confirma a moagem do material apresentando-nos os aglomerados de pó em quantidades ligeiramente maiores a cada 10 horas de processamento, porém seu tamanho não foi considerado ideal comparando-o com as análises do material com 1% em peso de Ácido esteárico.

Figura 44 - Esferas presentes no processo de moagem do material puro



(a) 30 horas



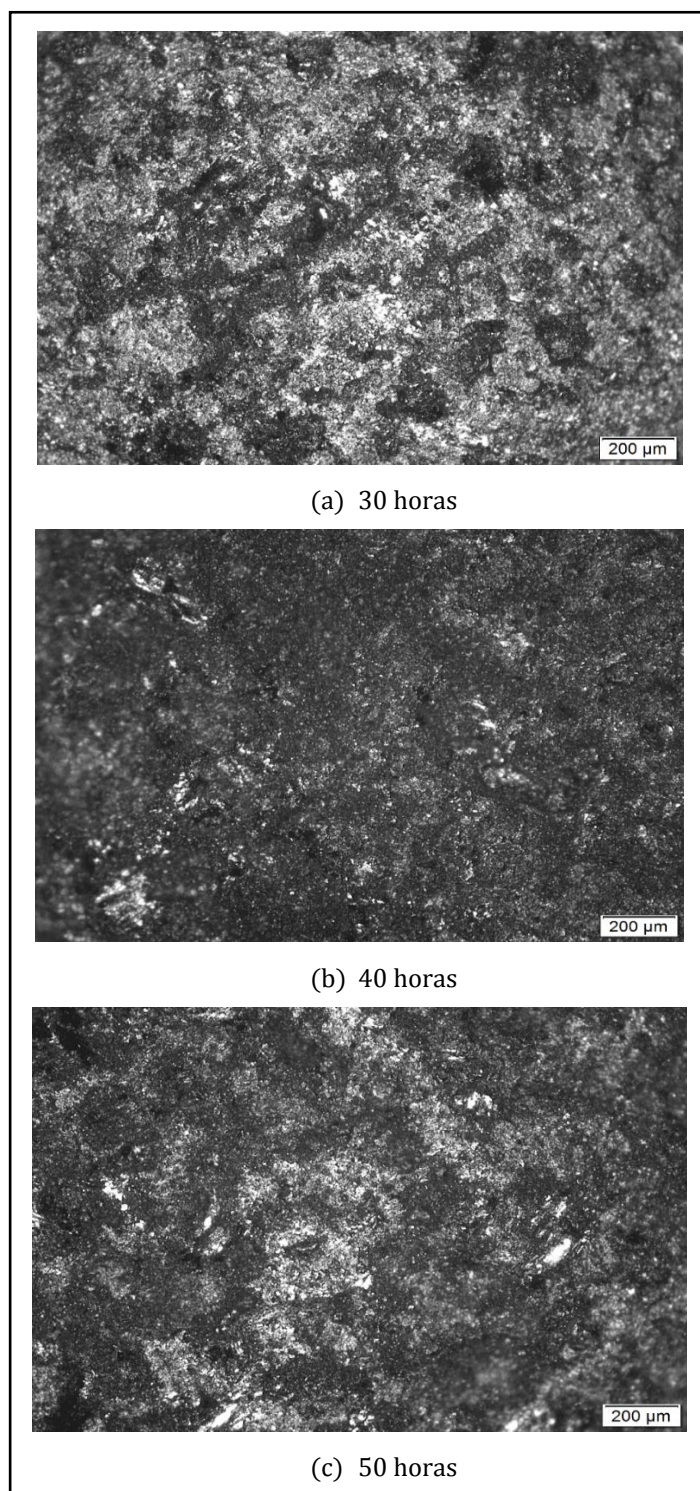
(b) 40 horas



(c) 50 horas

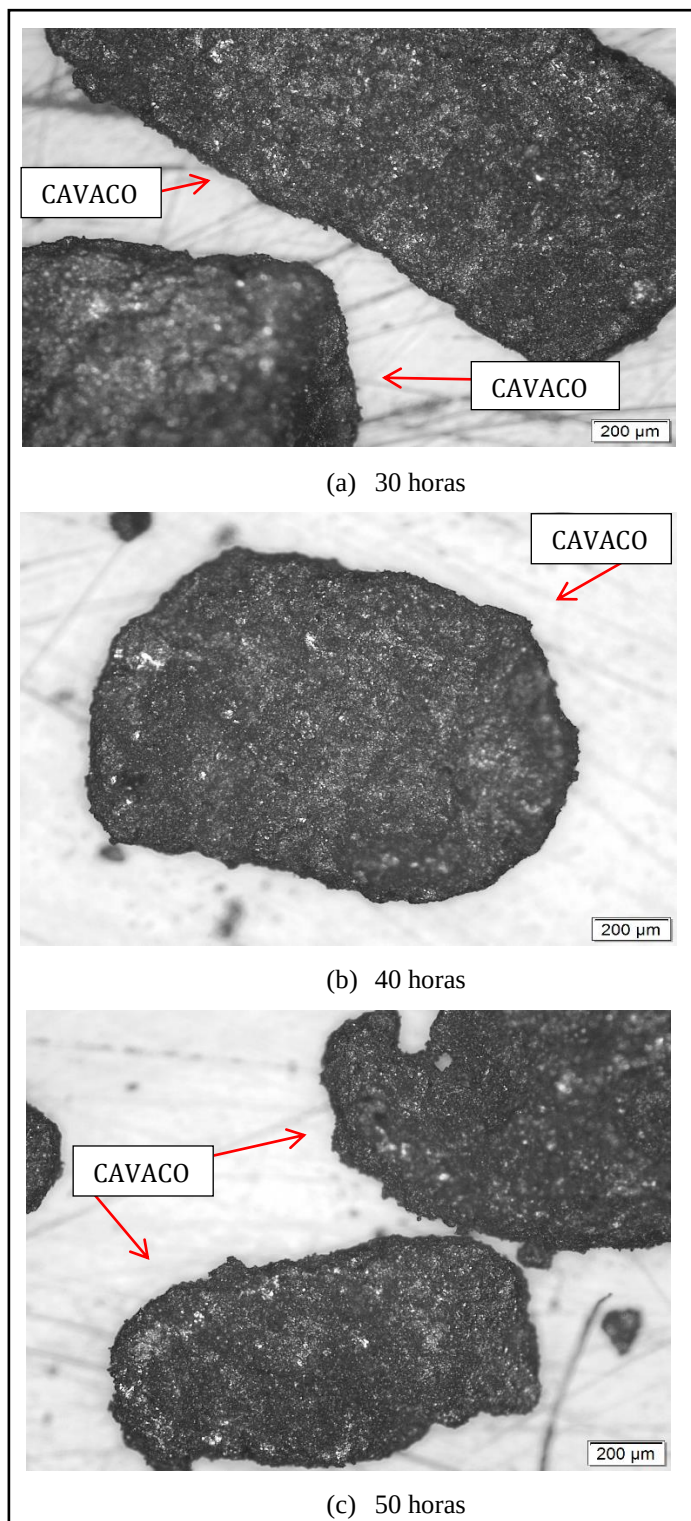
Fonte: Autor.

Figura 45 - Superfície das esferas para a moagem do material puro



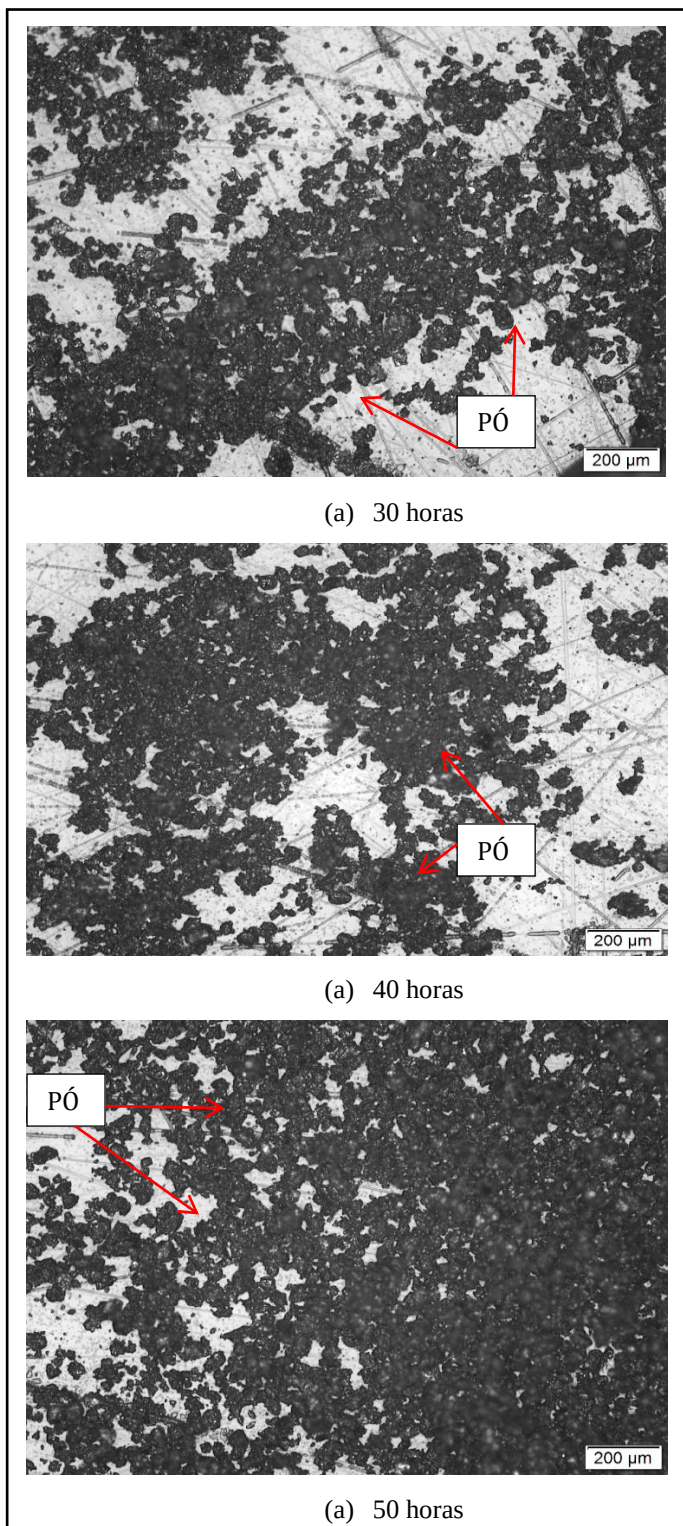
Fonte: Autor.

Figura 46 - Morfologia dos cavacos - (a) 30 horas, (b) 40 horas, (c) 50 horas.



Fonte: Autor.

Figura 47 - Pós resultantes da moagem do material sem adição de PCA.



Fonte: Autor.

5.3.2 Análises - 1% em peso Ácido Esteárico - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

Na figura 48 podemos ver as esferas utilizadas na moagem final, ao comparar as imagens das esferas sem PCA (Figura 44) e com PCA (Figura 48) visivelmente pode-se afirmar a eficiência da utilização de um agente controlador de processo.

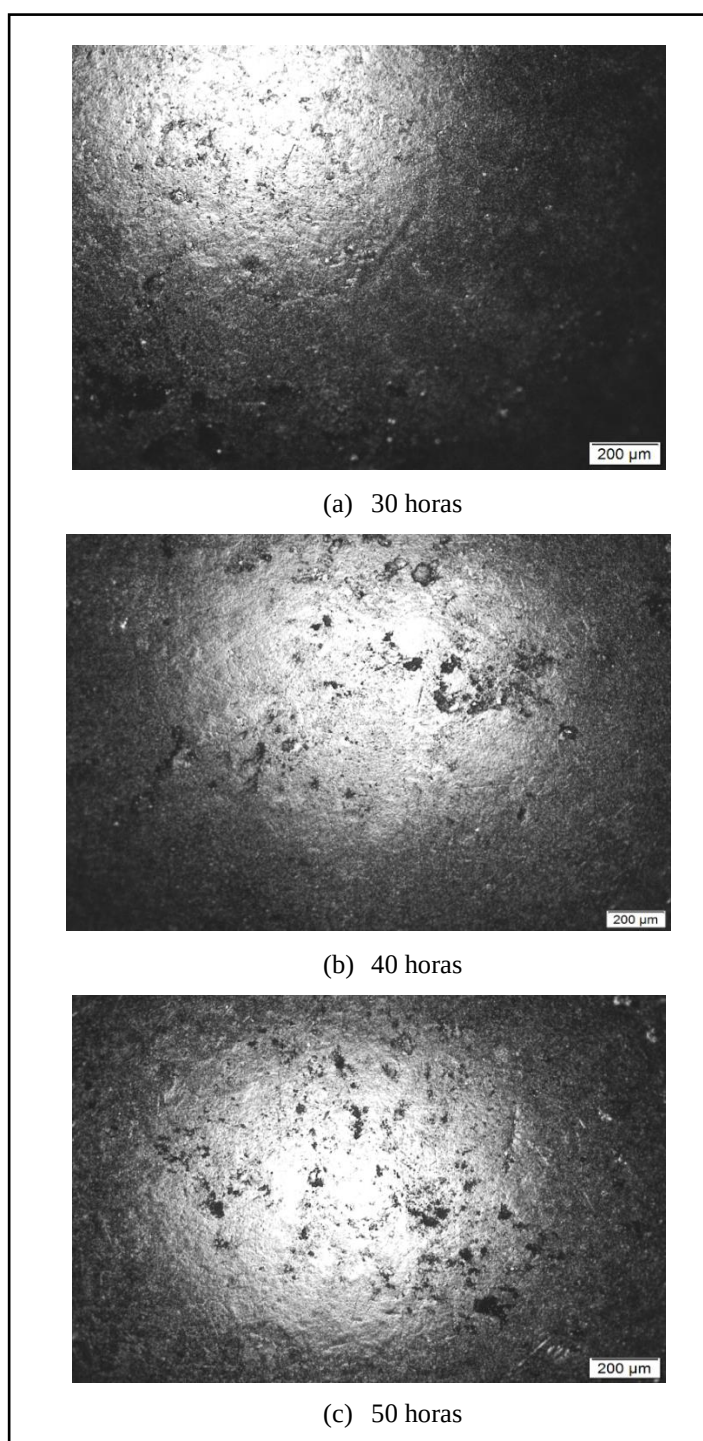
Figura 48 - Esferas presentes no processo de moagem do material – 1% Ácido Esteárico



Fonte: Autor.

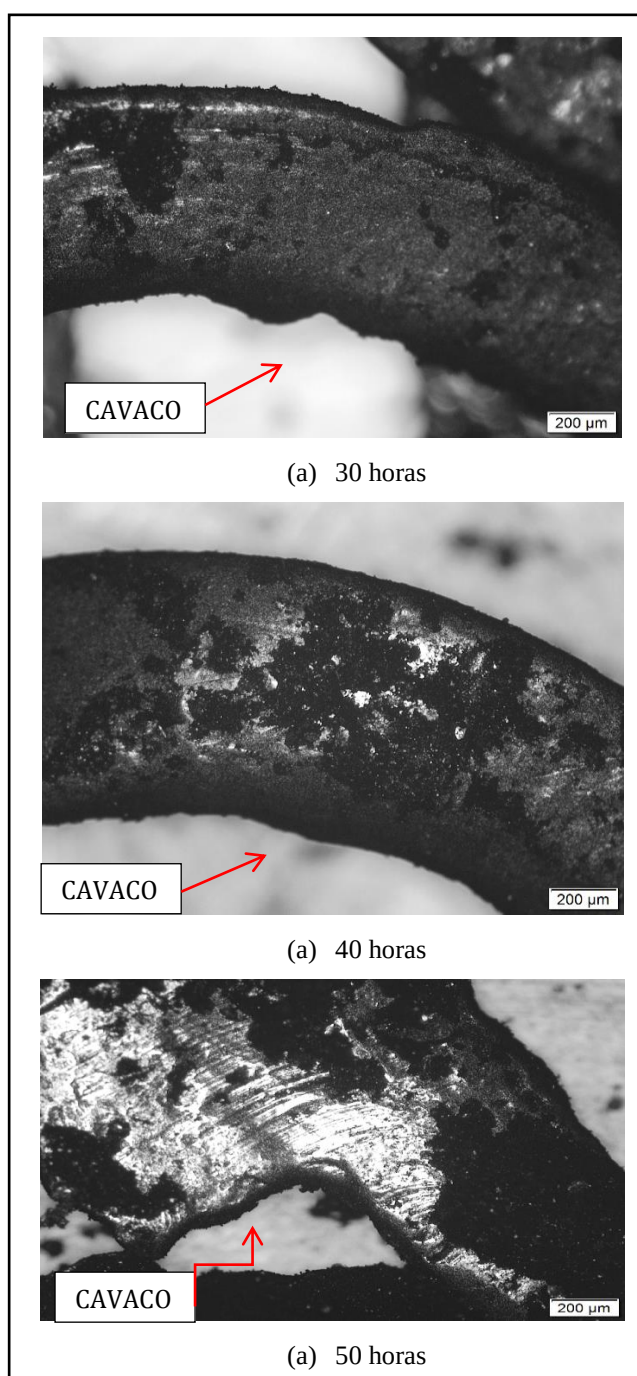
A Figura 49 deixa claro que não houve a soldagem a frio do material nas paredes da esfera e consequentemente nem nas paredes do jarro. Ao verificar as imagens representadas pela Figura 49 e Figura 43 comprova-se o efeito da utilização de um agente controlador de processo.

Figura 49 - Superfície das esferas para a moagem do material puro.



A Figura 50 fornece a morfologia dos cavacos para o processo, pode-se verificar que os cavacos residuais praticamente possuem o mesmo tamanho se comparado às 30 horas iniciais de moagem, porém, com desgastes (crateras) visíveis, o que indica a fratura por fragilização causada por acúmulo de energia durante o processo, a ação lubrificante de um PCA mais uma vez pode ser afirmada com essas imagens.

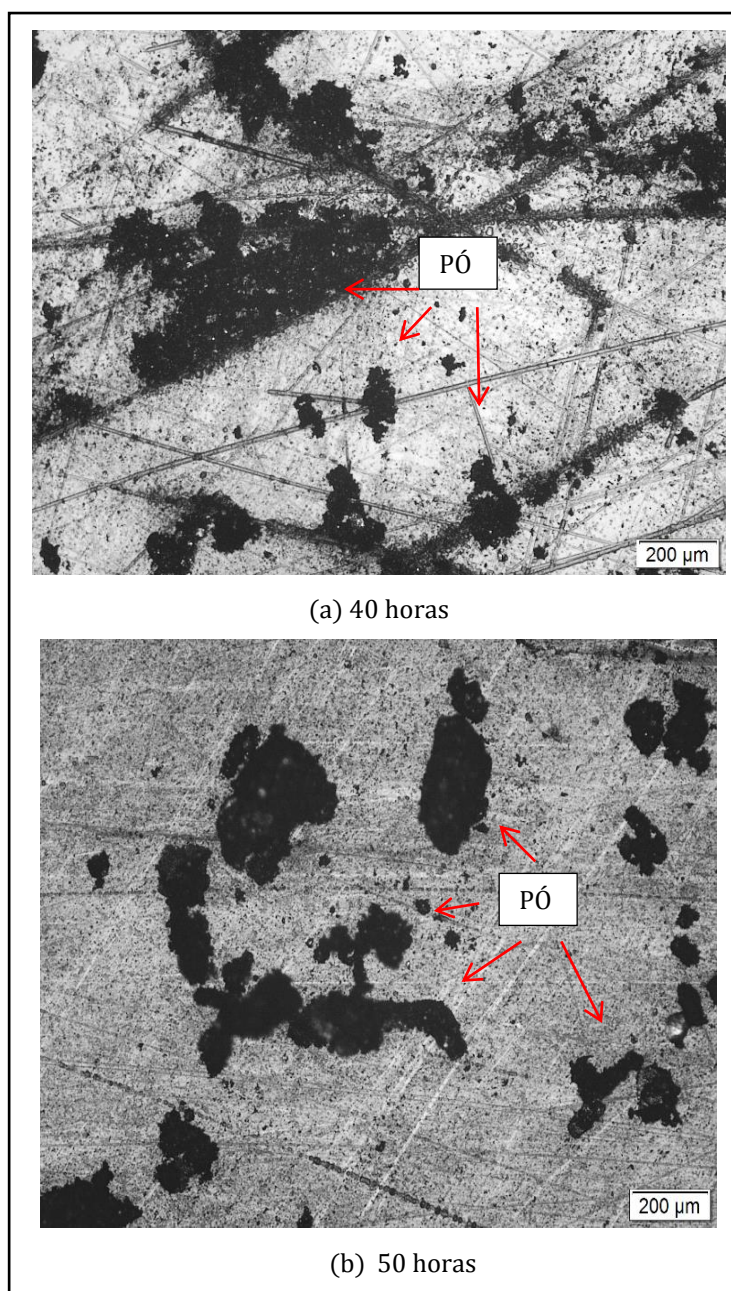
Figura 50 - Morfologia dos cavacos – (a) 30 horas, (b) 40 horas, (c) 50 horas.



Fonte: Autor.

A figura 51 mostra imagens da formação de pós, mas não quantidade de material produzido, pois as partículas nanométricas faz com que exista aglomeração dos pós junto aos cavacos e entre si, somente após o processo de peneiramento que foi possível a real confirmação da quantidade de pós formados, por este motivo exclui-se a amostra no tempo de 30 horas.

Figura 51 - Pós resultantes da moagem do material com adição de PCA.



Fonte: Autor.

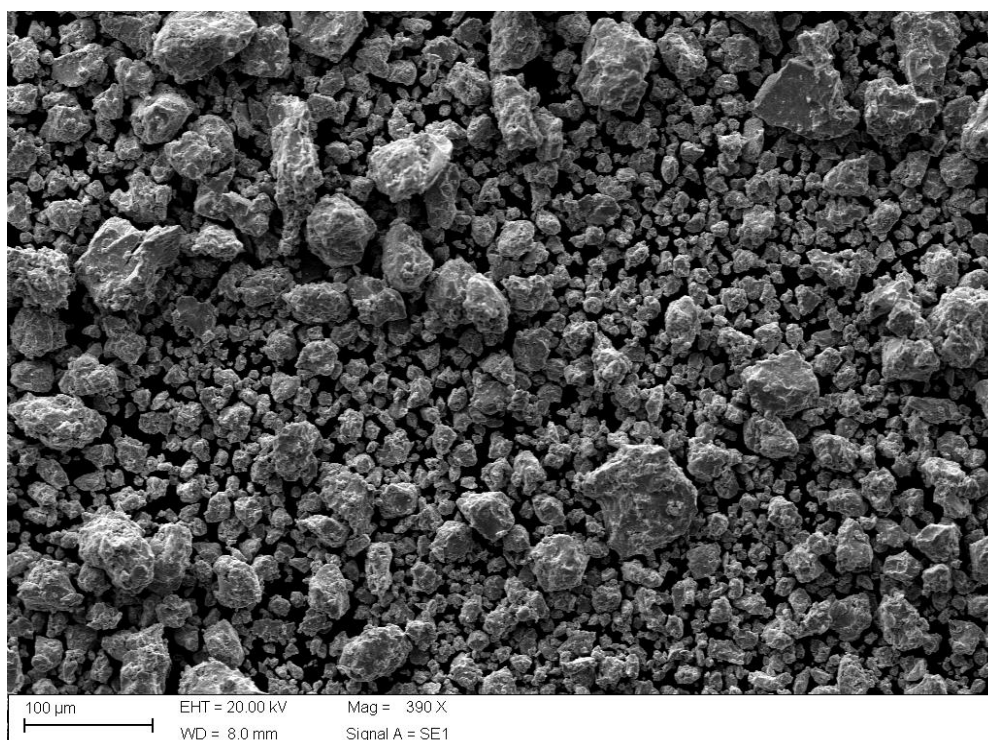
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

Foi realizada uma definição qualitativa da morfologia e topografia da amostra através da medida de elétrons secundários proporcionada pelo MEV. As amostras analisadas foram duas. Primeiramente, foram feitas imagens do material puro na condição final de moagem, ou seja, após 50 horas de processo e, em segundo lugar, a verificação da morfologia do pó obtido pelo processo de moagem de maior eficácia, 1% em peso de ácido esteárico.

Podemos verificar com as imagens a qualidade final do processo de moagem. A maioria da morfologia do pó puro tende geometricamente a uma esfera o que é resultado de um processo sem a utilização de agentes controladores de processo. A moagem ocorreu normalmente sem a intervenção de surfactantes ou elementos que proporcionariam outro efeito durante o processo, como já descrito. Além disso, podemos claramente assegurar o resultado apresentado pela sedigrafia o qual aponta uma variação no tamanho das partículas.

A Figura 52 mostra a morfologia do pó puro após 50 horas de processo, com magnitude de ampliação de 390 vezes.

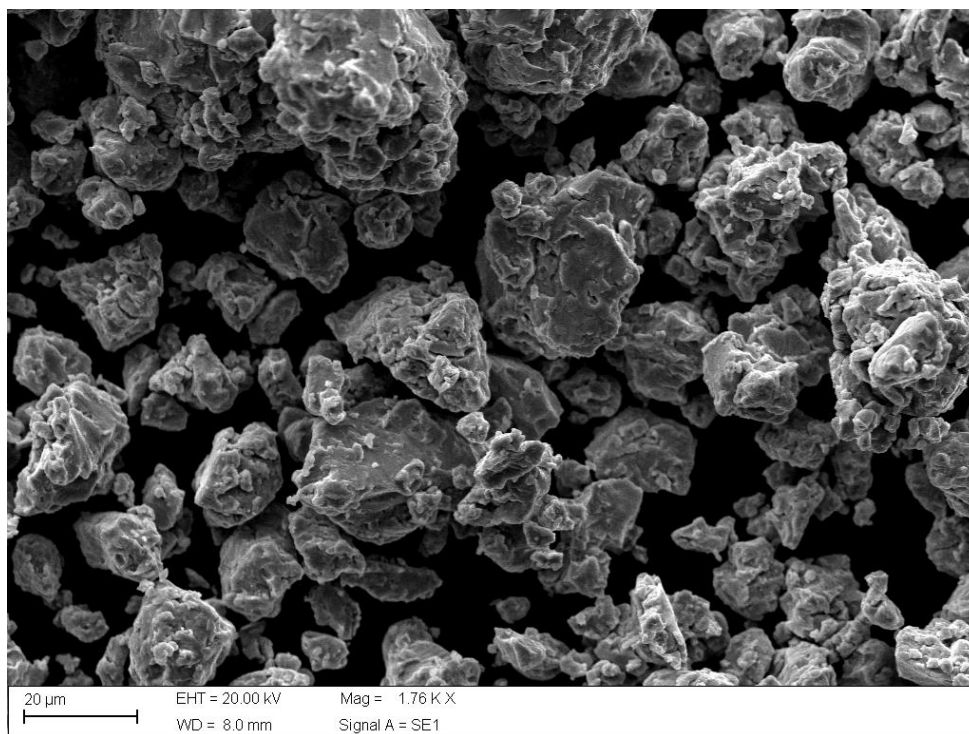
Figura 52 - Morfologia do pó sem PCA.



Fonte: Autor.

A Figura 53 mostra a morfologia do pó puro com magnitude de ampliação de 1760 vezes.

Figura 53 - Morfologia do pó sem PCA.

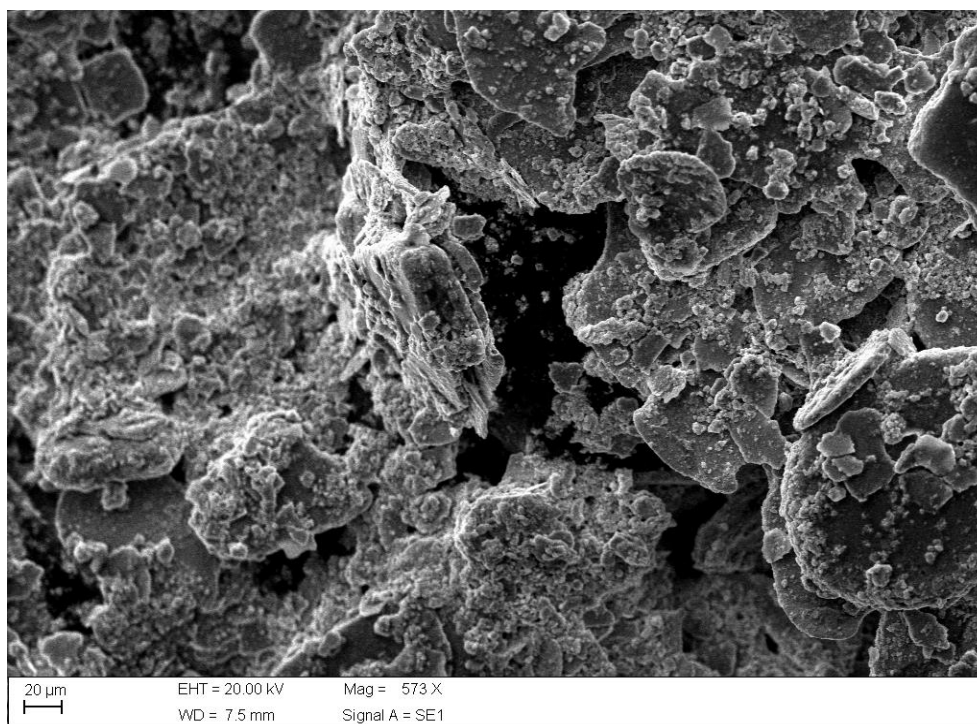


Fonte: Autor.

Já para a moagem com a adição de agente controlador de processo, no caso o ácido esteárico, após 50 horas de processamento do material, as imagens da morfologia dos pós estão representadas pelas Figuras 54 e 55, respectivamente.

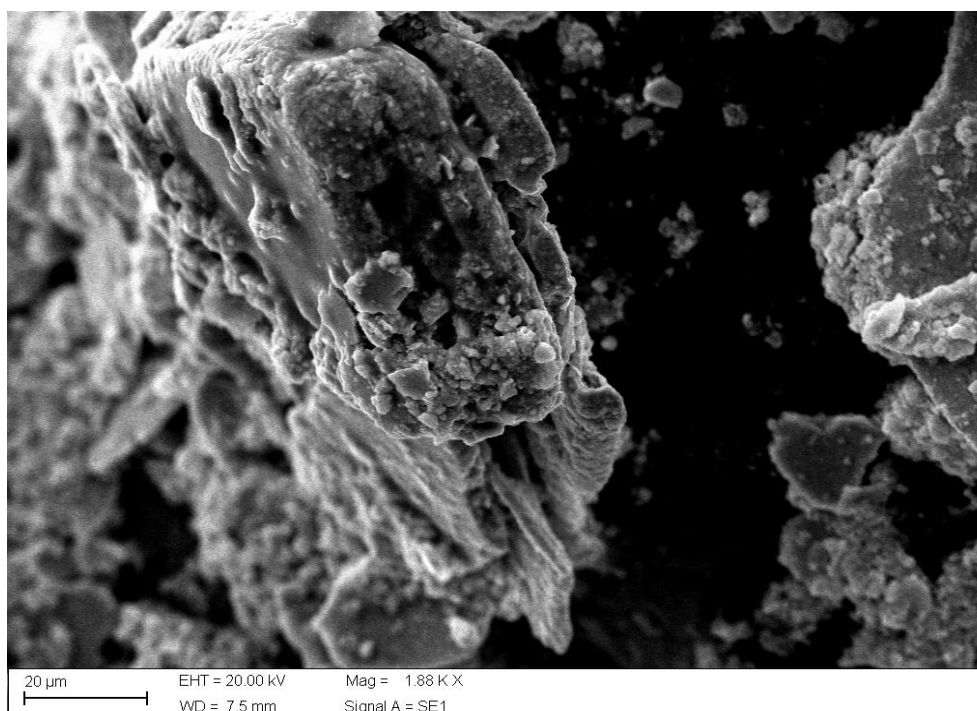
Fica claro que com a adição de agente controlador de processo o material sofre deformações mais severas devido à impossibilidade de soldagem a frio que normalmente ocorre durante a moagem. Uma vez que as partículas de pós presentes no jarro são impedidas de seguir com o curso normal de soldagem, quebra e resoldagem, elas apresentam-se geometricamente semelhantes a elipses e com tamanhos relativamente menores se comparadas com a moagem do material puro, o que prova mais uma vez a eficácia da adição de agentes controladores de processo.

Figura 54 - Morfologia do pó com PCA.



Fonte: Autor.

Figura 55 - Morfologia do pó com PCA.



Fonte: Autor.

5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Através da difração de raios X podemos verificar e indicar as fases presentes nos materiais a serem analisados. Para este estudo o material como recebido deve possuir a estrutura comum do aço Duplex, ou seja, austenita e ferrita, o que é representado pela Figura 56 (Como recebido).

A caracterização de um processo agressivo ou não, está relacionada com etapas posteriores a obtenção do pó. É ideal que o material sofra deformações mínimas em sua estrutura cristalina e ao mesmo tempo apresente um menor tamanho de partícula. As deformações em suas estruturas cristalinas são indicadas por alargamentos dos picos e diminuição de suas intensidades.

Nos processos posteriores como compactação, é necessário que o pó apresente certa ductilidade para uma qualidade maior do corpo verde e isso somente ocorrerá se sua estrutura cristalina for preservada ou recuperada após o processo de obtenção dos pós, ou seja, em uma análise de raios X os seus picos fiquem o mais semelhante possível do material como recebido.

Ao analisarmos a Figura 56 identificamos que para as moagens realizadas nas concentrações de 1% e 3% de Hexano é apresentado praticamente um pico de mesma intensidade e alargamento, se comparamos esses resultados com a Figura 42 podemos assegurar que não existe diferença significativa na variação da concentração do agente controlador de processo Hexano para a moagem de alta energia.

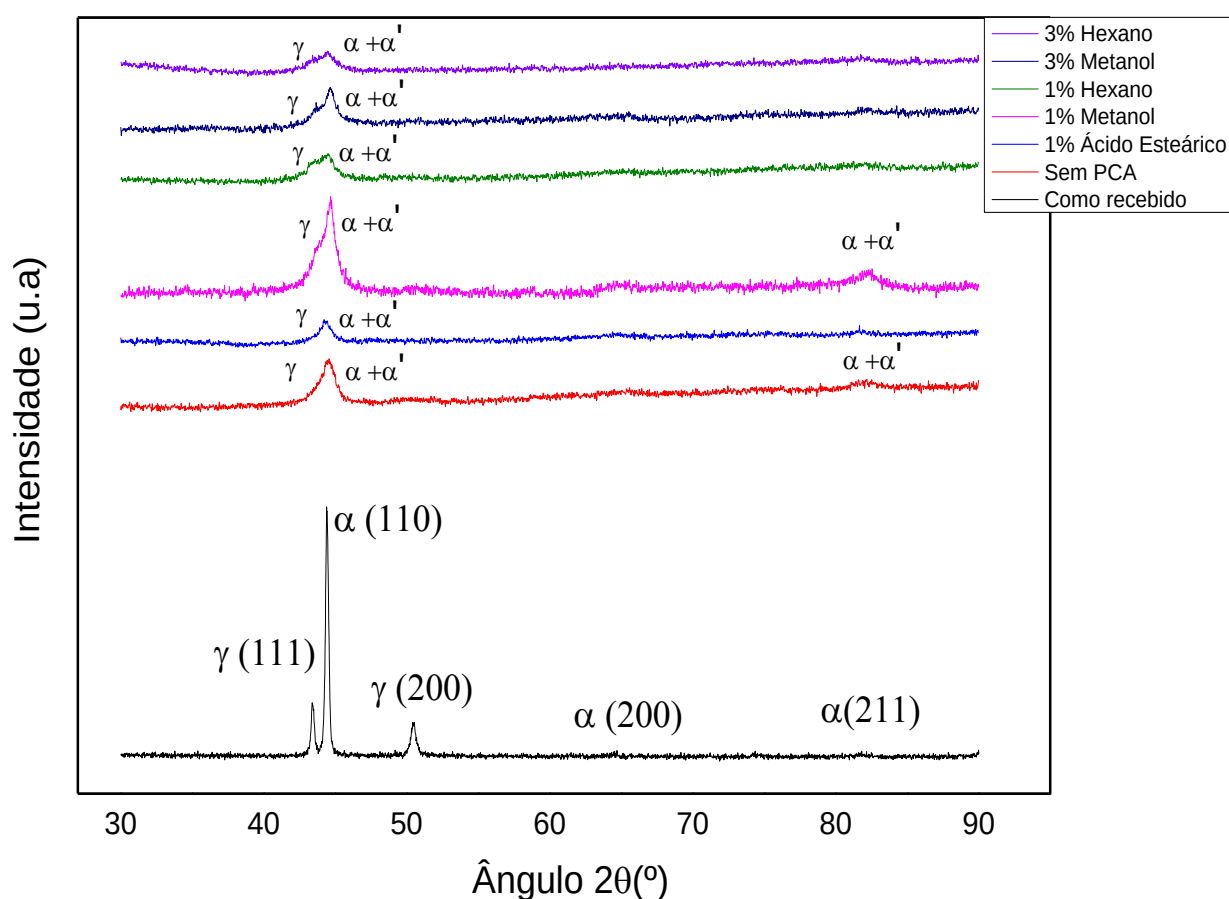
Já para o PCA metanol, existe uma variação da intensidade dos picos quando são variadas suas concentrações (1 e 3%). O PCA metanol na concentração de 1% comparado com o material como recebido, apresenta um menor alargamento do pico principal e também uma menor diminuição de sua intensidade em relação aos outros PCA's utilizados, além disso, o tamanho de partícula final pode ser comparado com o do Ácido Esteárico na concentração de 1% apresentando-se como uma moagem muito menos agressiva, ou seja, uma menor destruição de sua estrutura cristalina. Para o Ácido Esteárico, a intensidade de seu pico apresentou-se como sendo a menor quando comparado também ao material como recebido.

Utilizando a Figura 42, podemos verificar que o agente controlador de processo menos eficiente é o Hexano, tanto nas concentrações 1% e 3% o seu tamanho de partícula não apresenta reduções significativas. Os picos apresentados pela Figura 56 também indicam que

ao final do processo sua estrutura cristalina e ductilidade poderão estar mais comprometidas se compararmos com a moagem realizada com o material puro sem adição de PCA.

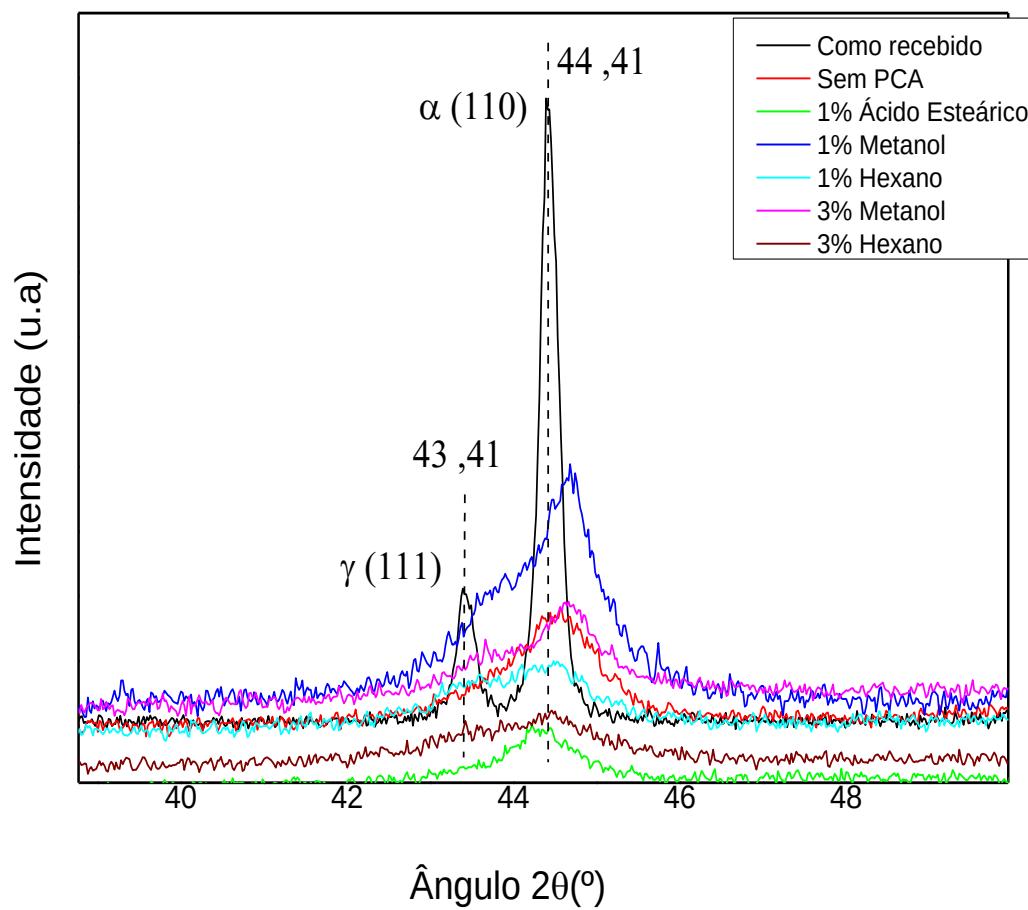
A Figura 57 mostra os dois picos teta (θ) nos ângulos de 43,41 e 44,41 graus. Verifica-se que os picos alargaram, diminuíram suas intensidades, e se movimentaram indicando o processo de amorfização e/ou transformação de fases. Segundo Tian (2017), com a deformação provocada pelo impacto das esferas dentro do jarro, simultaneamente ao processo de destruição das redes cristalinas existe a possível formação de martensita induzida por deformação, a possível fase foi indicada por: α' .

Figura 56 - Difração de raios X após 50 horas de moagem. Onde: (γ) Austenita; (α) Ferrita; (α') Martensita.



Fonte: Autor.

Figura 57 - Espectro de difração de raios X estendendo-se entre 40 ° e 48 ° após 50 horas de moagem.



Fonte: Autor.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

- A adição de agentes controladores de processo na moagem de alta energia do aço inoxidável duplex UNS S31803 favorece a diminuição do tamanho de partícula.
- Dentre os agentes controladores de processo mais utilizados atualmente, para o período de moagem referente a 50 horas do aço UNS S31803, o Ácido Esteárico na concentração de 1% em peso do material apresenta-se como a melhor das opções ensaiadas, quando se deseja obter o menor tamanho de partícula possível.
- Para concentrações superiores a 1% de Ácido Esteárico fica claro que os resultados do processamento serão melhores, porém exigirão maiores gastos energéticos quando moídos em um moinho planetário de alta energia.
- É inviável a utilização de Hexano nas concentrações de 1 e 3% em peso como agente controlador de processo para a moagem do aço inoxidável Duplex UNS S31803.
- Para todas as afirmações acima, não se deve considerar as etapas posteriores à obtenção do pó (metalurgia do pó).

6.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Otimização dos parâmetros de moagem com a adição de 1% de agente controlador de processo.
- Utilização dos agentes controladores de processo estudados em moagens com tempos de durações maiores.
- Realização das etapas seguintes referentes à metalurgia do pó a fim de verificações da qualidade final da moagem de alta energia.
- Avaliar a utilização de outros tipos de agentes controladores de processo compatíveis os quais favorecem a moagem de alta energia.
- Utilizar outros tipos de moinhos de alta energia, repetindo as concentrações e tempos de moagem deste estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, DENÍLSON J. M. de, Dissertação de Mestrado. **Universidade Estadual de Ponta Grossa**, 2008.
- ALLEN, C. M.; BOARDMAN, B. ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selection : Irons , Steels , and High Performance Alloys Section: Publication Information and Contributors Publication Information and Contributors. **Fonderie**, v. 1, p. 1618, 2005.
- AMEYAMA, K.; WEATHERLY, G.C.; AUST, K. T.: **Acta Metall. Mater.**, 40, p.1835, 1992.
- AMARÓS, A. J. L. A. Operação de prensagem: Considerações técnicas e a sua aplicação industrial – Parte I: O preenchimento das cavidades do molde, Instituto de Tecnologia Cerâmicas, Universitád de Valência, 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA, MATERIAIS E MINERAÇÃO (ABM). **Estudo prospectivo do setor siderúrgico**, Brasília, 2008.
- ASM INTERNATIONAL HANDBOOK, V. 2. Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials. **ASM Metals Handbook**, v. 2, p. 1300, 1990.
- BERGLUND, G.; WILHELMSSON, P. Fabrication and practical experience of duplex stainless steels. *Materials & Design*, v. 10, n. 1, p. 23–28, 1989. Disponível em:. Acesso em: 01/11/2014.
- BENJAMIN, J. **Mechanical alloying** *Scientific American*, 1976. Disponível em: <http://www.unionprocess.com/spanish/tech_papers/Mechanical Alloying - Benjamin.pdf>
- BENJAMIN, J. S. Mechanical alloying — A perspective. **Metal Powder Report**, v. 45, n. 2, p. 122–127, 1990.
- BRISTOT, V. M. **Ferramental para prensagem hidráulica de esferóides de alumina**. 2008. 91 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. 89.
- BRITO, F. I. G.; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. **Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó**, *Holos*, v. 3, p. 1–8, 2007.
- CALLISTER, W. D.; JR.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 2012.
- ERBING, M.L., GROTH, H.L., “**Duplex-un’alternativa all’acciaio inossidabile 316 per il risparmio di peso in applicazioni offshore**”, *L’acciaio inossidabile* , v. 2, pp.10-13, 1993.
- ERHARD KLAR., “**Powder metallurgy stainless steels – processing microstructure and properties**”. – pag. 7- 2007

ECKENROD, J.J., PINNOW, K.E., “Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel”, In: New developments in stainless steel technology, pp.77-78, Detroit, USA, 17-21 Sept. 1984.

FRAZIER, W. E.; KOCZAK, M. J. Mechanical and thermal stability of powder metallurgy aluminum-titanium alloys, **Scripta Metallurgica**, v. 21, p. 129–134, 1987.

GARDNER, L. The use of stainless steel in structures. **Progress in Structural Engineering and Materials**, v. 7, n. 2, p. 45–55, 2005.

GUPTA, S.; SHASHANKA, R.; CHAIRA, D. Synthesis of nano-structured duplex and ferritic stainless steel powders by planetary milling: An experimental and simulation study. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 75, p. 012033, 2015.

GUNN, R. N. Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications. Cambridge, England: **Abington Publishing**, 2003. 204 p.

HORIBA. A Guidebook To Particle Size Analysis. p. 1–32, 2010.

KESKINEN, J. et al. Carbide and hydride formation during mechanical alloying of titanium and aluminium with hexane. **Materials Science and Engineering A**, v. 196, n. 1–2, p. 205–211, 1995.

IMO. Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels. 2nd ed. **International Molybdenum Association (IMO)**, 2009.

JOHANNES H. POTGIETER **USO05395583A** 1995.

KARLSSON, L., Abril, 2005, “Aços Inoxidáveis Passado, Presente e Futuro”, **Revista Solução**, pp 45–51.

KLEINER, S. et al. Decomposition of process control agent during mechanical milling and its influence on displacement reactions in the Al-TiO₂ system. **Materials Chemistry and Physics**, v. 89, n. 2–3, p. 362–366, 2005.

KOCH, C. C.; WHITTENBERGER, J. D. Mechanical milling/alloying of intermetallics. **Intermetallics**, v. 4, n. 5, p. 339–355, 1996.

LEE, W.; KWUN, S. I. The effects of process control agents on mechanical alloying mechanisms in the Ti-Al system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 240, n. 1–2, p. 193–199, 1996.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 65, n. 4–6, p. 39–104, 2009.

LONG, B. D. et al. Effect of ethanol on the formation and properties of a Cu-NbC composite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 503, n. 1, p. 228–232, 2010.

LU, L.; ZHANG, Y. F. Influence of process control agent on interdiffusion between Al and

Mg during mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 290, n. 1–2, p. 279–283, 1999.

LU, X.C., LI, S., “**Effect of sigma phase in stainless steels on corrosive wear behavior in sulfuric acid**”, *Wear*. V.21, p.1234-1238,2001.

NIU XP, PhD Thesis, **Katholieke University**, Leuven, Belgium, 1991

NILSSON, J. O., “**Super duplex stainless steels**”, **Materials Science and Technology**, v. 8, n. 8, pp. 685- 700, 1992.

PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R. Stainless steel heat treatment. In: TOTTEN, G. E. **Steel Heat treatment handbook. 2 ed. Boca Raton**, USA: Taylor & Francis, 2007. Cap. 12. P. 695-739.

PHILIP SELVARAJ, D. et al. Optimization of surface roughness, cutting force and tool wear of nitrogen alloyed duplex stainless steel in a dry turning process using Taguchi method. **Measurement**, v. 49, n. 0, p. 205–215, 2014.

R, S.; CHAIRA, D. Phase transformation and microstructure study of nano-structured austenitic and ferritic stainless steel powders prepared by planetary milling. **Powder Technology**, v. 259, p. 125–136, 2014.

S. SRINIVASAN, S.R. CHEN AND R.B. SCHWARZ, **Mater. Sci. Eng. A**, 153 (1992) 691.

SHAW, L. et al. Effects of process-control agents on mechanical alloying of nanostructured aluminum alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, n. January, p. 159–170, 2003.

SILBERSCHMIDT, V. V.; WERNER, E. Analysis of thermal residual stresses in duplex-type materials. **Computational Materials Science** 16 39-52, 1999.

SOUSA, W. O. Relatório de processos de fabricação mecânica, **Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, São Luís**, 2013.

SURYANARAYANA, C.; CHEN, G. H.; FROES, F. H. **Milling maps for phase identification during mechanical alloying**, v.26, p. 1727–1732, 1992.

SURYANARAYANA, C. Structure and properties of nanocrystalline materials. **Bulletin of Materials Science**, v. 17, n. 4, p. 307–346, 1994.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling suryanarayana. **Materials Science**, v. 46, p. 1–184, 2001.

SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling Mechanical Engineering. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1–2, p. 488, 2004.

SURYANARAYANA, C. Does a disordered γ -TiAl phase exist in mechanically alloyed Ti-Al powders, **Intermetallics**, v. 3, p. 153–160, 1995.

TAVARES, S.S.M., et al., "Influência da Porcentagem de **Fases nas propriedades magnéticas e na fragilização a 475° C Do Aço Inoxidável Duplex UNS S31803**", In: 15° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 09-13 Nov. 2002.

TIAN, Y., GORBATOV, O.I., BORGENTAM, A. et al. **Metall and Mat Trans A** (2017) 48: 1. <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3839-2>

WASHKO, S. D.; AGGEN, G. Wrought stainless steels. In: ASM handbook - properties and selection: irons, steels, and high performance alloys. **ASM International**, v. 1, 1998.

YANG, Y.H., YAN, B.; WANG, J., et al. "The influence of solution treatment temperature on microstructure and corrosion behavior of high temperature ageing in 25% Cr duplex stainless steel", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n.36, pp. 8870– 8879, 2011.