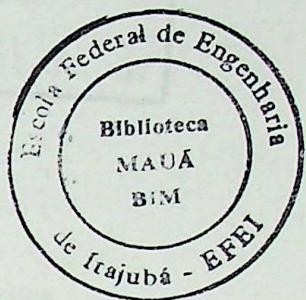


ESCOLA FEDERAL DE ENGENHARIA DE ITAJUBÁ

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO



DESENVOLVIMENTO DE LIGAS SINTERIZADAS

À BASE DE FERRO, FÓSFORO E NÍQUEL

PAULO JUNHO DE OLIVEIRA

ORIENTADOR:

PROF. DR. JULIO NAVARRO SANTOS

ITAJUBÁ - MG.

1993

CLASS. 669.15 (043.2)

CORR. O 48d

TO. 738



Ministério da Educação
ESCOLA FEDERAL DE ENGENHARIA DE ITAJUBÁ
Reconhecida Lei 3232 05/01/1917

A N E X O I

PRONUNCIAMENTO DA BANCA EXAMINADORA

A Banca Examinadora, abaixo assinada, nomeada por Portaria nº 304 de 17/08/93, considerando o resultado do Julgamento da Prova de Defesa Pública da Dissertação de Mestrado intitulada: "Desenvolvimento de Ligas Sinterizadas à Base de Ferro, Fósforo e Níquel" apresentado pronunciamento no sentido de que o Coordenador dos Cursos de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Escola Federal de Engenharia de Itajubá solicite ao DRA (Departamento de Registro Acadêmico) expedição do título de Mestre em Ciências em Engenharia Mecânica, na Área de Concentração de Máquinas de Fluxo, satisfeitas as demais exigências regimentais, a Paulo Junho de Oliveira.

Itajubá, 18 de agosto de 1993.

Prof. Daltro Garcia Pinatti
1º Examinador - FAENQUIL/CEMAR

Prof. Sebastião Carlos da Costa
2º Examinador - EFEI

Prof. Júlio Navarro Santos
3º Examinador - Orientador - EFEI

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Julio Navarro Santos, pela paciência e dedicação prestadas no decorrer deste trabalho.

Às professoras Maria Aparecida Sanches Coelho (Irmã Emiliana) e Rosa Maria Campos Gonçalves, pela ajuda prestada na revisão ortográfica.

À Universidade Federal de Santa Catarina e à Unicamp, pela utilização dos equipamentos de laboratório, sem os quais, este trabalho não seria possível.

À Empresa Resendense S/A - Produtos Siderúrgicos, pela matéria-prima cedida (pó de ferro).

Aqueles cuja amizade foi o maior incentivo para a realização deste, em particular aos amigos, colegas professores e funcionários do IEM, especialmente ao Luiz Plínio da Silva e ao Messias Tadeu Salgado.

Aos meus pais
Olinda e Vicente, tão cedo
levados, a eterna presença
e força em minha vida.

Aos meus irmãos e aos meus
amigos.

RESUMO

Neste trabalho é estudada a possibilidade de sinterização de ligas à base de ferro com teores variáveis de níquel e fósforo.

Esta investigação tem por objetivo principal desenvolver ligas ferrosas para aplicações de engenharia, em que a introdução do níquel e do fósforo numa matriz de ferro dê origem a produtos com densidade final mais adequada e que, ao mesmo tempo, obtenha-se um significativo aumento da resistência.

A ausência proposital de carbono visa a fazer com que estes produtos possam ser recompactados, aliando-se assim uma melhor densidade final a um melhor controle dimensional (recalibração), sem os inconvenientes de uma excessiva fragilidade e abrasividade, que possivelmente seriam causadas pela presença simultânea de carbono e fósforo.

As propriedades mecânicas destas ligas, tais como: tensão de ruptura, alongamento, dureza e variação dimensional, foram avaliadas. Através destes resultados, observou-se que, embora a porosidade seja um fator negativo, obteve-se um razoável compromisso entre dureza e resistência à tração, sendo os melhores resultados obtidos para as ligas contendo maior teor de níquel (5%) e teores medianos de fósforo (0,5%).

ABSTRACT

In this work the possibility of sintering of iron based alloy with variable contents of nickel and phosphorous has been examined.

This investigation has the aim of develop iron based alloys to apply in engineering where the introduction of nickel and phosphorous in a matrix of iron can be able to produce materials with a more adequate density and improved strength.

The proposital absence of carbon has the objective to make these products to be recompactaded, with the advantage of an improved final density and a better dimensional control. This fact can avoid the inconvenient of an excessive fragility and abrasivity that could be provoked by the simultaneous presence of carbon and phosphorous.

The mechanical properties of the mentioned alloys, such as ultimate rupture strength, elongation, hardness and dimensional variation, were analyzed. By these results, it was shown that, despite the presence of porosity, a reasonable compromise between hardness and strength was obtained and this was better performed for alloys with a nickel content higher than 5% and normal contents of phosphorous of 0.5%.

CONTEÚDO

PÁGINA

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
CONTEÚDO	iii
SIMBOLOGIA	vii
ÍNDICE DAS TABELAS	ix
ÍNDICE DAS FIGURAS	xi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 - Considerações Preliminares sobre a Metallurgia do Pó.	3
2.2 - Obtenção dos Pós	4
2.3 - Mistura dos Pós	5
2.4 - Compactação	8
2.5 - Sinterização	13
2.5.1 - Fornos de sinterização	14
2.5.2 - Atmosferas de sinterização	21
2.6 - Influência das Características dos Pós, do Processo de Compactação, das Condições de Sinterização e da Microestrutura nas Propriedades das Peças Sinterizadas	39
2.6.1 - Influência da matéria-prima, da compactação e das condições de sinterização	39

2.6.2 - O efeito da sinterização sobre a microestrutura	44
2.6.3 - Propriedades mecânicas dos produtos sinterizados	46
2.7 - Considerações sobre as Técnicas de Liga e Diagramas Binários Pertinentes a este Trabalho	49
2.7.1 - Técnicas para a adição de elementos de liga na metalurgia do pó ferrosa	49
2.7.2 - Diagramas binários pertinentes a este Trabalho	51
CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
3.1 - Metodologia Utilizada	57
3.1.1 - Matéria-prima	59
3.1.2 - Pesagem dos pós	60
3.1.3 - Mistura e lubrificação dos pós	62
3.1.4 - Compactação	62
3.1.5 - Sinterização	63
3.2 - Tipos de Ensaios Realizados	65
3.2.1 - Ensaios de tração	65
3.2.2 - Encolhimento ocorrido durante a sinterização [$\Delta l/l_0 (\%)$]	65
3.2.3 - Ensaios de dureza	66
3.2.4 - Ensaios metalográficos	67
CAPÍTULO 4 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	
4.1 - Introdução	68
4.2 - Ligas Fe + P	68

4.2.1 - Influência do teor de fósforo na resistência à tração, na contracção, no alongamento e na dureza	69
4.2.2 - Micrografias das ligas Fe + P	71
4.3 - Ligas Fe + Ni	74
4.3.1 - Influência do teor de níquel na resistência à tração, na contracção, no alongamento e na dureza	74
4.3.2 - Micrografia das ligas Fe + Ni	76
4.4 - Ligas Fe + 0,5%P + Ni	79
4.4.1 - Influência dos teores crescentes de níquel em algumas propriedades de ligas Fe + 0,5%P	80
4.4.2 - Micrografias das ligas Fe + 0,5%P com teores crescentes de níquel (1, 2, 3, 4 e 5%)	82
4.5 - Ligas Fe + 3%Ni + P	85
4.5.1 - Influência dos teores crescentes de fósforo em algumas propriedades de ligas Fe + 3%Ni + P	86
4.5.2 - Micrografias das ligas Fe + 3%Ni com teores crescentes de fóforo (0,25; 0,5; 0,75 e 1%)	88
4.6 - Discussão das Propriedades das Ligas Desenvolvidas no Trabalho	90
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	95
ANEXO I - ALGUMAS PROPRIEDADES MECÂNICAS OBTIDAS COM AS LIGAS TESTADAS NESTE TRABALHO	A1

ANEXO II - RESULTADOS OBTIDOS COM A ANÁLISE QUÍMICA
PUNTUAL, USANDO SISTEMA DE ENERGIA DIS-
PERSIVA (MEV)

A7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A12

SIMBOLOGIA

CARACTERES LATINOS

Símbolo	Designação	Página
a_C	atividade do carbono na austenita	34
a_{Fe}	atividade do ferro na austenita	34
C	número de componentes do sistema	36
D _{ds}	densificação durante a sinterização	39
D _m	densidade do metal sólido	39
D _s	densidade do sinterizado	39
D _v	densidade a verde	39
E	resistência ao impacto Charpy	48
F	graus de liberdade ou número de variáveis independentes do sistema	35
F _R	carga de ruptura à tração	A2
Fe(α)	estrutura cristalina cúbica de corpo centrado do ferro (ferrita)	43
Fe(γ)	estrutura cristalina cúbica de face centrada de ferro (austenita)	34
H	dureza	48
HB	dureza Brinell	66
K _p	constante de equilíbrio da reação química	26
L _f	comprimento final	65
$l_f(cp)$	comprimento do corpo de prova após a sinterização	66
$l_i(cp)$	comprimento do corpo de prova antes da sinterização (a verde)	66
L _o	comprimento inicial de referência	65
P	número de fases do sistema	36
P _{CO}	pressão parcial do monóxido de carbono na atmosfera	29
P _{CO₂}	pressão parcial do dióxido de carbono na atmosfera	29
P _{H₂}	pressão parcial do hidrogênio na atmosfera	29
P _{H₂O}	pressão parcial do vapor d'água na atmosfera	29
P _{O₂}	pressão parcial do oxigênio na atmosfera	27
R	constante do gás	26
T	temperatura	37

CARACTERES GREGOS

Símbolo	Designação	Página
$\alpha_{0,1}$	tensão de escoamento para 0,1% de deformação permanente	48
ΔG	energia livre da reação química	26
$\Delta l/l_0$	encolhimento ou contração	65
ϵ	alongamento	48
σ_R	tensão de ruptura à tração	48

ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela	Designação	Página
2.1	Relação entre o ponto de orvalho e a concentração de vapor d-água	24
3.1	Diferentes misturas utilizadas neste trabalho .	62
I.1	Algumas propriedades mecânicas (tensão de ruptura à tração (σ_R), alongamento (ϵ), variação dimensional ($\Delta l/l_0$) e dureza (HB)), área da seção transversal, carga de ruptura e comprimento obtidos para cada corpo de prova das ligas Fe + P, sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora e resfriadas lentamente.	A2
I.2	Algumas propriedades mecânicas (tensão de ruptura à tração (σ_R), alongamento (ϵ), variação dimensional ($\Delta l/l_0$) e dureza (HB)), área da seção transversal, carga de ruptura e comprimento obtidos para cada corpo de prova das ligas Fe + Ni, sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora e resfriadas lentamente.	A3
I.3	Algumas propriedades mecânicas (tensão de ruptura à tração (σ_R), alongamento (ϵ), variação dimensional ($\Delta l/l_0$) e dureza (HB)), área da seção transversal, carga de ruptura e comprimento obtidos para cada corpo de prova das ligas Fe + P + Ni, sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora e resfriadas lentamente.	A4

- I.4 Algumas propriedades mecânicas (tensão de ruptura à tração (σ_R), alongamento (ε), variação dimensional ($\Delta l/l_0$) e dureza (HB)), área da seção transversal, carga de ruptura e comprimento obtidos para cada corpo de prova das ligas Fe + Ni + P, sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora e resfriadas lentamente. A5
- I.5 Valores médios das propriedades (e respectivos desvios padrões) obtidos com corpos de prova Fe + P; Fe + Ni e Fe + P + Ni sinterizados sob vácuo a 1180°C durante 1 hora e resfriados lentamente. A6
- II.1 Resultados obtidos com a análise química puntual, usando sistema de energia dispersiva (MEV). Ligas Fe + P sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora. A8
- II.2 Resultados obtidos com a análise química puntual, usando sistema de energia dispersiva (MEV). Ligas Fe + Ni sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora. A9
- II.3 Resultados obtidos com a análise química puntual, usando sistema de energia dispersiva (MEV). Ligas Fe + 0,5%P + Ni sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora. A10
- II.4 Resultados obtidos com a análise química puntual, usando sistema de energia dispersiva (MEV). Ligas Fe + 3%Ni + P sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora. A11

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura	Designação	Página
2.1	Compactação de pó de ferro	10
2.2	Energia livre padrão de formação de óxidos metálicos	27
2.3	Relações de equilíbrio para as reações $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{H}_2$ e $\text{Fe} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{CO}$, em função da temperatura	30
2.4	Relações entre o ponto de orvalho da atmosfera de hidrogênio e a temperatura para redução de vários óxidos metálicos.	32
2.5	Densidade dos compactados de pó de níquel carbonila sinterizados em várias temperaturas por 2 horas em função da pressão de compactação	41
2.6	Dilatação dos compactados de pó de ferro reduzido, aquecidos em hidrogênio até 822 e 921°C respectivamente (taxa de 3,9°C/min) e mantidos nestas temperaturas por 2 horas	42
2.7	Representação esquemática da evolução da microestrutura durante a sinterização	45
2.8	Variação da resistência à tração (σ_R), alongamento ($\epsilon\%$) e resistência ao impacto (E) em função da densidade (ferro sintetizado - pó ASC 100.29 da HÖGANAS - Suécia)	48
2.9	Diagrama de fases Ferro-Fósforo	52
2.10	Diagrama de fases Ferro-Níquel	54
2.11	Diagrama de fases Níquel-Fósforo	56

3.1	Corpo de prova típico para ensaio de tração (tipo "cotonete"). Dimensões em [mm]	63
3.2	Localização e disposição dos pontos micro-analisados (MEV) nas amostras	67
4.1	Propriedades mecânicas das ligas Fe + P em função do teor de fósforo. Amostras sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora (a) tensão de ruptura à tração; (b) dureza Brinell; (c) alongamento e (d) contração	70
4.2	Micrografias feitas em microscópio eletrônico de varredura com ampliações de 2000x. Ligas sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora. (a) [Fe + 0,25%P]; (b) [Fe + 0,50%P] e (c) [Fe + 0,75%P]	72
4.3	Propriedades mecânicas das ligas Fe + Ni em função do teor de níquel. Amostras sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora (a) tensão de ruptura à tração; (b) dureza Brinell; (c) alongamento e (d) contração	75
4.4	Micrografias obtidas usando MEV com ampliações de 2000x. Ligas sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora. (a) [Fe + 1%Ni]; (b) [Fe+2%Ni]; (c) [Fe+3%Ni] e (d) [Fe+4%Ni]	78
4.5	Variação da resistência à tração, contração, alongamento e dureza em ligas Fe + 0,5%P com teores crescentes de níquel. Amostras sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora. (a) tensão de ruptura à tração; (b) dureza Brinell; (c) alongamento e (d) contração.	81

4.6 Micrografias obtidas usando MEV com ampliações de 2000x. Ligas sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora.

- (a) [Fe+ 0,5%P+ 1%Ni]; (b) [Fe+ 0,5%P+ 2%Ni];
- (c) [Fe+ 0,5%P+ 3%Ni]; (d) [Fe+ 0,5%P+ 4%Ni]
- e (e) [Fe+ 0,5%P+ 5%Ni]

84

4.7 Variação da resistência à tração, dureza, alongamento e contração em ligas Fe + 3%Ni com teores crescentes de fósforo. Amostras sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora. (a) tensão de ruptura à tração, (b) dureza Brinell; (c) alongamento e (d) contração.

87

4.8 Micrografias obtidas usando MEV com ampliações de 2000x. Ligas sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora.

- (a) [Fe+ 3%Ni+ 0,25%P]; (b) [Fe+3%Ni+0,5%P];
- (c) [Fe+ 3%Ni+ 0,75%P] e (d) [Fe+ 3%Ni+ 1%P]

89

4.9 Resistência à tração (σ_R) e dureza (HB) para as ligas Fe + P, Fe + Ni e Fe + P + Ni sinterizadas sob vácuo a 1180°C e resfriadas lentamente.

91

4.10 Alongamento ($\epsilon\%$) para as ligas Fe+ P, Fe+ Ni e Fe + P + Ni sinterizadas sob vácuo a 1180°C e resfriadas lentamente.

93

4.11 Variações dimensionais (contrações (%)) para as ligas Fe + P, Fe + Ni e Fe + P + Ni sinterizadas sob vácuo a 1180°C e resfriadas lentamente.

94

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A necessidade cada vez maior de se produzir peças com um custo mínimo de energia e com o máximo aproveitamento de matéria-prima, além de outras vantagens, propiciaram um grande impulso na técnica da metalurgia do pó. Peças sinterizadas vêm tendo utilização crescente em várias aplicações industriais, principalmente nos setores automobilísticos e de eletro-domésticos.

Paralelamente a esta crescente demanda, novas exigências são feitas quanto às propriedades dos produtos sinterizados. Por esta razão novas ligas têm sido pesquisadas.

A metalurgia do pó ferrosa utiliza elementos de liga que, de forma similar à metalurgia convencional, objetivam conferir ao material uma determinada combinação de propriedades mecânicas.

Alguns aspectos inerentes à produção de peças por metalurgia do pó devem ser considerados. Dentre estes, sabemos que durante a etapa de compactação é importante que se tenha elevada plasticidade da mistura de pós, para que se reduza a porosidade do compactado, resultando numa melhoria das propriedades.

Na tecnologia da metalurgia do pó ferrosa, os elementos de liga podem ser introduzidos já misturados, dando origem aos chamados pós pré-ligados ou podem ser introduzidos de forma elementar.

A introdução na forma elementar pode apresentar algumas vantagens uma vez que, sendo o pó de ferro predominante e de maior granulometria, poderão estes fatores reduzir o desgaste das matrizes bem como produzir peças com maior densidade após a compactação. Isto resulta em vantagens significativas devido ao alto custo do ferramental e também porque há possibilidade de serem melhoradas as propriedades mecânicas dos produtos pela diminuição da porosidade e todas as implicações que disto resultam.

Outro aspecto importante reside no fato de que a produção em série de peças sinterizadas deve propiciar uma estabilidade dimensional do compactado, para que sejam mantidas as estreitas tolerâncias dimensionais exigidas ou almejadas pelo processo.

Como pode ser observado, para concorrer com os demais processos de fabricação, na área de peças estruturais, é necessário aperfeiçoar a técnica de produção e também desenvolver novas ligas que resultem em melhores propriedades a um menor custo.

Com este intuito, o presente trabalho objetiva estudar as propriedades de algumas ligas Fe + P, Fe + Ni e Fe + Ni + P, com as quais busca-se atender aos aspectos antes citados, ao mesmo tempo em que se pretende dar uma contribuição à área de produção de peças estruturais por metalurgia do pó.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES SOBRE A METALURGIA DO PÓ

Todo profissional ligado ao setor de fabricação sabe que no projeto de determinada peça ou componente, as etapas mais difíceis são a especificação do material que atenda às exigências impostas pelo serviço e o processo de fabricação mais adequado a ser adotado. Dentre os processos mais comuns encontram-se: o forjamento, a laminação, a fundição, a estampagem, a extrusão, a usinagem, etc. Em todos estes processos, a matéria-prima a ser trabalhada (com exceção da fundição) é obtida após a solidificação dos diversos metais e ligas que ainda devem ser submetidos a uma série de tratamentos termomecânicos que lhe confirmam forma e propriedades físicas.

Após tudo isso, através dos processos já citados, há sempre muita perda na forma de cavacos, rebarbas, retalhos, etc.

As técnicas de metalurgia do pó visam na essência diminuir ao máximo as perdas de matéria-prima, agregando um mínimo de energia e de custos diversos à peça, de forma que o processo tem se tornado cada vez mais competitivo.

As técnicas de metalurgia do pó são relativamente recentes, tendo sido usadas nos países desenvolvidos desde o primeiro quarto do século, sendo que as experiências pioneiras ocorreram no Brasil na década de 1940 [1].

Algumas vantagens peculiares deste processo são:

- utilização de pós metálicos, e às vezes também não metálicos, como matéria-prima;
- ausência de fase líquida ou presença apenas parcial de fase líquida durante o processo de fabricação;

- possibilidade de produzir peças com formas definitivas, dentro de tolerâncias muito estreitas, de forma muito rápida, sem necessidade de usinagem posterior ou de outras operações de acabamento;
- instalações fabris muito simples (poucas máquinas) e necessitando de pouca mão de obra. Fatores estes que diminuem as chances de refugos e de retrabalho e asseguram a qualidade a um menor custo;
- possibilidade de produzir peças com características estruturais e físicas impossíveis de serem obtidas por qualquer outro processo metalúrgico (razões termodinâmicas).

Em função dos aspectos citados e da própria crise energética atual, é fácil perceber e admitir a sua crescente expansão como um processo rápido, limpo, barato e, portanto, extremamente competitivo.

Basicamente e de forma sucinta, os processos de metalurgia do pó são constituídos das seguintes etapas [2]:

- obtenção dos pós (matéria-prima);
- mistura dos pós (em proporções convenientes);
- compactação dos pós (vários processos);
- sinterização (atmosferas controladas diversas);
- outras etapas (se for o caso).

2.2 - OBTENÇÃO DOS PÓS

A matéria-prima na metalurgia do pó constitui um fator básico, principalmente no que diz respeito a sua composição química e uniformidade. Por esse motivo, é imprescindível o controle rigoroso dos pós, o que significa que todas as suas características devem ser conhecidas e determinadas com a maior profundidade possível.

Entre as características mais importantes dos pós metálicos estão a forma e o tamanho das partículas individuais. Para o projeto de uma peça sinterizada, a distribuição

granulométrica das partículas é outra informação extremamente importante. Os vários métodos de obtenção de pós metálicos conduzem a diversas formas, tamanhos, distribuição e outras características dos pós, sendo imprescindível o domínio do processo de obtenção e caracterização dos mesmos para se chegar a uma peça final que atenda aos quesitos especificados.

De forma resumida, os métodos de obtenção dos pós podem ser enquadrados nas seguintes classes:

- Reações químicas e por decomposição.
- Atomização de metais fundidos.
- Decomposição eletrolítica.
- Processamento mecânico de materiais sólidos (moagem, fragilização por hidrogênio, etc.).

No capítulo relativo ao procedimento experimental desenvolvido neste trabalho, será feita uma maior explanação sobre os pós aqui utilizados.

2.3 - MISTURA DOS PÓS

Os pós a serem introduzidos para criar uma determinada liga devem ser previamente pesados nas proporções adequadas e necessárias à composição da mesma. De posse destes pós, deve-se proceder a mistura dos mesmos para que haja uma boa distribuição estatística (homogenização mecânica) que venha criar, após a sinterização, uma melhor isotropia do produto sinterizado.

Os pós são misturados em equipamentos diversos, sendo os mais comuns os misturadores tipo "Y" ou duplo cone. O efeito de mistura pode ser ainda obtido por outros equipamentos que, em alguns casos, agregam à operação um certo efeito de moagem (há uma redução do tamanho das partículas). Busca-se também introduzir nesta etapa, substâncias que criem um efeito de "lubrificação" para melhorar a compactabilidade e reduzir o desgaste do ferramental.

Durante a etapa de mistura há que se estar atento ao fato de que pós com densidades e granulometrias muito distintas podem se segregar. Isto causará anisotropia localizada que comprometerá as peças. Este fato requer a escolha adequada do equipamento em função dos tipos de pós a serem misturados.

Na etapa de mistura deve-se dar atenção muito especial ao aspecto da lubrificação das matérias-primas e do ferramental.

Na compactação, em que geralmente são usadas matrizes rígidas, as superfícies das cavidades destas deverão ser lubrificadas, bem como os punções que se alojarão nestas cavidades, com o intuito de reduzir o atrito e diminuir o risco de grimpamento do ferramental, principalmente ao se levar em conta a alta velocidade com que são produzidos os compactados.

O lubrificante é introduzido em pequenas quantidades com o objetivo de que seja facilmente afastado das regiões onde se deseja um contato íntimo entre as partículas (obtido durante a compactação) para não prejudicar a difusão. Por este aspecto, os lubrificantes geralmente devem ter baixa tensão de cisalhamento, bem como, estarem totalmente volatilizados nas temperaturas de sinterização.

Levando-se em conta o aspecto da remoção do lubrificante durante a etapa de sinterização, as pequenas quantidades do mesmo se justificam para que não haja um prejuízo para estes equipamentos (resistências, revestimentos, câmaras, bombas de vácuo, etc).

Os lubrificantes mais comuns são o ácido esteárico, os estearatos de metais como o estearato de zinco e de lítio e as ceras sintéticas. Sem lubrificação, a pressão necessária para retirar os compactados da matriz aumenta rapidamente. Isto faz com que, depois de algumas peças terem sido compactadas, poderiam ocorrer sérios problemas na matriz durante a compactação automática.

O lubrificante é mais comumente introduzido na forma de pó fino misturado com os pós de metal. A quantidade de lubrificante adicionada (geralmente de 0,5 a 1% em peso) depende sobretudo da forma do compactado, por exemplo, em peças de formato complexo utilizam-se maiores quantidades de lubrificante com a finalidade de se reduzir a pressão de compactação. O tempo de mistura é um fator importante, pois tempos muito longos podem levar a resultados contrários aos esperados, como por exemplo a segregação de algum componente por diferença de densidade e, tempos curtos podem resultar em misturas imperfeitas. Além disto, o tempo e a intensidade da mistura afetarão as propriedades da mesma, como fluidez e densidade aparente. Para a maioria das misturas, os tempos variam entre 20 e 40 minutos.

Nos Estados Unidos, misturas de pós de metal e lubrificante são feitas em grandes quantidades nas fábricas produtoras de pós metálicos, as quais fornecem também aos fregueses, as chamadas "pré-misturas" ("premixes"). Isto significa que o controle das propriedades do pó, tais como a fluidez e a densidade aparente da mistura final e, em muitos casos, também as variações dimensionais do compactado durante a sinterização, tornam-se primariamente, responsabilidade do produtor do pó. Nos casos onde possam ocorrer maiores períodos de estocagem dos pós pré-lubrificados, a opção de comprá-los deve ser avaliada com mais critério.

A lubrificação das peças compactadas em processo automático, deve ser feita na forma de mistura de pó e lubrificante e não na forma de lubrificação das paredes do corpo da matriz e do punção. Existe uma pequena vantagem na mistura do lubrificante com os pós porque ela proporciona lubrificação não somente nas paredes mais também entre as partículas do pó. Dados relacionados com a densidade a verde dos compactados e a quantidade de lubrificante misturado com o pó confirmam isto. Além disso, a densidade a verde dos compactados com lubrificação das paredes da matriz (sem adição

de lubrificante no pó), é levemente menor do que aquela dos compactados de misturas de pó de metal e lubrificante.

A lubrificação através da mistura de pós de metal e lubrificante tem, todavia, sérias desvantagens. Os lubrificantes adicionados deveriam se decompor durante a operação de sinterização e os produtos da decomposição serem totalmente removidos na zona de pré-aquecimento do forno. Entretanto, pequenos resíduos de lubrificante, que ficam nos compactados, geralmente não são considerados prejudiciais. Esta retirada do lubrificante decomposto requer uma renovação relativamente alta da atmosfera protetora e faz com que a manutenção de todo o equipamento seja mais freqüente. Nos compactados a serem sinterizados em fornos a vácuo ou por indução, deve-se remover o lubrificante numa operação prévia separada (pré-sinterização). Os lubrificantes também reduzem drasticamente a resistência a verde dos compactados (em geral para a metade da resistência a verde dos pós compactados sem lubrificantes).

A compactação automática com lubrificação das paredes da matriz é tecnicamente praticada e esses sistemas de lubrificação têm sido patenteados.

2.4 - COMPACTAÇÃO

Nesta operação, os pós (depois de pesados e devidamente misturados) são conformados em uma matriz, conferindo ao "compactado verde" resultante a forma final especificada e uma resistência mecânica suficiente para ser manuseado. A compactação convencional é sempre executada em prensas mecânicas ou hidráulicas. Uma quantidade pré-determinada de pó é colocada numa cavidade formada pela matriz e machos, e é então compactada por uma série de deslocamentos dos punções superiores, inferiores, matriz e machos, à temperatura ambiente.

Para o caso dos pós de metais dúcteis, baixas pressões (menores que 35 MPa), são suficientes para que se obtenha compactados que possam ser manuseados, enquanto que, para os pós de metais frágeis são necessárias pressões maiores.

Quando um pó é compactado, a densidade e a resistência a verde aumentam com a pressão de compactação, pois as áreas de contato entre as partículas também aumentam. Contudo a resistência a verde é menor que a resistência das peças sinterizadas porque as superfícies das partículas de pó são diferentes tanto sob o ponto de vista microscópico quanto macroscópico. A área de contato entre as partículas é muito pequena e além disso as superfícies estão recobertas com um filme de óxido e pode ainda haver gases absorvidos, que interferem na adesão entre as partículas.

A densidade e a resistência a verde de um compactado dependem ainda das propriedades mecânicas do pó, tais como, dureza, resistência e procedimento de endurecimento deste pó. Compactados de metais dúcteis são mais densos, em termos de densidade relativa, do que o metal sólido e têm maior resistência a verde do que aqueles oriundos de pós de metais mais duros, para uma dada pressão de compactação. As partículas de metais dúcteis se deformam mais intensamente, produzindo áreas de contato mais extensas, que aumentam a difusão.

A densidade a verde dos compactados de pós finos é geralmente menor que a de pós grosseiros. A resistência a verde depende principalmente do formato das partículas do pó: formatos irregulares (mais ou menos equiaxiais) e superfícies ásperas resultam em compactados com maiores resistências a verde do que aqueles de partículas esféricas ou na forma de escamas.

Durante a compactação, quando superfícies lisas e regulares estão em contato, a adesão entre elas é pequena (área de contato é pequena); entretanto, quando a pressão é aplicada, esta área é aumentada devido às deformações plásticas. Para se produzir contatos completos entre estas superfícies são necessárias pressões extremamente altas. Com o aumento da

pressão aplicada, a densidade do pó aumentará, pois haverá uma redução na porosidade. A relação entre a pressão aplicada e a densidade (ou porosidade) tem sido estudada por um grande número de pesquisadores [3], [4], [5] e [6], os quais têm procurado estabelecer uma relação matemática entre elas. Muitos desses trabalhos têm conseguido algum êxito em peças compactadas em matrizes rígidas, apesar da densidade através do compactado variar consideravelmente. Somente em peças compactadas isostaticamente, a distribuição da densidade é mais uniforme.

Para se entender melhor o comportamento dos pós metálicos sob pressão, é apresentada a seguir a figura 2.1 que trata da compactação de amostras cilíndricas de pó de ferro. Os comentários relativos a este caso podem também se estender a outros compactados.

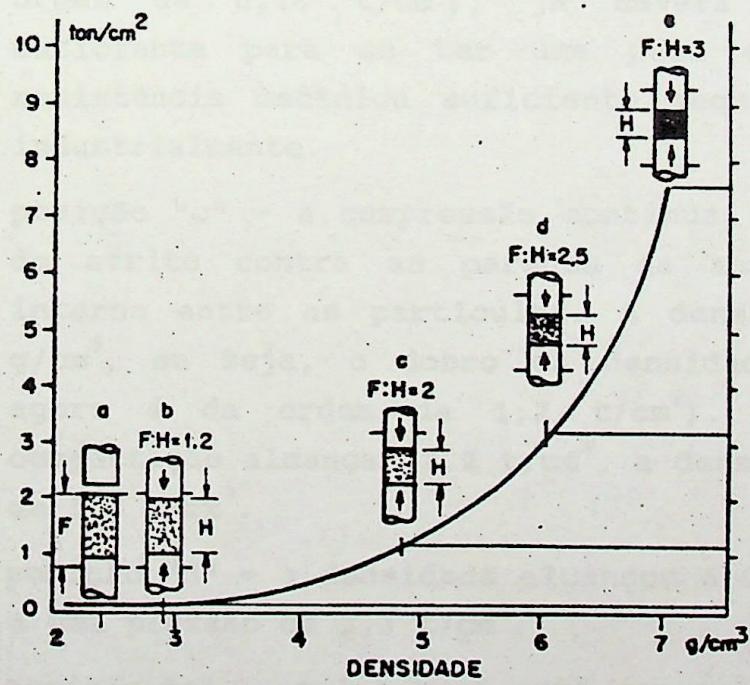


Figura 2.1 - Compactação de pó de ferro.

- posição "a" - a matriz é uniformemente preenchida com pó (densidade aparente de $2,4 \text{ g/cm}^3$).
- posição "b" - os punções se deslocaram de uma pequena distância (o pó foi levemente compactado - pressão de compactação aproximada de $0,1 \text{ t/cm}^2$); a densidade aumentou de 2,4 para $2,9 \text{ g/cm}^3$. Até aqui, a compactação apenas causou o adensamento do pó, sem deformação das partículas, e evidentemente, sem nenhuma adesão entre elas. Se o pó for removido da matriz, se desagregará, sem contornos definidos. A partir desse ponto, o aumento da pressão aplicada resultará em deformações plásticas das partículas. As partes mais salientes de cada partícula individual se deformarão ou quebrarão e um ancoramento, devido ao entrelaçamento das partículas, acontecerá. Parte dessa pressão é transmitida através da massa do pó, causando considerável atrito entre as partículas de pó e entre a matriz e punção. Quando a densidade for de $3,2 \text{ g/cm}^3$ (que corresponde a uma pressão da ordem de $0,16 \text{ t/cm}^2$), já haverá adesão intergranular suficiente para se ter uma peça cilíndrica, porém sem resistência mecânica suficiente sequer para ser manuseada industrialmente.
- posição "c" - a compressão continua, bem como a influência do atrito contra as paredes da matriz, além do atrito interno entre as partículas. A densidade já alcançou $4,8 \text{ g/cm}^3$, ou seja, o dobro da densidade inicial (a pressão agora é da ordem de $1,2 \text{ t/cm}^2$). Quando a pressão de compactação alcançar $2,2 \text{ t/cm}^2$, a densidade estará por volta de $5,5 \text{ g/cm}^3$.
- posição "d" - a densidade alcançou $6,0 \text{ g/cm}^3$, correspondente a uma pressão de $3,3 \text{ t/cm}^2$.
- posição "e" - aqui a peça está com sua altura reduzida a $1/3$ da original.

A densidade de 5,5 g/cm³ é a menor densidade que se utiliza em peças estruturais de ferro. Se uma peça com densidade inferior a essa for sinterizada, suas propriedades mecânicas serão pobres para aplicações práticas. Alguns mancais auto-lubrificantes de ferro têm densidade entre 5,7 e 6,2 g/cm³. Após esses valores de densidade, as pressões de compactação envolvidas sobem cada vez mais acentuadamente, causando consideráveis deformações plásticas entre as partículas e consequente atrito interno e contra as paredes da matriz.

Fica claro que, do ponto de vista econômico, não se deve levar a densidade a valores extremos, já que isso acarreta rápido desgaste do ferramental. Na prática (em cerca de 90% dos casos) procura-se trabalhar na faixa de 5,7 a 6,8 g/cm³ para peças de ferro, o que conduz a processos bastante econômicos. Para mancais auto-lubrificantes de bronze, as densidades mais usuais estão entre 5,8 e 6,9 g/cm³.

Em qualquer avaliação de densidade e distribuição de esforços (pressões) num pó compactado, é oportuno recordar a diferença na transmissão de pressão num líquido e em uma coluna de pó confinado. Os pós se comportam de modo diferente. Quando os pós são compactados em matrizes, eles fluem principalmente na direção da pressão aplicada. Se o punção compactar unidirecionalmente pelo topo, o pó na parte inferior da cavidade ficará submetido a pressões menores e portanto menos compactado. É importante notar que até o momento, a maior parte das operações de compactação em matrizes rígidas são feitas de modo que a pressão seja aplicada tanto por cima quanto por baixo e não pelos lados.

Devido ao fato da pressão ser aplicada somente pelo topo e pelo fundo, as formas que podem ser compactadas são limitadas. Peças com reentrâncias em ângulos, furos em ângulo com a direção de compactação ou filetes de rosca de porcas ou parafusos não podem, em geral, serem produzidos pela compactação (neste tipo de compactação).

2.5 - SINTERIZAÇÃO

A sinterização é a etapa de maior complexidade. É um processo onde um grande número de variáveis estão envolvidas e engloba uma série de fenômenos que ocorrem simultaneamente, variando no tempo. Como conceito geral, podemos entender a sinterização como sendo um transporte de matéria por ativação térmica, que tem como resultado o fortalecimento dos contatos entre as partículas, a alteração da geometria dos poros e a redução dos gradientes químicos. Este transporte de massa objetiva a redução de energia livre do sistema (compactado).

Deve-se considerar também que a sinterização é a etapa que consome maior parcela de energia, e por isto tem forte influência nos custos de produção.

Nas últimas quatro décadas, muitos modelos experimentais sobre sinterização e muitos trabalhos analíticos têm sido feitos [7], [8], [9] e [10]. Eles têm contribuído no sentido de ampliar nossos conhecimentos sobre a prática da sinterização.

É apropriado rever uma vez mais estas observações experimentais, pois elas estão presentes em todas as aplicações comerciais da metalurgia do pó (metais refratários, produtos porosos, peças estruturais, compactados de pós de um único metal, etc.).

Durante a etapa de sinterização, deve-se considerar a influência de muitos fatores entre os quais destacam-se a temperatura, o tempo e o tipo de atmosfera.

Não devemos perder de vista que além dos fatores relacionados com a etapa de sinterização (temperatura, tempo e tipo de atmosfera) os produtos sinterizados estarão ainda influenciados por fatores relacionados à matéria-prima (granulometria, compressibilidade, etc) e ao próprio processo de compactação (pressões, tipo de compactação, etc.). Pode-se observar do exposto que as características e propriedades dos produtos sinterizados devem ser resultantes de uma análise

profunda e global da tecnologia empregada. Devido a esta complexidade é comum reportar-se numa determinada etapa a fatores relacionados a outras fases do processo.

Na parte final da revisão bibliográfica serão feitas considerações mais abrangentes sobre os produtos sinterizados, levando-se em conta todos esses fatores simultaneamente.

Por ser a sinterização a etapa mais importante na tecnologia da metalurgia do pó, achamos oportuno discorrer mais amplamente sobre esta etapa. Devido às variáveis envolvidas no processo, faz-se necessário um bom conhecimento dos fornos de sinterização e das atmosferas utilizadas nos mesmos.

2.5.1 - FORNOS DE SINTERIZAÇÃO

Nessa seção serão abordados, de maneira sucinta, os fornos de sinterização. O conhecimento destes será de extrema importância para o sucesso dos produtos sinterizados. Os principais fornos para sinterização são:

- Fornos contínuos com atmosferas protetoras (usados em larga escala na sinterização de peças estruturais, mancais auto-lubrificantes e ocasionalmente metais duros).
- Fornos para produção de lotes definidos de peças, com atmosferas protetoras (para sinterização de peças de material refratário e suas ligas, peças de metal duro e peças de outros materiais cuja sinterização em fornos contínuos poderia ser inviável).
- Fornos para sinterização a vácuo, incluindo o tipo para a produção de lotes de peças e contínuo (para sinterização de peças estruturais, materiais refratários e magnetos (Alnico)).
- Fornos especiais (que devido à natureza deste trabalho e pela especificidade do assunto, não serão abordados).

A - FORNOS CONTÍNUOS COM ATMOSFERAS PROTETORAS

Os fornos contínuos para sinterização com atmosferas protetoras foram desenvolvidos a partir daqueles usados em brasagem de cobre e em recozimento brilhante, onde as atmosferas protetoras também são necessárias. Eles possuem 3 zonas:-

- Uma zona de pré-aquecimento.
- Uma zona de aquecimento (alta temperatura)
- Uma zona de resfriamento.

O pré-aquecimento tem como finalidade expelir o lubrificante usado durante a compactação. A zona de pré-aquecimento deve ser extensa o suficiente para que os produtos da decomposição através da volatilização do lubrificante sejam completamente removidos, antes das peças entrarem na zona de alta temperatura, pois produtos como o carbono ou o zinco (do estearato de zinco) afetam os elementos de aquecimento e o revestimento cerâmico da zona de alta temperatura. A taxa de lubrificante removido deve ser baixa o suficiente para que as peças não se fissurem.

A zona de pré-aquecimento geralmente faz parte da região de atmosfera controlada do forno aquecido com resistências elétricas. Desta maneira, o lubrificante volatilizado é dissipado junto com o gás da atmosfera protetora.

Em alguns casos, a zona de pré-aquecimento consiste de uma câmara semi-mufla separada ou uma câmara aquecida através de tubos radiantes, nos quais as peças são aquecidas numa temperatura máxima de 430°C. Nesta temperatura as peças não são excessivamente oxidadas, mesmo sem a atmosfera protetora. Um novo desenvolvimento consiste de uma câmara de pré-aquecimento rápido, menor que a usual, onde se utiliza um queimador, cujos gases quentes da combustão colidem com as peças que entram a fim de volatilizar e queimar o lubrificante.

A temperatura na zona de aquecimento (alta temperatura) deve ser rigorosamente controlada, pois esta tem grande influência sobre as variações dimensionais das peças durante a sinterização e também sobre as propriedades mecânicas. Em grandes fornos, com zonas de aquecimento de 3 metros ou mais de comprimento, são necessários controles individuais colocados nas várias sub-zonas.

Há um tipo de forno contínuo que possui uma mufla hermética na zona de aquecimento. Esta mufla é necessária nos fornos que são aquecidos com combustíveis (gás ou óleo), porque os produtos da combustão não formam uma atmosfera apropriada para fornos de sinterização. Muflas também podem ser utilizadas em fornos aquecidos eletricamente, porém o controle da atmosfera deve ser extremamente cuidadoso, particularmente baixo ponto de orvalho. Somente as muflas metálicas a gás são realmente herméticas. Elas são feitas geralmente com a liga Inconel 600 (75% Ni, 15% Cr e restante ferro) ou a 601 (60% Ni, 23% Cr e restante ferro). Esses materiais são usados em temperaturas de até 1200°C. Muitos fornos elétricos não têm uma mufla, mas uma carcaça feita de chapas do aço, revestidas com refratários. Os elementos de aquecimento são montados na superfície interna do revestimento refratário com radiação diretamente sobre as peças a serem sinterizadas. A presença de monóxido de carbono em muitas atmosferas protetoras deve ser considerada, dentro de certo valor, durante a escolha dos refratários do forno. Na faixa de temperatura entre 430 e 650°C aproximadamente, o monóxido de carbono se decompõe, formando carbono e dióxido de carbono. O óxido de ferro e também outros óxidos são reduzidos por esta reação, portanto os refratários para altas temperaturas não devem conter estes óxidos.

Para fornos de altas temperaturas (1260 a 1320°C), em que se utiliza hidrogênio ou amônia dissociada, além do ponto de orvalho ser muito baixo, os refratários que contém sílica como aglutinante não podem ser usados porque a sílica é reduzida pelo hidrogênio muito seco. Nestes fornos, são necessários refratários de alumina pura.

Existem 5 tipos de elementos para aquecimento elétrico muito utilizados em fornos contínuos para sinterização com atmosferas protetoras:-

- Ligas com 80% Ni - 20% Cr para temperaturas até 1290°C.
- Carboneto de silício para temperaturas até 1370°C.
- Molibdênio Metálico para temperaturas até 1700°C.
- Dissiliceto de Molibdênio (MoSi_2) também para temperaturas até 1700°C (KANTAL):

Os elementos metálicos de aquecimento (Ni-Cr, Fe-Cr-Al, Mo) são mais comumente usados na forma de fios, de tiras ou hastes dispostas longitudinalmente no forno. Elementos de carboneto de silício (GLOBAR ou HOTROD) são usados, na forma de cilindros maciços ou ocos colocados perpendicularmente à direção de deslocamento das peças dentro do forno. Os elementos de aquecimento à base de Ni-Cr, Fe-Cr-Al e o carboneto de silício podem ser aquecidos em ambos os meios:- ar e atmosfera protetora. Elementos de Molibdênio devem ser aquecidos, praticamente desde a temperatura ambiente, em atmosfera de hidrogênio ou amônia dissociada. Elementos à base de dissiliceto de molibdênio têm como principal vantagem o fato de poderem ser aquecidos ao ar até as temperaturas alcançadas nos fornos aquecidos com elementos à base de molibdênio metálico. Existem, entretanto, ainda problemas, particularmente em relação ao projeto apropriado dos fios de dissiliceto de molibdênio para elementos de aquecimento.

A zona de resfriamento dos fornos contínuos de sinterização com atmosfera protetora deve ser longa o suficiente para que as peças saiam frias e não se oxidem. O projeto usual consiste de dois suportes longos separados da zona seguinte por uma região envolvida por uma câmara de água. A temperatura da água é controlada para evitar a sua condensação na zona de resfriamento. Um novo desenvolvimento é o tipo de zona de resfriamento na qual a velocidade de resfriamento é controlada pela circulação da atmosfera protetora através desta.

Um importante fator a ser considerado nos fornos contínuos de sinterização é o método pelo qual as peças são transportadas através do forno. Os quatro métodos geralmente mais utilizados são:-

- Empurrador mecânico.
- Esteira.
- cilindros (roletes).
- Translado mecânico passo a passo.

As temperaturas nos fornos de sinterização são medidas e controladas por termopares. Para temperaturas mais altas, são utilizados pirômetros, onde um sistema de lentes é focado sobre uma região característica na zona quente e um grupo de termopares (uma pilha térmoeletrica) mede a temperatura no foco do sistema óptico, a qual está diretamente relacionada com a temperatura da região característica, através da radiação.

O tipo mais simples de controlador em fornos para sinterização é o controlador liga-desliga. Quando a temperatura exceder o valor estipulado, o controlador fecha uma válvula (gás queimado nos fornos) ou abre um contato (fornos aquecidos eletricamente) e abre uma válvula ou fecha um contato quando a temperatura baixar do valor estipulado.

Um segundo tipo mais sofisticado é o controle proporcional. Esses controles para fornos elétricos regulam a duração relativa do tempo ligado e do tempo desligado, de acordo com o valor, com a velocidade ou com a duração das mudanças de temperatura.

Um terceiro método para manter a temperatura constante, que é particularmente usado em fornos com elementos de aquecimento de Molibdênio, é o reator de núcleo saturado, consistindo de um transformador especial e bobinas regulares de corrente alternada conectadas com a carga. O referido reator tem também um enrolamento (bobina) de corrente contínua que é conectada com o instrumento medidor de temperatura através de

um amplificador. Mudanças na bobina de corrente contínua, causadas pelas variações de temperatura, alteram a impedância do transformador, isto causa a circulação de corrente nos elementos de aquecimento do forno. O consumo de um forno provido com um reator de núcleo saturado nunca será maior que aquele necessário para manter o forno a uma temperatura constante e portanto evita flutuações da temperatura nos elementos de aquecimento e no forno, que ocorrem em outros sistemas de controle.

B - FORNOS PARA PRODUÇÃO DE LOTES DE PEÇAS, COM ATMOSFERAS PROTETORAS

Fornos para a produção de lotes de peças são usados para sinterização em atmosferas protetoras quando as quantidades a serem produzidas não justificarem a instalação de fornos contínuos. Neste caso, os fornos usados são similares aos fornos contínuos com empurrador, exceto que as bandejas com peças que alimentam o forno, são colocadas manualmente ou usa-se alimentador automático. Fornos deste tipo são usados para sinterizar peças de metais refratários como molibdênio e tungstênio. Os elementos de aquecimento, neste caso, são fios de molibdênio ou tungstênio. No método clássico de sinterização de metal duro, as peças são envoltas em Al_2O_3 e colocadas em bandejas de grafite e introduzidas no forno tipo série em atmosfera de hidrogênio. Recentemente, fornos a vácuo também têm sido utilizados para sinterizar metal duro contendo somente carboneto de tungstênio como fase carboneto.

Além dos fornos tipo "caixa", fornos tipo campânula, ocasionalmente, têm sido utilizados para sinterização, particularmente nos casos onde é necessário um bom controle da atmosfera.

C - FORNOS A VÁCUO

Os fornos para sinterização a vácuo foram desenvolvidos para sinterizar peças de material refratário e metais reativos como o tântalo, nióbio, zircônio e suas ligas. Esses metais, apesar de reativos, não reagem com os gases nobres (argônio, hélio, etc), portanto estes são usados para a sinterização de metais duros contendo TiC e TaC e também para a sinterização de magnetos de Alnico.

Usualmente, nos fornos a vácuos, o aquecimento é feito através de condutores ocos de cobre, por onde circula uma corrente de alta frequência. Esses condutores envolvem o núcleo do forno, onde se encontram as peças a serem aquecidas.

O forno para sinterização a vácuo pode ser fornecido para a remoção do lubrificante, pré-sinterização e sinterização final. Na etapa de resfriamento dos fornos a vácuo, costuma-se usar um gás inerte que acelera o resfriamento através de um ventilador de recirculação. Um microprocessador digital controla a temperatura e o vácuo através do ciclo. Fornos contínuos para sinterização a vácuo têm sido desenvolvidos, embora os tipos para a produção de lotes de peças propiciem melhor controle do ciclo de sinterização. Nos fornos contínuos, através de uma mesa giratória, promove-se a remoção do lubrificante, sinterização e resfriamento em vácuo [11]. Já naqueles munidos com empuradores, promove-se a remoção do lubrificante em hidrogênio e sinterização a vácuo, com comportas de alto vácuo entre a câmara de remoção do lubrificante e a de alta temperatura e entre esta e a de resfriamento [12].

Fornos para sinterização a vácuo para a produção de lotes de peças são usados para a sinterização de capacitores de tântalo. Os elementos de aquecimento, neste caso, são frequentemente feitos de lâminas de tântalo com uma série de escudos de radiação entre o elemento de aquecimento e a parede fria do forno. Fornos a vácuo também têm sido utilizados para a

sinterização de peças estruturais, inicialmente aquelas de pó de aço inoxidável e mais recentemente aços ao carbono comuns e aços de baixa liga. Fornos para a produção de lotes de peças podem ter uma única câmara na qual a carga é aquecida em vácuo usando eletrodo de grafite como elemento de aquecimento e resfriada na mesma câmara, através da circulação de nitrogênio. O resfriamento deste se dá através de trocadores de calor internos. Alguns destes fornos podem ter também duas câmaras, de modo que o aquecimento em vácuo e o resfriamento pela circulação de nitrogênio são feitos em câmaras separadas. Neste caso a remoção do lubrificante (preferencialmente uma cera sintética e não o estearato de zinco) deve ser feita numa operação separada.

O mais novo desenvolvimento em fornos a vácuo é um forno contínuo para sinterização de peças de ferro e aço com câmara de vácuo usando elementos de aquecimento de grafite. Estes fornos incorporam câmaras com queimadores, portas de vácuo e zonas de resfriamento, através das quais, as peças colocadas em bandejas são transportadas continuamente.

Uma das principais razões pela qual a sinterização a vácuo tem despertado muito interesse é o fato da energia requerida para o suprimento das atmosferas protetoras ser muito alta, podendo chegar a aproximadamente um quarto do consumo da energia total para a sinterização. Conseqüentemente a sinterização a vácuo pode reduzir substancialmente o consumo de energia total no processo.

2.5.2 - ATMOSFERAS DE SINTERIZAÇÃO

A principal finalidade de fornos com atmosferas especiais é controlar as reações químicas entre os compactados e o ambiente do forno. Uma segunda finalidade é queimar os produtos da decomposição dos lubrificantes que se dá na zona de pré-aquecimento do forno. Neste ítem faremos uma abordagem de algumas atmosferas de sinterização, comentando as aplicações, as reações e os fundamentos termodinâmicos envolvidos.

A importância do controle das reações químicas torna-se evidente quando lembramos que a maioria dos compactados a verde são porosos. Os gases da atmosfera de sinterização podem reagir não somente com a superfície das peças, mas podem penetrar pela estrutura porosa e reagir com o interior do compactado. Se a reação com o interior das peças puder ser evitada, não será necessário o uso de atmosferas protetoras. Por isto, peças de pó de alumínio compactadas sob alta pressão, sem a adição de lubrificante, poderão não ter porosidade intercomunicante e portanto poderão ser sinterizadas ao ar. O oxigênio do ar formará óxido de alumínio na superfície da peça, e a fina camada deste óxido prevenirá a reação com o interior da peça.

As reações mais importantes que devem ser controladas são:-

- 1 - Redução de óxidos na superfície das partículas de pó no compactado, possibilitando então o extenso contato entre metal-metal e a prevenção de alguma outra oxidação tanto na zona quente quanto na zona de resfriamento do forno.
- 2 - Carbonatação e descarbonatação nos compactados de ferro e aço.

Outras reações são consideradas de menor importância, embora ocorram e possam, em alguns casos, causar problemas (fragilização por hidrogênio, reações com o nitrogênio, reações da atmosfera com os elementos de aquecimento, etc.).

ATMOSFERAS DE SINTERIZAÇÃO

As principais atmosferas comerciais de sinterização são à base de:

A - Hidrogênio

B - Amônia dissociada

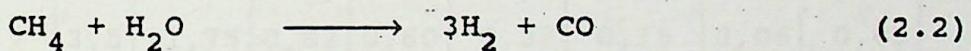
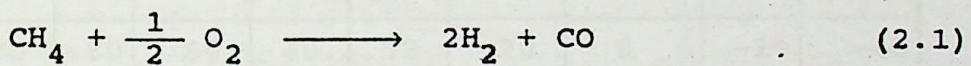


- C - Atmosferas resultantes da combustão parcial de hidrocarbonetos (metano, etano ou propano).
- D - Nitrogênio com ou sem a adição de pequenas quantidades de hidrogênio e/ou metano.

Existem ainda outros tipos de atmosferas mas, propositalmente, julgamos conveniente não nos alongarmos demasiadamente neste assunto.

A - HIDROGÊNIO

Importantes métodos de produção de hidrogênio consistem da eletrólise de soluções aquosas e também dos processos nos quais gases hidrocarbonetos reagem com oxigênio ou vapor para formar misturas de hidrogênio e monóxido de carbono através das reações (2.1) e (2.2).



As misturas resultantes de gases reagem cataliticamente com o vapor para transformar o CO em CO_2 , que é quimicamente absorvido para produzir menos ou mais hidrogênio puro.

O hidrogênio como atmosfera de sinterização é relativamente caro até o presente momento, particularmente em pequenas quantidades, embora investimentos em métodos efetivos de produção de gás estão sob intensivo estudo.

Na utilização do hidrogênio como atmosfera de sinterização, devem ser considerados os seguintes fatores:- sua tendência em formar misturas explosivas com o ar, sua baixa densidade (somente 7% da do ar) e sua alta condutividade térmica (quase sete vezes à do ar). Dependendo do método de obtenção do hidrogênio, este pode conter impurezas, das quais o oxigênio e o vapor d'água são as mais importantes. O oxigênio pode ser removido pela passagem do hidrogênio sobre trocadores de calor de cobre aquecidos ou através de um outro processo,

onde o oxigênio seja removido mais intensamente. Neste caso, o processo consiste da passagem através de purificadores com catalizadores de paládio. O vapor d'água pode ser absorvido pela alumina ativada ou usando-se filtros moleculares. O teor de vapor d'água do hidrogênio ou de qualquer outra atmosfera é habitualmente expresso em termos do ponto de orvalho, isto é, a temperatura na qual o vapor d'água num gás, com um dado teor de água, começa a condensar quando o gás é resfriado. A relação entre o ponto de orvalho e a porcentagem em volume do vapor d'água é mostrada na tabela 2.1 a seguir.

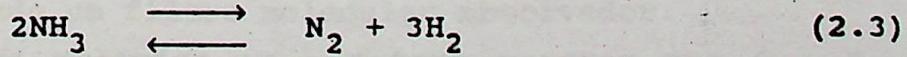
TABELA 2.1 - Relação entre o ponto de orvalho e a concentração de vapor d'água (porcentagem em volume).

PONTO DE ORVALHO	°C	37	27	15	5	0	-7	-18	-29	-40
	°F	100	80	60	40	32	20	0	-20	-40
VOLUME ÁGUA	%	7	3,5	1,75	0,82	0,60	0,37	0,15	0,06	0,02

As atmosferas de sinterização podem ser rapidamente secas para pontos de orvalho entre -40 e -50°C em secadores (desumidificadores) com alumina ativada. Menores pontos de orvalho (da ordem de -80°C) podem ser obtidos usando-se filtros moleculares absorvedores.

B - AMÔNIA DISSOCIADA

A amônia dissociada contendo 75% (volume) de H₂ e 25% de N₂ é produzida a partir da amônia líquida gaseificada num dissociador através da reação:-



A amônia dissociada produzida no dissociador está geralmente seca para pontos de orvalho de -40 a -50°C.

Até recentemente, misturas de hidrogênio e nitrogênio (mais pobres em hidrogênio e mais ricas em nitrogênio do que a amônia dissociada) eram produzidas por combustão parcial da amônia dissociada juntamente com ar ou por conversão catalítica de misturas de amônia e ar. O vapor d'água formado era, subsequentemente, removido do gás por adsorção. Estes métodos de produção de misturas à base de hidrogênio e nitrogênio (mais ricas em nitrogênio) têm sido amplamente substituídas pela amônia dissociada diluída com gás nitrogênio obtido pela destilação fracionada de ar liquefeito.

C - ATMOSFERAS RESULTANTES DA COMBUSTÃO PARCIAL DE HIDROCARBONETOS

Metano, propano e outros gases hidrocarbonetos podem ser parcialmente queimados com ar. No caso do metano, a relação entre os volumes de ar e gás deve estar entre 2,4 : 1 e 9,7 : 1. Para relações baixas Ar-Gás, os produtos da combustão são vapor d'água, dióxido de carbono, hidrogênio, monóxido de carbono e nitrogênio com pequenas quantidades de metano não queimado. No gerador de gás exotérmico, o calor produzido pela reação é suficiente para manter o catalisador à temperatura de reação na câmara. Grande quantidade de vapor d'água produzido na reação é removido pelo resfriamento do gás e condensação deste vapor. Quando o gás é resfriado com água, o ponto de orvalho do gás exotérmico se situa geralmente 6°C acima da temperatura da água de resfriamento. Se for usada a refrigeração, o ponto de orvalho do gás pode ser menor que 5°C.

A partir do gás exotérmico, pode-se produzir um gás completamente pobre em CO_2 , e H_2O , chamado "gás exotérmico purificado", através da absorção destes constituintes. A purificação é feita em 2 passos:- absorção do CO_2 com etanolamina e do vapor d'água com alumina ativada ou em um único passo usando um filtro molecular absorvedor.

Para relações ar - metano menores que 6 : 1, o calor produzido pela reação é insuficiente para manter o catalisador, na câmara de reação, à temperatura adequada. É

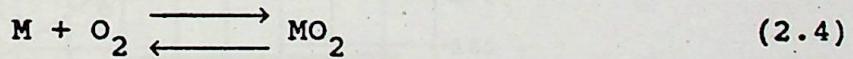
necessária então uma fonte de calor externa para o aquecimento da câmara e isto constitui um gerador de gás endotérmico. Um gás endotérmico muito rico, com relações de ar para metano menores que 2,7 : 1, é instável e tem a tendência para precipitar carbono na forma de fuligem. Se for necessário o controle de carbono, pode ser adicionado gás natural ao gás endotérmico antes deste entrar na câmara do forno.

D - NITROGÊNIO [13]

Atmosferas de nitrogênio, produzido por destilação fracionada de ar liquefeito, estão sendo muito utilizadas ultimamente, devido ao aumento dos preços do gás natural e ao seu suprimento instável em aplicações de sinterização. Estas atmosferas consistem de, no mínimo, 90% de nitrogênio, com o balanço sendo feito com hidrogênio e metano. Os gases nitrogênio, hidrogênio e metano são encanados separados antes de serem misturados e introduzidos no forno. Atmosferas deste tipo estão substituindo, em particular, o gás endotérmico.

- ASPECTOS TERMODINÂMICOS ENVOLVIDOS NA SINTERIZAÇÃO

A reação de oxidação de um metal pode ser escrita da seguinte forma:-



Apesar de estarmos considerando que o óxido tem uma composição química constante, e isto não ser rigorosamente correto, não afetará seriamente o argumento termodinâmico. A equação para a determinação da energia livre da reação (2.4) pode ser escrita:-

$$\Delta G_I = -RT\ln K_P(2.4) = -RT\ln P_{O_2} \quad (2.5)$$

onde:- R → constante do gás.

T → temperatura absoluta.

K_P → constante de equilíbrio da reação.

P_{O_2} → pressão de oxigênio na atmosfera na qual o metal e o óxido estão em equilíbrio entre si, isto é, a pressão na qual a taxa de oxidação do metal é igual à taxa de decomposição do óxido em metal e oxigênio.

Um gráfico mostrando a energia livre para a oxidação de uma série de metais versus temperatura, chamado Diagrama de Richardson [14], é mostrado a seguir na figura 2.2.

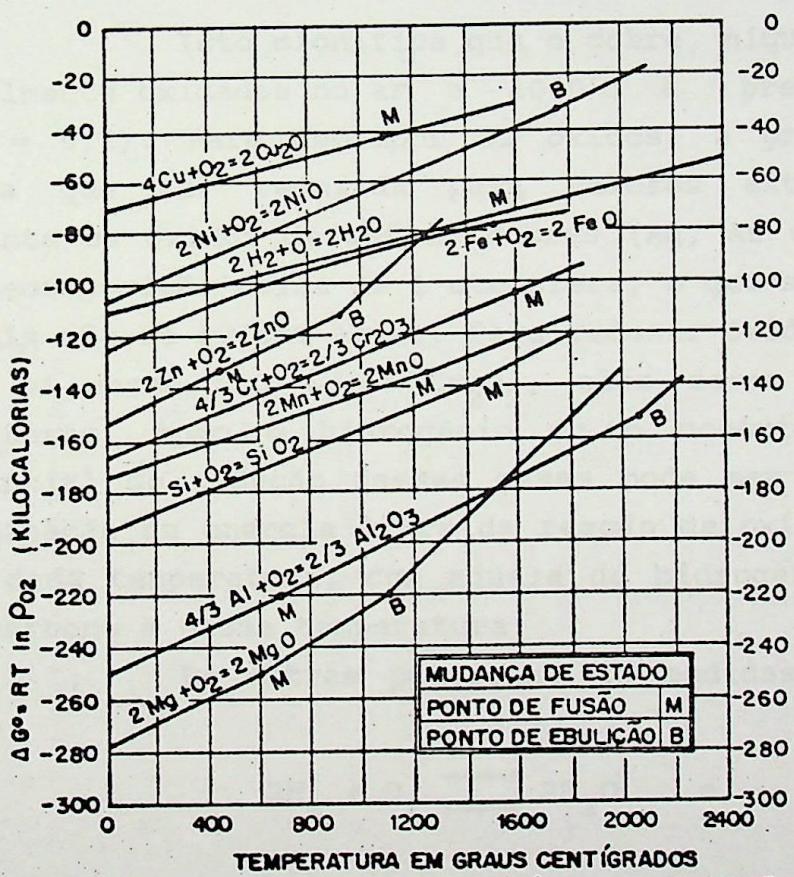


Figura 2.2 - Energia livre padrão de formação de óxidos metálicos

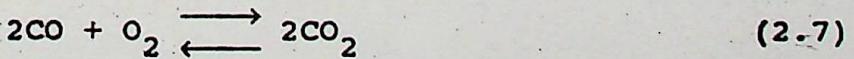
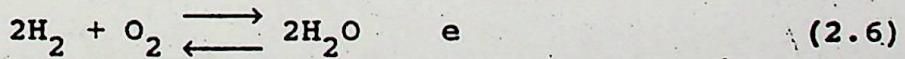
Partindo-se da energia livre a uma certa temperatura, a pressão de decomposição do oxigênio do óxido pode ser facilmente calculada através da equação (2.5).

Verifica-se no diagrama que a energia livre torna-se menos negativa com o aumento da temperatura. Mesmo em temperaturas de sinterização relativamente altas (por exemplo 1000°C), os valores são:-

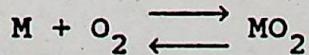
- Para o Cu₂O, os valores são -172 KJ (-41 kcal) correspondendo a uma pressão de oxigênio de 9,4 x 10⁻⁸ atmosferas de oxigênio.
- Para o NiO: -251KJ (-60 kcal) na pressão de 5,2 x 10⁻¹¹ atmosferas de oxigênio.
- Para o FeO: -352KJ (-84 kcal) na pressão de 4,0 x 10⁻¹⁵ atmosferas de oxigênio.

Isto significa que o cobre, níquel e o ferro serão facilmente oxidados no ar a 1000°C à pressão atmosférica (P_O = 0,2). Para decompor os óxidos, a pressão de oxigênio teria que ser reduzida para valores extremamente baixos. Somente os óxidos de metais nobres (Ag, Au e Pt) têm pressões de decomposição acima de 1 atmosfera, o que significa que esses metais não se oxidam ao ar. Para reduzir óxidos como Cu₂O, NiO, FeO ou mesmo ZnO cù o Cr₂O₃, eles devem reagir com gases redutores, como o hidrogênio ou o monóxido de carbono. O potencial de redução desses gases pode ser obtido através da combinação da energia livre da reação de oxidação dos metais a uma dada temperatura, com aquela do hidrogênio ou do monóxido de carbono à mesma temperatura.

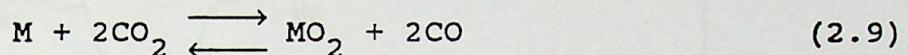
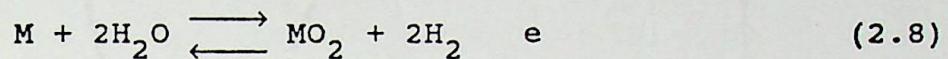
Em outras palavras, as medidas da energia livre de:-



respectivamente devem ser subtraídas da energia livre para



resultando as energias livres das reações:-

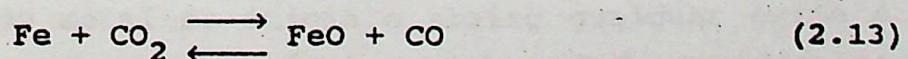
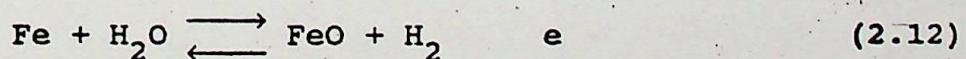


As energias livres das reações (2.8) e (2.9) são escritas como:-

$$-\frac{\Delta G_{(2.8)}}{RT} = K_p_{(2.8)} = 2 \ln \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \quad e \quad (2.10)$$

$$-\frac{\Delta G_{(2.9)}}{RT} = K_p_{(2.9)} = 2 \ln \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \quad (2.11)$$

A partir dos valores da energia livre dessas reações a uma dada temperatura, pode-se calcular as relações das pressões parciais de H_2 e H_2O e de CO e CO_2 nas quais as reações estão em equilíbrio, ou seja, a taxa de redução do óxido com hidrogênio ou com monóxido de carbono é igual a taxa de oxidação do metal com vapor d-água ou com dióxido de carbono. A figura 2.3 [15] a seguir apresenta as curvas para as relações de equilíbrio, em função da temperatura, das reações:-



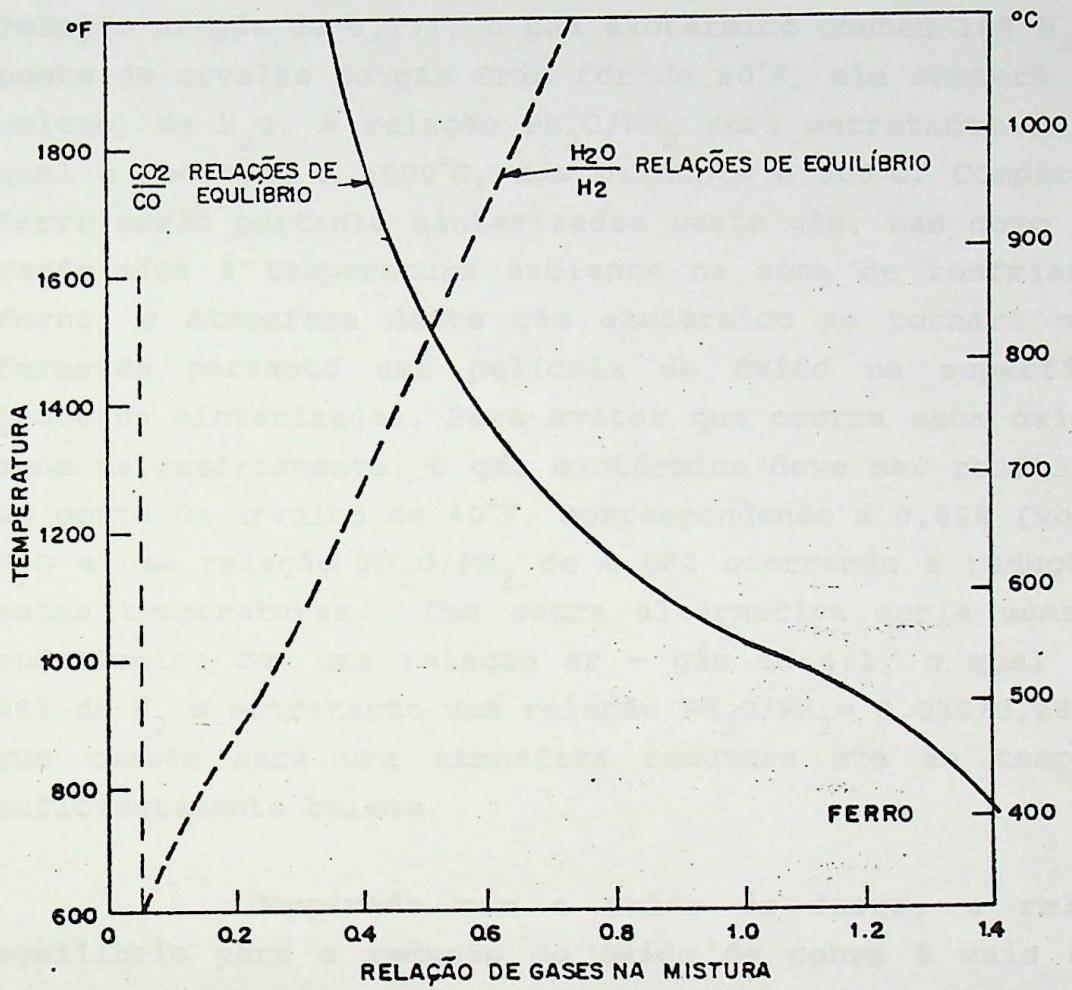


Figura 2.3 - Relações de equilíbrio para as reações $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{H}_2$ e $\text{Fe} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{CO}$, em função da temperatura.

Estas relações representam os limites, acima dos quais a oxidação do metal se inicia e abaixo qualquer óxido é reduzido para metal. Tomando-se como exemplo o FeO, verifica-se que o mesmo será reduzido a 1000°C pelo hidrogênio, se a relação $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ for menor que 0,66 e que a 500°C a relação máxima será de 0,26. Isto pode ser aplicado diretamente para a

sinterização de peças de ferro puro em gás exotérmico. Para uma relação ar-gás de 6,7:1, o gás exotérmico contém 10% H_2 . Se o ponto de orvalho do gás frio for de $80^{\circ}F$, ele conterá 3,5% (em volume) de H_2O . A relação PH_2O/PH_2 será entretanto de 0,35, a qual é redutora a $1000^{\circ}C$, mas oxidante a $500^{\circ}C$. Compactados de ferro serão portanto sinterizados neste gás, mas como eles são resfriados à temperatura ambiente na zona de resfriamento do forno, a atmosfera deste gás exotérmico se tornará oxidante, formando portanto uma película de óxido na superfície dos produtos sinterizados. Para evitar que ocorra esta oxidação na zona de resfriamento, o gás exotérmico deve ser resfriado para um ponto de orvalho de $40^{\circ}F$, correspondendo a 0,82% (volume) de H_2O e uma relação PH_2O/PH_2 de 0,082 ocorrendo a redução até a estas temperaturas. Uma outra alternativa seria usar um gás endotérmico com uma relação ar - gás de 4:1, o qual conteria 28% de H_2 e entretanto uma relação $PH_2O/PH_2 = 0,035/0,28 = 0,125$; que também será uma atmosfera redutora até as temperaturas suficientemente baixas.

Comparado com o óxido de ferro, a relação de equilíbrio para a redução do óxido de cobre é mais alta, de modo que o cobre só se oxidará se for aquecido numa atmosfera de 99% H_2O e 1% H_2 . Para reduzir os óxidos de zinco, cromo, manganês ou silício, o vapor d'água contido numa atmosfera de hidrogênio deve ser mais baixo do que aquele para reduzir o óxido de ferro.

A figura 2.4 [16] mostra as relações entre o ponto de orvalho da atmosfera de hidrogênio, contendo vapor d'água, e a temperatura para os óxidos de vários metais.

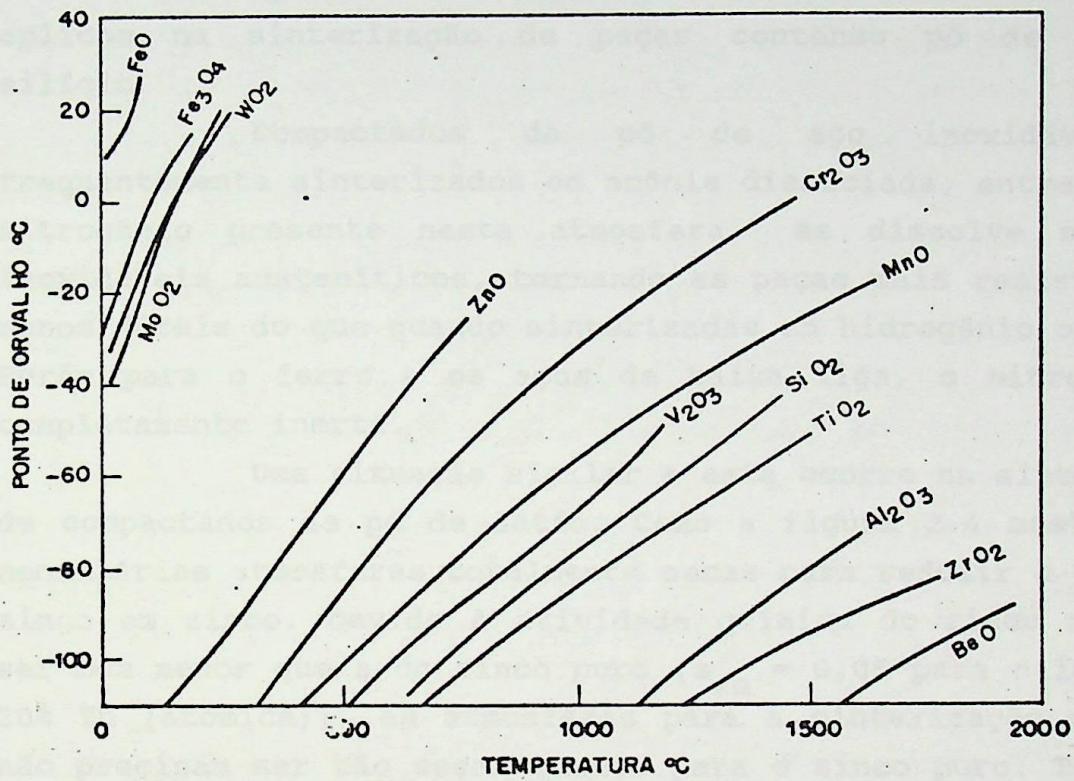


Figura 2.4 - Relações entre o ponto de orvalho da atmosfera de hidrogênio e a temperatura para redução de vários óxidos metálicos.

Através desse diagrama, pode-se ter uma idéia de quão baixo deve ser o ponto de orvalho da atmosfera de hidrogênio para sinterizar peças de aços inoxidáveis austeníticos contendo 18% de cromo. O diagrama se refere ao cromo puro e mostra que a 1000°C, o máximo ponto de orvalho para evitar a oxidação é de -32°C, enquanto que a 1250°C, o máximo ponto de orvalho permitível é de -14°C. Nos aços inoxidáveis austeníticos, o cromo não existe como cromo metálico puro, mas como uma solução sólida na liga. Por esta razão, a atividade termodinâmica de uma liga com 18% de cromo

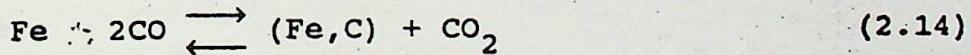
em solução sólida com relação àquela do cromo puro que entra no cálculo e os requisitos de "seca" para a liga, são menos severos que aqueles para o cromo puro. O diagrama indica que com o acréscimo das temperaturas de sinterização, as atmosferas para sinterizar o aço inoxidável podem ter pontos de orvalho maiores com perfeito sucesso. As mesmas considerações se aplicam na sinterização de peças contendo pó de ferro-silício.

Compactados de pó de aço inoxidável são frequentemente sinterizados em amônia dissociada, entretanto, o nitrogênio presente nesta atmosfera se dissolve nos aços inoxidáveis austeníticos, tornando as peças mais resistentes e menos dúteis do que quando sinterizadas em hidrogênio ou vácuo. Porém para o ferro e os aços de baixa liga, o nitrogênio é completamente inerte.

Uma situação similar a esta ocorre na sinterização de compactados de pó de latão. Como a figura 2.4 mostra, são necessárias atmosferas totalmente secas para reduzir o óxido de zinco em zinco. Devido à atividade química do zinco no latão ser bem menor que a do zinco puro ($a_{Zn} = 0,05$ para o latão com 20% Zn (atômica)), as atmosferas para a sinterização do latão não precisam ser tão secas quanto para o zinco puro. Todavia a sinterização dos compactados de pó de latão apresenta outro problema:- quando sinterizados em bandejas abertas (sem uma cobertura), existe uma tendência para a deszincificação, isto é, o zinco sublima da superfície dos compactados, alterando a composição química. Cobrindo as bandejas se inibirá a deszincificação, mas um fino revestimento de óxido sobre os compactados irá reagir com a atmosfera e aumentará o teor de vapor d'água. Em bandejas cobertas, o vapor d'água não é facilmente removido como nas bandejas abertas. Portanto, na sinterização de compactados de latão, a atmosfera deve ser seca o suficiente para que, mesmo com a formação de um certo teor de vapor d'água para uma circulação prevista da atmosfera, este fique abaixo daquele teor que causa oxidação. Peças de pó de latão têm sido sinterizadas com sucesso em atmosferas de amônia dissociada e de gás endotérmico.

- PRINCIPAIS REAÇÕES DE CARBONETAÇÃO E DESCARBONETAÇÃO DURANTE A SINTERIZAÇÃO

Os aços, com pequenos teores de elementos de liga, são importantes materiais para a metalurgia do pó. São geralmente produzidos pela compactação de misturas de pó de ferro e pó de grafite e sinterizados em temperaturas em que o grafite se dissolve no ferro formando a austenita, solução de carbono em ferro γ . As atmosferas de sinterização não devem ser somente redutoras, mas devem estar em equilíbrio com teor de carbono da austenita produzida durante a sinterização. Estas atmosferas não deveriam ser nem carbonetantes, reação na qual o teor de carbono da austenita é aumentado por interação com a atmosfera de sinterização e nem descarbonetantes, reação na qual o teor de carbono é diminuído. Uma atmosfera constituída apenas de monóxido e dióxido de carbono reage com as peças de aço durante a sinterização segundo a reação:



onde:- (Fe,C) representa solução sólida de carbono na austenita. A constante de equilíbrio desta reação pode ser escrita da seguinte maneira:-

$$K_P(2.14) = (\text{P}_{\text{CO}_2} \times a_{\text{C}}) / (\text{P}_{\text{CO}}^2 \times a_{\text{Fe}})$$

Onde a_{Fe} é a atividade do ferro na solução sólida rica em ferro e carbono (austenita). Esta atividade é próxima de 1 e pode ser omitida, resultando na equação

$$K_P(2.14) = \frac{\text{P}_{\text{CO}_2}}{\text{P}_{\text{CO}}^2} \times a_{\text{C}}$$

a_{C} é a atividade do carbono na austenita.

A uma dada temperatura, cada valor de a_{C} corresponde a um certo valor de porcentagem em peso de carbono no aço, na forma de

solução saturada de carbono na austenita. Portanto para cada temperatura, um determinado valor da relação P_{CO_2}/P_{CO}^2 (a qual define o "potencial de carbonatação" da atmosfera de sintetização) corresponde a um certo valor de porcentagem em peso do carbono na austenita.

Existem duas diferenças importantes entre a reação de oxidação-redução ($Fe + CO_2 \rightleftharpoons FeO + CO$) e a reação de carbonatação - descarbonatação:-

- 1^a) A oxidação do Fe ou a redução do FeO depende sobretudo da relação entre a pressão parcial de CO e a pressão parcial de CO_2 , enquanto a carbonatação e descarbonatação depende sobretudo da relação da pressão parcial de CO_2 pelo quadrado da pressão parcial de CO.
- 2^a) Para a reação oxidação - redução existe, a uma dada temperatura, uma relação crítica entre as pressões parciais. Para uma relação P_{CO}/P_{CO_2} maior que a crítica, a atmosfera é redutora, enquanto que para uma relação menor, é oxidante.

Em contrapartida, para uma relação P_{CO_2}/P_{CO}^2 a uma certa temperatura, corresponderá a uma certa atividade do carbono na austenita, isto é, um certo teor de carbono (em peso) na liga. Aumentando-se a relação, diminuirá o potencial de carbonatação, atingindo o equilíbrio para uma baixa atividade, isto é, baixo teor de carbono e causará, portanto, descarbonatação. Para baixas relações de P_{CO_2}/P_{CO}^2 , resultará em carbonatação.

O fato de que a atividade do carbono na austenita pode ser controlada pela relação entre as pressões parciais P_{CO_2}/P_{CO}^2 leva diretamente à regra de fases:-

$$F = 2 + C - P$$

onde:- F → são os graus de liberdade ou o número de variáveis independentes

P → é o número de fases.

C → é o número de componentes, que é igual ao nº de espécies químicas menos o nº de equações químicas ligando estas espécies.

Para a reação (2.14) $(Fe + 2CO \rightleftharpoons (Fe,C) + CO_2)$, tem-se:-

P = 2 (fases sólida e gasosa)

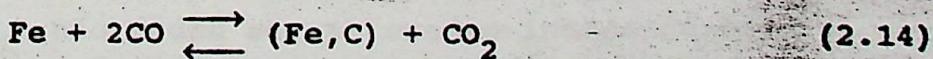
C = 3 (4 espécies químicas (Fe, C, CO e CO₂) menos 1 (uma) equação química ligando-as).

Portanto: F = 3 (graus de liberdade)

Duas dessas variáveis independentes são temperatura e pressão e que são fixadas. A pressão na atmosfera de sinterização é a pressão atmosférica, restando então somente uma variável independente. Isto significa que quando a relação P_{CO₂}/P_{CO}² é escolhida, a atividade do carbono na austenita é fixada e vice-versa (e portanto a porcentagem em peso deste).

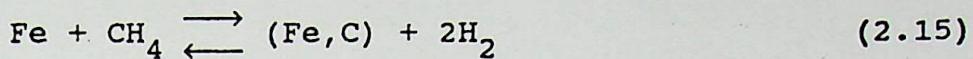
Os compactados de aço são frequentemente sinterizados em atmosfera de gás endotérmico com uma mistura rica de ar e metano (2,7 para 1 respectivamente). Esta atmosfera contém aproximadamente 40% H₂, 20% CO, pequenas quantidades de CO₂, H₂O e CH₄ e o balanço da mistura sendo feito pelo N₂ (40%). À primeira vista, qualquer controle do potencial de carbonatação em tal mistura parece difícil. Todavia, usando a regra de fases, neste caso misturas CO-CO₂, o problema pode ser simplificado.

No caso das misturas CO-CO₂, existe uma reação química de carbonatação-descarbonatação e uma correspondente à constante de equilíbrio, ou seja:-

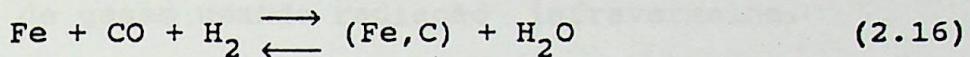


$$K_p(2.14) = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} \times a_C$$

Para a mistura de gás endotérmico existem 2 reações químicas independentes e suas constantes de equilíbrio correspondentes:-



$$K_p \text{ (2.15)} = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CH}_4}^2} \times a_{\text{C}}$$



$$K_p \text{ (2.16)} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}} \times a_{\text{C}}$$

Aplicando a regra de fase para a atmosfera de gás endotérmico contendo H_2 , CO, N_2 , CO_2 , H_2O e CH_4 : - Existem novamente 2 fases (uma solução sólida e uma gasosa) e 8 espécies químicas (Fe, C e os seis gases), das quais devem ser subtraídas 3 equações de conexão [(2.14), (2.15) e (2.16)], perfazendo o número de componentes e também o número de variáveis independentes igual a 5. A temperatura e pressão são escolhidas como 2 dessas variáveis. A pressão parcial do hidrogênio (P_{H_2}) e do monóxido de carbono (P_{CO}) são escolhidas como 2 variáveis independentes adicionais. Pequenas variações nas pressões parciais do gás de carbonatação CH_4 e dos gases descarbonetantes CO_2 e H_2O causarão grandes variações no potencial de carbonatação, mas deixarão P_{CO} e P_{H_2} , praticamente inalterados. Tendo escolhido as quatro variáveis independentes - P, T, P_{CO} e P_{H_2} - resta somente uma variável independente. Deste modo, para um dado potencial de carbonatação (que corresponde a uma certa porcentagem em peso de carbono na liga) existe somente uma possível combinação de P_{CO_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ e P_{CH_4} a uma dada temperatura. Em outras palavras, as pressões parciais de CH_4 , CO_2 e H_2O não podem ser alteradas independentemente uma das outras (qualquer mudança na pressão parcial de um desses gases produzirá automaticamente uma reação química, mudando as pressões parciais dos outros dois). Isto significa também que o potencial de carbonatação da mistura gasosa pode ser obtido através da determinação de apenas uma das pressões parciais ou

concentrações de CO_2 , H_2O e CH_4 do gás endotérmico. Dessas três concentrações, a de água pode ser obtida através de um medidor de ponto de orvalho. Porém é mais comum medir o potencial de carbonatação através da determinação da concentração de CO_2 com um analisador de gases usando radiação infravermelha.

O potencial de carbonatação do gás endotérmico pode não só ser obtido pela medição das concentrações de H_2O ou CO_2 , como pode também ser automaticamente controlado pelo ajuste do potencial de carbonatação para altos valores de carbono, através de pequenas adições de CH_4 ou para baixos valores de carbono, através de pequenas adições de ar.

Uma análise da reação (2.15) entre uma solução sólida de ferro com carbono (austenita) e o hidrogênio, resultando austenita de baixo carbono e metano (sentido inverso da reação), poderia levar à conclusão que sinterizando uma liga ferro-carbono na presença de hidrogênio puro ou amônia dissociada, ambas praticamente livres de metano, poderia resultar na descarbonatação da liga ferro-carbono. Esta reação poderia certamente ser esperada, entretanto se o hidrogênio ou a amônia dissociada forem suficientemente secos, a reação de descarbonatação será muito lenta. Os compactados de ferro-carbono, portanto, podem ser sinterizados em amônia dissociada com um mínimo de descarbonatação, para os tempos usuais de sinterização, se for tomado o cuidado para que o ponto de orvalho no forno de sinterização permaneça suficientemente baixo. O uso de uma outra atmosfera pode representar um risco se seu potencial de carbonatação não estiver em equilíbrio termodinâmico com a concentração de carbono do aço, da mesma forma que para a atmosfera de gás endotérmico, este equilíbrio deve ser mantido.

2.6 - INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DOS PÓS, DO PROCESSO DE COMPACTAÇÃO, DAS CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO E DA MICROESTRUTURA NAS PROPRIEDADES DAS PEÇAS SINTERIZADAS.

2.6.1 - INFLUÊNCIA DA MATÉRIA-PRIMA, DA COMPACTAÇÃO E DAS CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO.

As variações dimensionais em compactados durante a sinterização estão diretamente relacionadas com as variações da densidade. Estes parâmetros são importantes tanto na teoria quanto na tecnologia de sinterização. Em muitos estudos fundamentais, essas variações dimensionais são determinadas em modelos cilíndricos ou retangulares. As diferenças entre as dimensões do compactado a verde e sinterizado nas direções paralela e perpendicular à direção de compactação são denominadas de encolhimento (contração) e crescimento respectivamente. As variações na direção radial e axial não são idênticas, mas a diferença entre elas é normalmente pequena. Durante a sinterização ocorrem variações nas dimensões e na massa, geralmente causadas pela redução do filme de óxido sobre as partículas do pó, devido à atmosfera de sinterização.

As densidades a verde e das peças sinterizadas são frequentemente expressas em porcentagem com relação à densidade do metal sólido. A porosidade total (em porcentagem) é igual a 100 (cem) menos a densidade relativa (também em porcentagem). A densificação é expressa como um parâmetro:-

$$Dds = \frac{Ds - Dv}{Dm - Dv} \times 100 [\%]$$

Dds - densificação durante a sinterização.

Ds - densidade do sinterizado.

Dv (ou Dg) - densidade a verde.

Dm - densidade do metal sólido.

Este parâmetro elimina o efeito das pequenas variações da densidade a verde no cálculo da densificação. Do ponto de vista tecnológico, o controle dimensional durante a sinterização se concentra nas variações entre a direção radial e as dimensões

da matriz onde a peça foi compactada e as dimensões da peça após a sinterização.

Os efeitos da temperatura, do tempo de sinterização, da pressão de compactação e das propriedades do pó sobre as variações dimensionais e da densidade são aqui apresentados, baseados em resultados de experimentos típicos. O mais simples experimento para se estudar essas variações, consiste em aquecer os compactados rapidamente à temperatura de sinterização, mantê-los a esta temperatura por um certo tempo, resfriá-los rapidamente à temperatura ambiente e determinar as variações dimensionais e da densidade entre o estado a verde e o sinterizado. Os dados obtidos são tomados como representativos da contração "isotérmica" dos compactados, embora estejam incluídas as contrações durante o aquecimento e resfriamento.

No início da sinterização, os compactados apresentam uma alta taxa de contração porém com o passar do tempo de sinterização, esta taxa passa a crescer lentamente (estas variações são analisadas com uso de dilatômetros). Para maiores temperaturas de sinterização ocorre mais rapidamente o decréscimo na taxa de contração, porém quanto maior a temperatura, maior será a contração. Pelo exposto, maiores densidades podem ser obtidas mais rapidamente com aumento da temperatura, do que com o aumento do tempo de sinterização.

A influência da pressão de compactação sobre a variação da densidade é mostrada na figura 2.5.

Nesta figura, a densidade dos compactados de pó de níquel carbonila sinterizados a várias temperaturas por 2 horas, é registrada em função da pressão de compactação. Quanto maior a pressão, menor será a contração durante a sinterização. Neste caso, compactados feitos com pó de níquel muito fino, quando sinterizados a 1300°C (91% do ponto de fusão do níquel) apresentam considerável contração e alcançam 88% da densidade teórica, independentemente da pressão de compactação.

Além da pressão de compactação, temperatura e tempo de sinterização, as propriedades do pó, em particular o tamanho de partícula, têm uma grande influência sobre as

variações dimensionais. Quanto mais fino o pó, maior será a contração para um dado tempo de sinterização (maior superfície específica → maior tendência à sinterização).

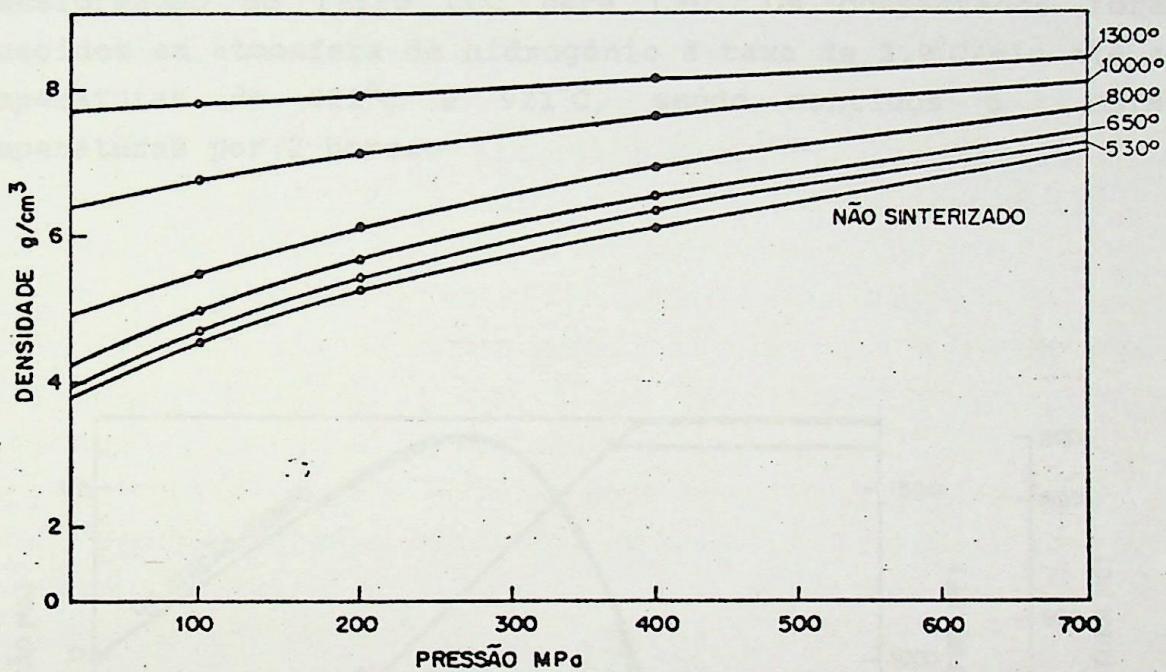


Figura 2.5 - Densidade dos compactados de pó de níquel carbonila sinterizados em várias temperaturas por 2 horas em função da pressão de compactação.

Os exemplos de variações da densidade e das dimensões durante a sinterização, mencionados anteriormente, incluem tanto os metais CFC como os CCC. Do ponto de vista qualitativo, não existe diferença significativa no comportamento dos materiais em relação a esses dois tipos de arranjos atómicos; muito embora os metais CCC, geralmente alcancem densidades próximas às do metal sólido em temperaturas relativamente menores que aquelas dos metais CFC.

A respeito da sinterização das peças de pós de ferro, esses arranjos atômicos são muito importantes, pois o ferro muda da estrutura CCC para CFC a 910°C . A diferença na taxa de contração dos compactados de pó de ferro depende, sobretudo, se eles foram sinterizados abaixo ou acima da temperatura de 910°C .

A Figura 2.6 a seguir mostra o comportamento dos compactados de pós de ferro sinterizados em duas temperaturas diferentes, ou seja, abaixo e acima da temperatura de transformação do ferro CCC para CFC. Os compactados foram aquecidos em atmosfera de hidrogênio à taxa de $3,9^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até as temperaturas de 822°C e 921°C , sendo mantidos a estas temperaturas por 2 horas.

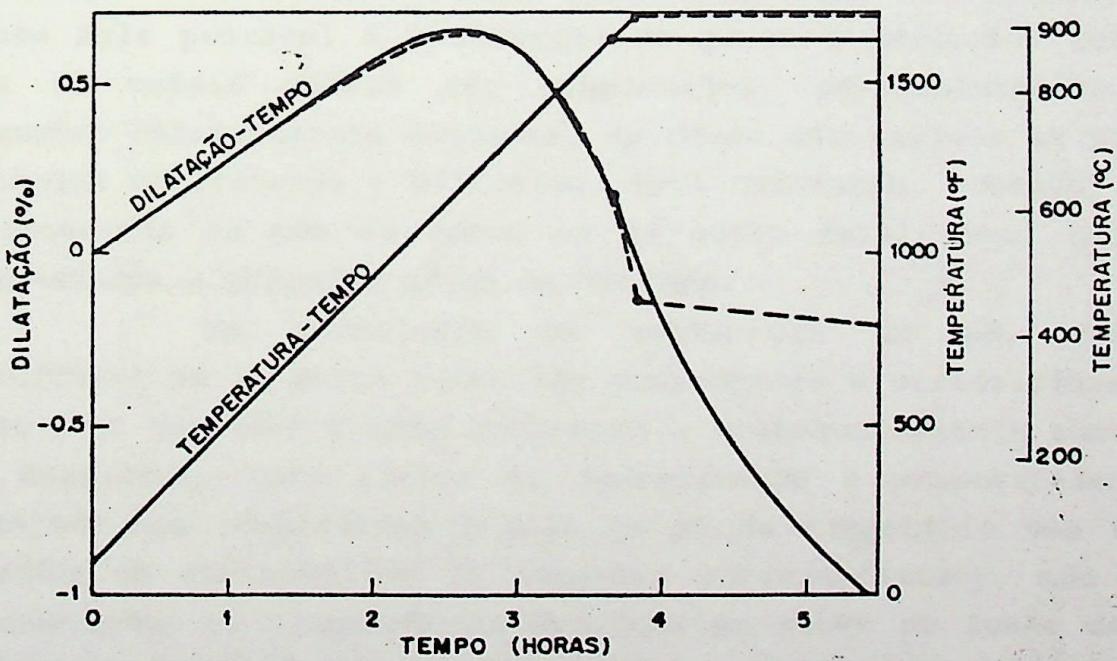


Figura 2.6 - Dilatação dos compactados de pó de ferro reduzido, aquecidos em hidrogênio até 822 e 921°C respectivamente (taxa de $3,9^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e mantidos nestas temperaturas por 2 horas.

Esta figura mostra as curvas de variação da temperatura e da variação dimensional em função do tempo. Para os compactados sinterizados a 822°C, observa-se uma alta taxa de contração durante o estágio da sinterização isotérmica, enquanto que para os sinterizados a 921°C, verifica-se uma rápida contração à temperatura de transformação (910°C) por causa da maior densidade do ferro γ (comparada com a do ferro α). Durante a sinterização isotérmica, porém, a taxa de contração verificada é menor do que aquela dos compactados sinterizados na região α (ferrítica). Uma das razões para esta baixa taxa de contração da fase γ é a diferença na auto-difusão do ferro α e γ . Bem próximo da temperatura de transformação, a auto-difusão do ferro α é 330 vezes mais intensa do que aquela que ocorre no ferro γ . A microestrutura também tem influência na taxa de contração ao lado da auto-difusão.

Os dados e valores apresentados sobre a variação dimensional durante a sinterização mostram que a contração é maior que a dilatação e nos casos onde esta se verifica, a causa mais provável é a absorção de gases e oxidação. Quando pós de metais dúteis são compactados, particularmente em pressões relativamente elevadas, os gases são retidos em poros fechados acarretando a dilatação. Esta dilatação, contudo, não é observada em pós de ferro ou de outro metal duro, quando compactados a pressões acima de 700 MPa.

Na tecnologia da metalurgia do pó, quando partículas de um único metal são compactadas e sinterizadas, é desejável que ocorra alta contração e consequentemente aumento da densidade. Este efeito de densificação é propositalmente almejado nos compactados à base de pó de tungstênio bem fino (usados em resistências de lâmpadas incandescentes), que são sinterizados em temperaturas próximas do ponto de fusão deste material. Nestes casos podem ser obtidas variações de densidade, que sendo inicialmente de 11 g/cm^3 (densidade do compactado), chegam a 18 g/cm^3 após a sinterização.

Na fabricação de peças estruturais usando-se pós de metais puros ou soluções sólidas homogêneas de pós ligados, o objetivo é também obter altas densidades após a sinterização,

pois, assim podem ser obtidas melhores propriedades mecânicas. Todavia o controle das dimensões finais é também um requisito importante. Por esta razão não é desejável que as peças compactadas apresentem grande contração durante a sinterização. Contrações exageradas causam dificuldades em manter sob controle, não só as dimensões, mas também outros requisitos geométricos importantes tais como a planicidade, circularidade, etc. Em resumo, para que os compactados apresentem uma alta densidade à verde é necessário que se utilizem pós de alta compressibilidade.

Para manter sob controle contrações que possam causar inconvenientes, são adicionados propositalmente pós à mistura no sentido de minimizá-las.

Geralmente na produção de peças estruturais de ferro e aço, o gás absorvido (dissolvido), não representa um problema quando estas são compactadas em altas pressões e sinterizadas na faixa do ferro (γ), pois a contração será muito baixa. Por esta razão, é possível sinterizar peças estruturais de ferro e aço sob condições tais que a contração resultante seja pequena (usualmente menor que 0,5%). Na produção de peças sinterizadas de materiais tais como cobre, latão, níquel, prata e aço inoxidável, normalmente não é possível obter propriedades mecânicas satisfatórias sem que ocorra uma razoável contração durante a sinterização. Particularmente as peças de algumas ligas de cobre não podem ser compactadas em altas pressões pois apresentarão dificuldades devido à dilatação durante a sinterização. Elas são compactadas em baixas pressões, resultando, então, numa maior contração durante a sinterização. Para se obter o controle satisfatório das dimensões finais, as peças são frequentemente classificadas de acordo com o tamanho ou, então, recompactadas depois da sinterização.

2.6.2 - O EFEITO DA SINTERIZAÇÃO SOBRE A MICROESTRUTURA

A microestrutura de um compactado à verde, depois de cuidadosamente seccionado, polido e atacado, revela as

partículas do pó original com seus contornos de grãos bem delineados, juntamente com os poros. Este aspecto também é revelado nos compactados que apresentam partículas de tamanhos variados. As partículas maiores do pó podem aparecer achatadas e deformadas dependendo da maior ou menor dutilidade do pó e da pressão de compactação.

Durante a sinterização, ocorre uma transição na estrutura do compactado, ou seja, os contornos das partículas originais podem desaparecer e a estrutura se torna similar àquela do metal na condição de trabalhado e recozido, exceto que contém poros e é constituída de um arranjo de grãos equiaxiais separados pelos contornos dos mesmos. A modificação da estrutura dos grãos durante a sinterização é mostrada na figura 2.7 [10].

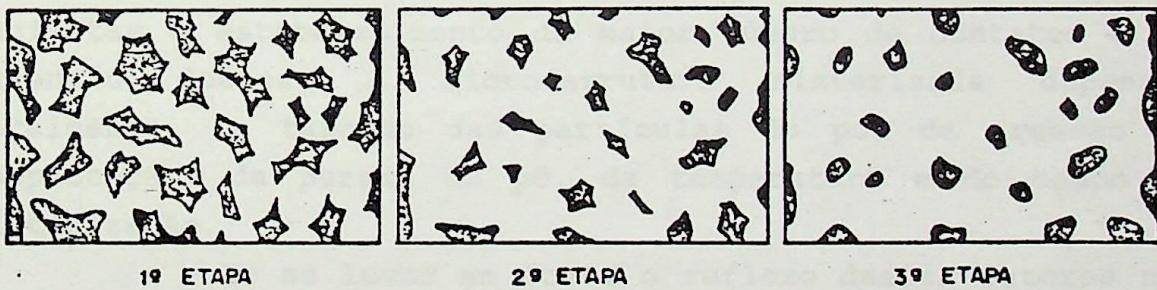


Figura 2.7 - Representação esquemática da evolução da microestrutura durante a sinterização.

Comparando-se o fenômeno de recristalização e crescimento de grão em metais trabalhados a frio e recozidos com os compactados de pós metálicos sinterizados, Sauerwald [17, 18, 19] observou que, nos primeiros, as temperaturas de recristalização e crescimento de grão dependem do grau de encruamento promovido pelo trabalho mecânico a frio (quanto maior o grau de encruamento, menores as temperaturas necessárias); entretanto, durante a sinterização de peças que foram submetidas a altas pressões de compactação, não se observou que a recristalização e crescimento de grão ocorressem

em temperaturas mais baixas, apesar do encruamento intenso ocorrido na compactação. Na análise metalográfica do pó metálico sinterizado, Sauerwald [17, 18, 19] observou-se que o aparecimento da microestrutura sinterizada é, de certo modo, independente da pressão de compactação e ocorre repentinamente em níveis de temperaturas da ordem de dois terços do ponto de fusão, geralmente bem superiores às temperaturas de recristalização e crescimento de grão verificadas nos metais fundidos e trabalhados.

A razão desta afirmação (segundo o autor) é que o crescimento de grão através dos contornos (nos produtos sinterizados) fica restrito enquanto a sinterização não atingir níveis de temperatura onde se verifica um aumento substancial na área de contato entre as partículas. Este aumento da área de contato é impedido pela grande quantidade de vazios. O principal efeito das altas pressões de compactação, sobre o crescimento de grão durante a sinterização, se dá no sentido de facilitar o estabelecimento de maior número de contatos e da extensão destes. A microestrutura sinterizada depende, geralmente, do tamanho das partículas do pó, da pressão de compactação, da pureza do pó, da temperatura e do tempo de sinterização.

Ao se levar em conta o reflexo desses fatores nas propriedades mecânicas do produto final, observa-se que a evolução da quantidade e da forma dos poros é de extrema importância, uma vez que pelo coalescimento e arredondamento dos mesmos há uma sensível variação das propriedades mecânicas (resistência, dureza, etc.). Poros não esferoidizados levam a baixos valores de resistência pela acentuada concentração de tensões nas vizinhanças dos mesmos. Este assunto será mais explorado logo a seguir.

2.6.3 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS PRODUTOS SINTERIZADOS

As propriedades mecânicas das peças sinterizadas dependem de uma gama de fatores de processo, como o tipo de pó utilizado, composição, qualidade da mistura, pressão de

compactação, tempo, temperatura, atmosfera de sinterização, tratamentos térmicos posteriores, etc. Estes fatores estão interligados e por isto, o sistema apresenta vários graus de liberdade, sendo que para cada sinterizado existirá um determinado conjunto de parâmetros de processo que resultará na melhora das propriedades mecânicas.

O estudo das propriedades mecânicas dos produtos sinterizados torna-se mais simples se correlacionarmos estas propriedades com as características microestruturais destes.

As propriedades mecânicas dependerão da porosidade (quantidade, forma, distribuição, etc.) e da microestrutura resultante (transformações, influência de elemento de liga, homogenidade, velocidades de resfriamento, tratamentos pós-sinterização, etc.).

A homogenidade e a microestrutura são características que possuem uma relação de causa e efeito entre si, sendo que o compromisso entre as propriedades mecânicas e o grau de homogenização só tem sentido para concentrações médias constantes. Pesquisas têm sido feitas sobre a relação entre o grau de homogenização e as propriedades mecânicas [10] [20], apesar de se saber que baixas homogenidades provavelmente estão associadas às variações localizadas na microestrutura. Heterogenidades nas peças causam redução das propriedades mecânicas (da temperabilidade [21] da peça como um todo, ou pela concentração de fases localizadas muito duras, que associadas às altas concentrações de tensão pela presença de poros, acabam por fragilizar as peças). A adição de elementos de liga tem sido a forma mais utilizada para se obter as microestruturas adequadas e consequentemente propriedades mecânicas que satisfaçam as necessidades requeridas [7] [8] [9] [22].

O estudo das propriedades mecânicas, em sua relação com as características associadas à porosidade, é tema de exaustiva pesquisa. São propostas equações matemáticas relacionando estas características (em particular a porosidade) com as propriedades mecânicas de sinterizados homogêneos ou puros [23].

De uma maneira geral, a redução da porosidade leva a uma melhoria das propriedades mecânicas como: limite de ruptura (σ_R); tensão de escoamento ($\sigma_{0,1}$); alongamento (ϵ); dureza (H) e resistência ao impacto (E). Para tempos longos de sinterização, onde se processa o arredondamento e coalescimento dos poros, as propriedades de dutilidade e resistência crescem. O alongamento e a resistência ao impacto são diretamente afetados pela forma dos poros (o arredondamento destes melhora estas propriedades). A distribuição dos poros, não sendo homogênea, cria seções de menor resistência (maior concentração de poros), atuando no sentido de reduzir todas as propriedades. Os poros de pequeno tamanho atuam como entalhes devido a sua pequena curvatura, tendo influência idêntica os poros de formato irregular.

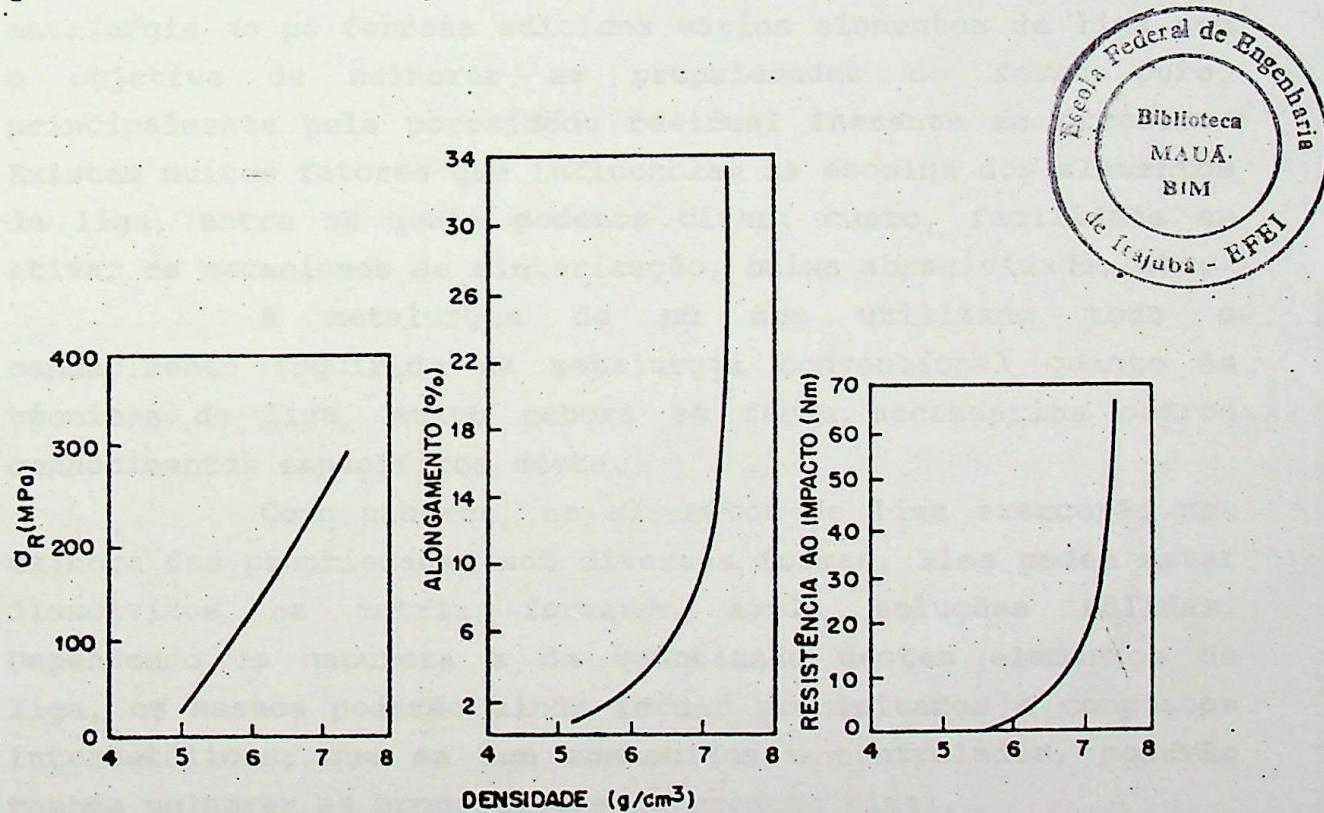
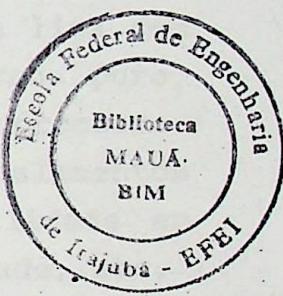


Figura 2.8 - Variação da resistência à tração (σ_R), alongamento ($\epsilon\%$) e resistência ao impacto (E) em função da densidade [24] (ferro sinterizado-pó ASC 100.29 da HÖGANAS - Suécia).



A Figura anterior mostra as curvas representativas das propriedades mecânicas como resistência à tração (σ_R), alongamento ($\varepsilon\%$) e resistência ao impacto charpy (E) em função da variação da densidade de sinterizados à base de ferro puro atomizado (do tipo ASC 100-29 fabricado pela HÖGANAS AB (Suécia)).

2.7 - CONSIDERAÇÕES SOBRE AS TÉCNICAS DE LIGA E DIAGRAMAS BINÁRIOS PERTINENTES A ESTE TRABALHO.

2.7.1 - TÉCNICAS PARA A ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA NA METALURGIA DO PÓ FERROSA.

Assim como na metalurgia convencional, a metalurgia do pó ferrosa adiciona vários elementos de liga com o objetivo de melhorar as propriedades do ferro puro, principalmente pela porosidade residual inerente ao processo. Existem muitos fatores que influenciam na escolha dos elementos de liga, entre os quais podemos citar: custo, facilidade em ativar os mecanismos de sinterização, baixa abrasividade, etc.

A metalurgia do pó tem utilizado todo o conhecimento adquirido na metalurgia convencional quanto às técnicas de liga, muito embora se façam necessários outros conhecimentos específicos desta.

Como sabemos, os elementos de liga exerçerão uma melhora das propriedades sob diversas formas. Eles podem estar dissolvidos na matriz formando assim soluções sólidas. Dependendo da natureza e da quantidade destes elementos de liga, os mesmos poderão ainda formar precipitados e compostos intermetálicos, que se bem conhecidos e controlados, poderão também melhorar as propriedades do produto final.

Como é sabido, a adição de elementos de liga na forma elementar, ou na forma de compostos, cria gradientes de concentração diferentes ponto a ponto que influenciam na difusão, fazendo com que muitas vezes se tornem mais rápidos e eficazes os contatos entre as partículas da matriz.

Na escolha destes elementos deve-se levar em conta que as alterações, que venham a ocorrer durante o processo de sinterização, levem a, pelo menos, alguns dos efeitos:

- O elemento adicionado deverá reduzir a energia de ativação de auto-difusão do elemento predominante (matriz) na temperatura de sinterização, com relação a este elemento puro (aumentar o coeficiente de auto-difusão na mesma temperatura de referência).
- de preferência, o elemento adicionado (ou fase rica do mesmo) deverá ficar localizado nos contornos das partículas, intensificando a difusão superficial (este aspecto será tanto mais intenso quanto menor for o tamanho médio das partículas do elemento adicionado em relação ao tamanho médio das partículas da matriz).
- formação de solução sólida e/ou precipitação de 2^a fase pela adição de quantidades significativas do elemento de liga (em muitos casos acima do limite de solubilidade prevista nos diagramas de equilíbrio pertinentes).

Tendo-se em conta todos os aspectos anteriormente mencionados e também o fato de que certos elementos de liga na forma elementar possam apresentar: dificuldade de serem obtidos na forma fina, grande tendência à oxidação, impossibilidade de se alcançar uma boa homogenidade durante o processo, etc., tem-se recorrido a várias técnicas. Entre elas, destaca-se a introdução dos elementos de liga através de pós pré-ligados, semi-ligados ou sob a forma de portadores de liga (binários, ternários ou mesmo complexos).

A introdução na forma elementar normalmente permite obter maior densidade e menor desgaste do ferramental. Neste caso, corre-se o risco de não haver uma boa homogenização dentro do tempo economicamente viável da sinterização.

Quando se introduzem os elementos de liga na forma de pós pré-ligados, a homogenização é fator menos relevante uma vez que cada partícula tem a composição da liga final desejada. Por outro lado há grande prejuízo na compressibilidade e na vida do ferramental.

No caso de pós semi-ligados (enriquecimento apenas superficial pelo elemento de liga desejado), a homogenização é bastante facilitada, mantendo-se ainda uma boa compressibilidade pois a parte central da partícula mantém a dutilidade original. Este processo tem sido muito utilizado pela indústria detendo uma parcela significativa do mercado de peças estruturais sinterizadas.

Ultimamente tem-se dado especial ênfase à pesquisa visando a introdução de elementos de liga na forma de portadores de liga (master alloys). Neste caso os elementos de liga são combinados numa ou em várias pré-ligas obtidas por fusão, as quais são transformadas em pó. Na definição da composição química destas pré-ligas se leva em conta aspectos que melhorem o processo de obtenção do pó e que, principalmente, acelerem a homogenização (menor tempo de sinterização e diminuição das exigências relativas às atmosferas de sinterização). Em muitos casos, buscam-se ainda composições químicas que permitam o aparecimento de fase líquida transiente durante a sinterização, fator este de extrema importância na cinética da homogenização.

Pelo exposto, conclui-se que as propriedades finais de um produto sinterizado são consequência da superposição de todos os efeitos que tenham sido originados, propositalmente ou não, durante o processo (efeitos de ativação, formação de solução sólida, precipitação de segunda fase, etc.).

2.7.2 - DIAGRAMAS BINÁRIOS PERTINENTES A ESTE TRABALHO

SISTEMA FE + P

O fósforo pertence ao grupo de elementos que, em presença do ferro, funcionam como estabilizadores da ferrita (fase α). Este elemento reduz a faixa de existência do ferro γ , podendo até suprimí-la.

No caso de aços, o carbono presente não combina com o fósforo, daí a sua influência na segregação deste elemento durante a solidificação, resultando na textura

No presente trabalho não foi adicionado carbono, fato este que evita uma possível fragilização devido aos altos teores de fósforo (lembre que na metalurgia convencional é recomendado que o teor de fósforo seja menor que 0,035%). Por outro lado ao se adicionar fósforo ao ferro se sabe que a resistência mecânica aumenta (diagrama de Gensamer [7]), o que é feito neste trabalho, como será citado no procedimento experimental.

O diagrama de fase Fe-P é apresentado a seguir na figura 2.9 [25].

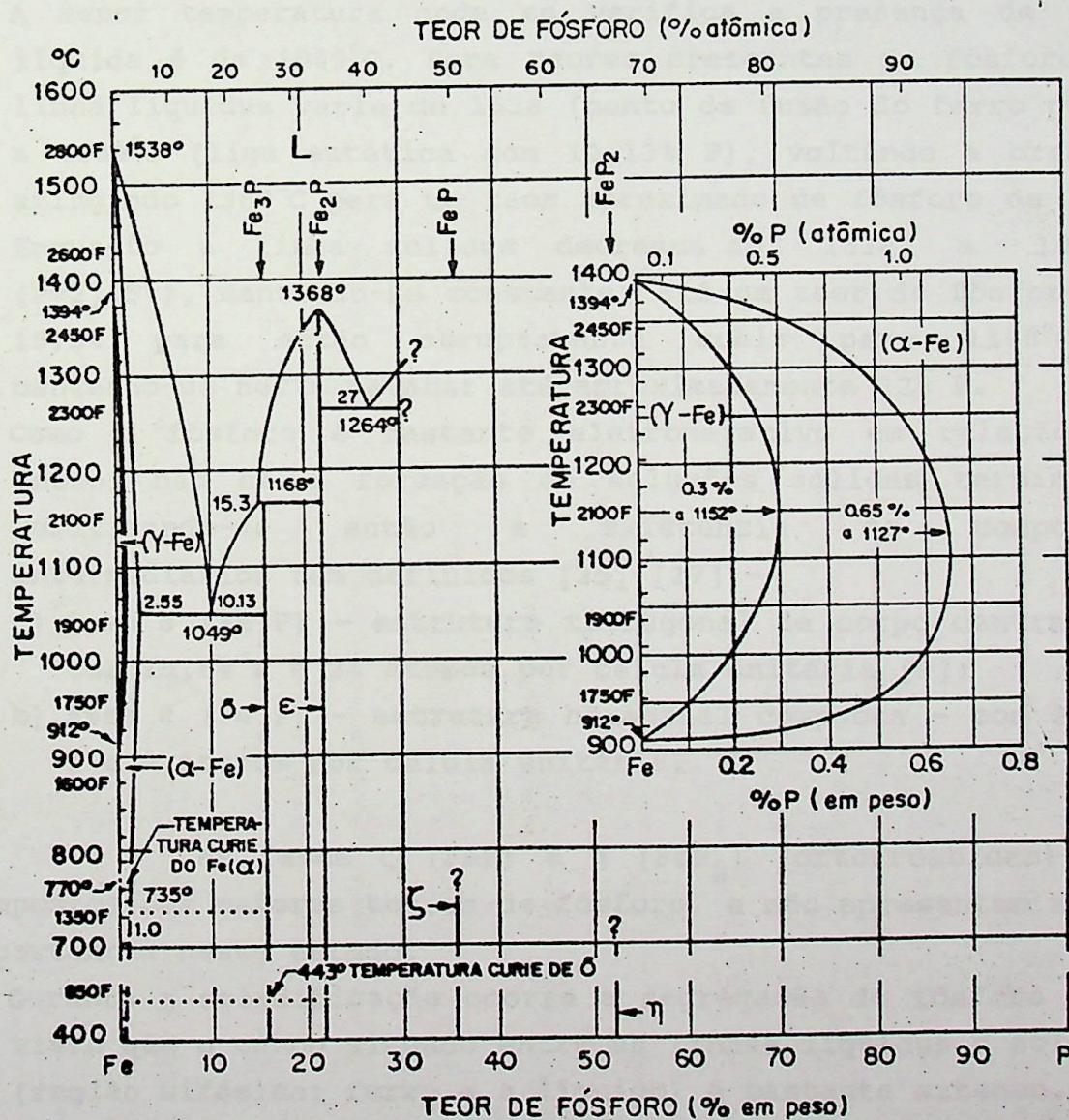


Figura 2.9 - Diagrama de Fases Ferro - Fósforo.

Da análise deste diagrama, pode-se ressaltar o seguinte:-

- A máxima solubilidade sólida do P no ferro α é 2,55% e ocorre na temperatura de 1049°C, enquanto no ferro γ é 0,3% a 1152°C.
- A solubilidade do P no Fe à temperatura ambiente é de 0,015% [26].
- Ocorrência de um eutético a 1049°C constituído de Fe(α) e Fe_3P .
- Para teores de P maiores que 0,65% não há a formação da austenita (Fe(γ)).
- A menor temperatura onde se verifica a presença de fase líquida é de 1049°C. Para teores crescentes de fósforo, a linha liquidus varia de 1538 (ponto de fusão do ferro puro) a 1049°C (liga eutética com 10,13% P), voltando a crescer atingindo 1368°C para um teor aproximado de fósforo de 22%. Enquanto a linha solidus decresce de 1538 a 1049°C (P=2,55%), mantendo-se constante até um teor de fósforo de 15,3% para então abruptamente subir para 1168°C e mantendo-se neste patamar até aproximadamente 22% P.
- Como o fósforo é bastante eletronegativo em relação ao ferro, não há a formação de soluções sólidas terminais, verificando-se então a existência de compostos intermediários bem definidos [25] [27]:-
- a) Fase δ (Fe_3P) - estrutura tetragonal de corpo centrado - com 15,6% P e 24 átomos por célula unitária [9];
- b) Fase ϵ (Fe_2P) - estrutura hexagonal compacta - com 21,6% P e 9 átomos por célula unitária.

As fases ζ (FeP) e η (FeP_2) (ortorrômbicas) são compostos com maiores teores de fósforo, e não apresentam maior importância neste estudo.

- Durante a solidificação ocorre a segregação do fósforo [28] visto que o campo situado entre as linhas liquidus e solidus (região bifásica: ferro α e líquido) é bastante extenso.

- SISTEMA Fe + Ni

O níquel é um elemento que estabiliza a fase γ sem a formação de compostos ou soluções sólidas que alcancem a região ferrítica. É também responsável pela melhoria das propriedades das ligas quando empregadas para serviços em altas temperaturas; apresenta também ótimo comportamento para serviços em baixas temperaturas, possuindo estrutura cúbica de face centada (CFC).

A figura 2.10 mostra o diagrama de equilíbrio Fe-Ni [25] [29].

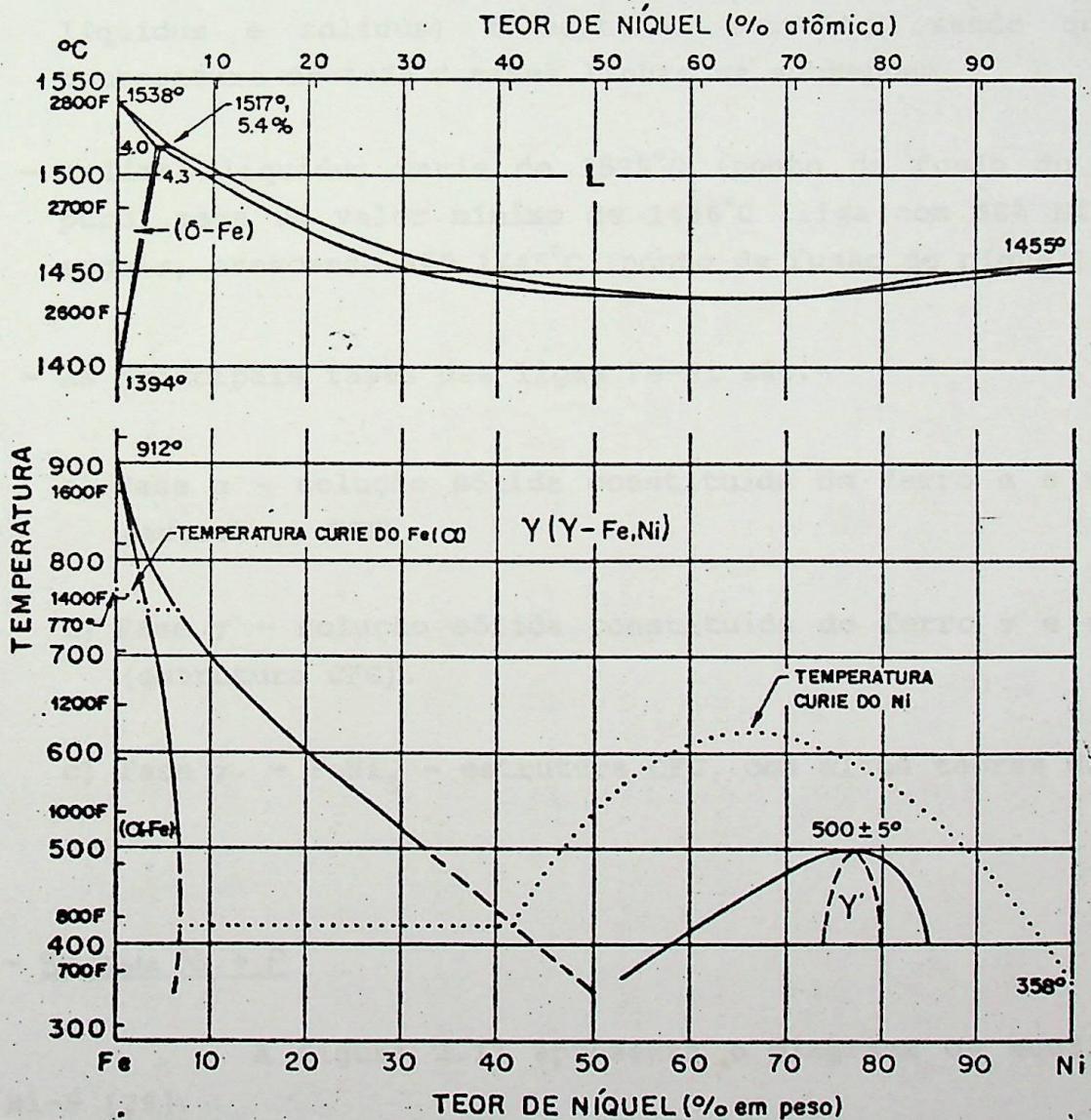


Figura 2.10 - Diagrama de Fases Ferro-Níquel.

- O equilíbrio no estado sólido é muito difícil determinar por causa dos longos tempos necessários para se atingir este equilíbrio [25].
- A temperatura de início de transformação alotrópica do Fe(γ) para o Fe(α), durante o resfriamento da liga, decresce com o aumento da porcentagem de Ni. Para o ferro puro esta temperatura é de 910°C, e descrescendo, por exemplo, a 350°C para o teor de Ni de 50%.
- O campo onde ocorre a solidificação (entre as linhas liquidus e solidus) é bastante estreito, sendo que na temperatura de 1436°C estas linhas se sobrepõem.
- A linha liquidus varia de 1538°C (ponto de fusão do ferro puro) para um valor mínimo de 1436°C (liga com 68% Ni) e a seguir, crescendo até 1445°C (ponto de fusão do níquel).
- As principais fases das ligas Fe-Ni são:-
 - a) fase α - solução sólida constituída de ferro α e níquel (estrutura CCC).
 - b) Fase γ - solução sólida constituída de ferro γ e níquel (estrutura CFC).
 - c) Fase γ - - FeNi_3 - estrutura CFC, com altos teores de Ni.

- SISTEMA NI + P

A figura 2.11 apresenta o diagrama de equilíbrio Ni-P [29].

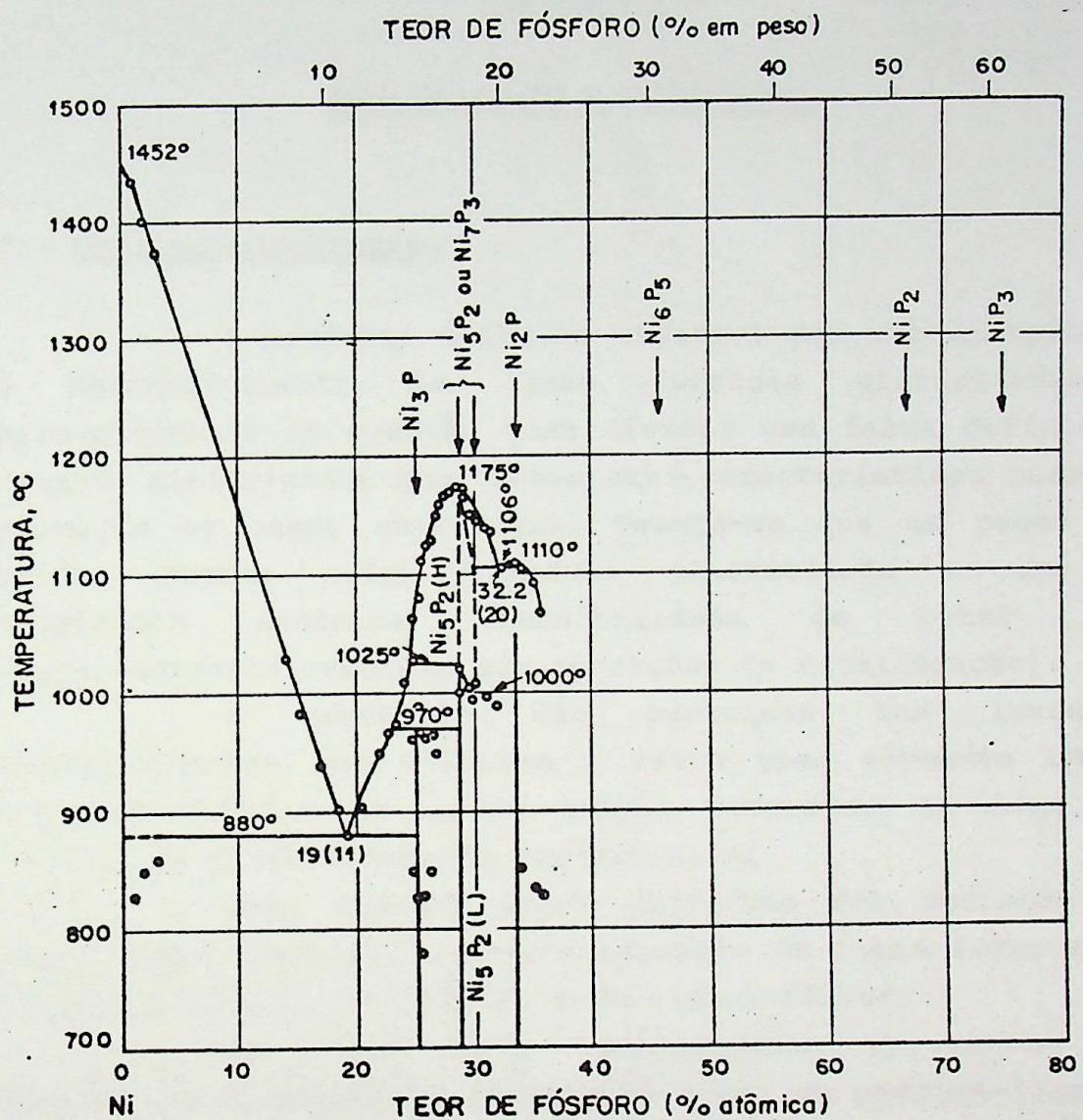


Figura 2.11 - Diagrama de Fases Níquel-Fósforo

- O níquel é capaz de absorver, em solução sólida, grandes teores de fósforo.
 - Ocorre um eutético à temperatura de 880°C para 11% P.
 - Observa-se a presença dos seguintes compostos interme-diários:-
 - a) Ni_3P - com 14,96% P.
 - b) Ni_5P_2 - com 17,43% P.
 - c) Ni_2P - com 20,88% P.
 - d) Ni_6P_5 - com 30,45% P.
 - e) NiP_2 - com 51,35% P.
 - f) NiP_3 - com 61,28% P.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - METODOLOGIA UTILIZADA

O presente trabalho objetiva dar uma contribuição no desenvolvimento de ligas ferrosas sinterizadas. O desenvolvimento em questão visa atender uma faixa definida de produtos sinterizados que tenham como características básicas a aplicação no campo estrutural. Deseja-se que as peças aqui obtidas possam aliar razoável plasticidade a uma boa resistência mecânica (possibilidade de obter peças dimensionalmente precisas por operações de recalibração).

A tendência das pesquisas tem levado a desenvolvimentos que utilizam o ferro como elemento básico, sendo adicionados ao mesmo outros elementos de liga, sem prejuízo da plasticidade do produto final.

Para atingir esses objetivos foi definido como escopo deste trabalho, o desenvolvimento de ligas ferrosas com adições de níquel, de fósforo e de níquel-fósforo.

As ligas aqui desenvolvidas apresentam pela primeira vez a adição do fósforo na forma de uma pré-liga Fe-P (19,9% P) e a adição de níquel e de níquel-fósforo em sinterizados ferrosos sem adição proposital de carbono. Espera-se que as referidas ligas tenham bom compromisso entre plasticidade (matriz ferrítica útil sem carbono) e resistência (certo efeito de aumento da resistência por formação de solução sólida e menor porosidade devido à boa plasticidade).

Foram feitas ligas Fe-P, com teores de fósforo variando de 0,25 a 0,75%, com o objetivo de otimizar o teor de fósforo que desse o melhor compromisso entre resistência e fragilidade, uma vez que, como se sabe, o fósforo é fragilizante nos aços embora tenha um certo efeito de aumento da resistência por formação de solução sólida. Neste caso



espera-se um pequeno efeito de fragilização uma vez que o teor de carbono se deve unicamente aos traços existentes no pó de ferro (dificuldade de remoção completa do carbono).

Os teores de fósforo foram escolhidos de tal forma que pudesse ser observado um certo efeito de endurecimento por formação de solução sólida, uma vez que a solubilidade do fósforo no ferro na temperatura ambiente é de apenas 0,015%. Por outro lado existia o receio de que quantidades ainda maiores de fósforo pudessem inviabilizar as operações de recalibração após a sinterização.

Também foram feitas ligas Fe-Ni, com teores de níquel variando de 1 a 4%. Ligas deste tipo, porém com a adição de carbono, constituem uma parte significativa de produtos sinterizados estruturais. A alternativa de se obter estas ligas se prende à necessidade de se conhecer o comportamento destas quanto as suas dutilidades (na ausência de carbono) bem como de suas resistências.

É sabido ainda que o níquel melhora sensivelmente a cinética da difusão nos produtos sinterizados ferrosos, sem prejuízo da dutilidade. Este elemento poderia ser adicionado em teores maiores, não fosse o inconveniente de seu elevado preço.

Foram ainda feitas ligas Fe-Ni-P, fixando-se agora o teor de fósforo em 0,5% e variando-se o teor de níquel de 1 a 5%. A razão da definição destas novas ligas se deve ao fato de que 0,5% de fósforo é o teor médio entre 0,25 e 0,75% utilizados no primeiro lote de ligas feitas, sendo que agora poderemos observar o comportamento de ligas constituídas simultaneamente por Fe, Ni e P e poder avaliar a influência de teores crescentes de Ni nas propriedades resultantes.

Finalmente foram feitas ligas contendo Fe-P-Ni, sendo os níveis deste último mantidos em 3%. Nestas últimas ligas foram adicionados teores de fósforo entre 0,25 e 1%, com a pretensão de viabilizar um possível emprego industrial de uma liga contendo somente 3% de níquel (o níquel é muito caro), com um teor de fósforo otimizado que resultasse no melhor compromisso entre custo-benefício.

A tabela 3.1 resume as composições químicas das várias ligas mencionadas.

Outros detalhes mais específicos sobre os procedimentos que permitiram criar tais ligas estão indicados nos ítems seguintes deste trabalho, indo desde a caracterização da matéria-prima, pesagem, mistura, compactação, etc, até a obtenção das propriedades de tais ligas.

3.1.1 - MATÉRIA-PRIMA

FERRO

Foi utilizado o pó de ferro AG 150 fabricado pela RESENDENSE S/A - Produtos Siderúrgicos [30].

A composição química média do pó é:-

C = 0,02% máx.
 Si = 0,05% máx.
 Mn = 0,20% máx.
 P = 0,010% máx.
 S = 0,015% máx.
 O₂ = (H₂LOSS) = 0,20% máx.
 Fe = RESTANTE.

A distribuição da granulometria (expressa em μm) do pó de ferro AG 150 é:

acima de 149 - menos de 20%.
 entre 149 e 105 - de 24 a 44%.
 entre 105 e 62 - de 20 a 40%.
 abaixo de 62 - de 15 a 35%.

Outras características do pó de ferro AG 150 são:

- Densidade aparente (ASTM B 212): 2,8 a 3,1 g/cm³.
- Volume de enchimento (ASTM B 212): 32 a 35 cm³/100 g.
- Tempo de escoamento (ASTM B 213): menor que 26 s/50 g.

FERRO-FÓSFORO (FeP)

Fornecido em forma de "pedras" pela DIMETAL, contendo 19,9% de fósforo, é constituído de cristais de ferro α e Fe_2P . Foi transformado em pó através da quebra e moagem mecânica (moinho tipo "Mortar") e posterior classificação em peneiras até atingir um tamanho de partícula $\leq 44 \mu m$. A composição química deste pó é a seguinte:

Fe = 79,73%
 P = 19,9 %
 Mn = 0,05%
 C = 0,22%
 Si = 0,08%

NÍQUEL

Foi utilizado o níquel hidroxi/carbonila fornecido pela empresa Polisinter [31], na forma de partículas bem finas(média de $3 \mu m$).

A composição química típica deste pó é:-

Ni = 99,7 % min
 Co = 0,01% máx
 C = 0,01% máx
 S = 0,01% máx
 Si = 0,05% máx
 Fe = 0,05% máx
 O_2 = 0,01% máx.

3.1.2 - PESAGEM DOS PÓS

Na etapa de pesagem dos pós para a obtenção das várias ligas constituídas de Fe-P, Fe-Ni e Fe-Ni-P foi utilizada a balança de precisão (Type - LB 105 - MIM Laboratórium Felszerelések Gyára - Labor - Hungary).

De modo ilustrativo, apresentamos a seguir o procedimento adotado para a obtenção das várias ligas utilizadas neste trabalho. Foi tomada como exemplo para esta explicação a fabricação de 100 gramas da liga constituída de 96,50% Fe - 3% Ni - 0,50% P. Inicialmente é pesado o pó de níquel de forma muito simples, uma vez que se considera a matéria prima pura (desprezam-se os traços de outros elementos eventualmente presentes).

100 g da mistura (Fe + 3% Ni + 0,5% P) → contém 3 g de níquel

Determinação do peso de fósforo:

Agora necessita-se saber quantos gramas da pré-liga Fe-P (19,9% P) contém 0,5 g de fósforo. Isto é feito pela seguinte regra de três:

$$\begin{array}{rcl} 100\text{g da pré-liga Fe-P} & \longrightarrow & 19,9\text{g de fósforo} \\ x & \longleftarrow & 0,5\text{g de fósforo} \end{array}$$

$$x = 2,513\text{g da pré-liga Fe-P}$$

Por sua vez 2,513 g da pré-liga são constituídos então por 0,5g de fósforo e 2,013 g de ferro. A quantidade de ferro arrastada pela pré-liga Fe-P deverá ser subtraída do "balanço" final que considera a porcentagem em peso de ferro. Desta forma teremos para cada 100 g da liga (Fe + 3%Ni + 0,5%P) a seguinte distribuição.

94,487 g de ferro puro AG 150

2,013 g de ferro (oriundos dos 2,513 g de Fe-P)

0,5 g de fósforo (oriundos dos 2,513 g de Fe-P)

3 g de níquel hidroxi-carbonila.

Para as demais ligas, usa-se procedimento análogo. A tabela 3.1 a seguir resume a composição química das 15 misturas preparadas.

TABELA 3.1 - Diferentes misturas utilizadas neste trabalho

MISTURA Nº	PORCENTAGENS EM PESO		
	Fe	P	Ni
01	99,75	0,25	-
02	99,50	0,50	-
03	99,25	0,75	-
04	99	-	1
05	98	-	2
06	97	-	3
07	96	-	4
08	98,50	0,50	1
09	97,50	0,50	2
10	96,50	0,50	3
11	95,50	0,50	4
12	94,50	0,50	5
13	96,75	0,25	3
14	96,25	0,75	3
15	96	1	3

3.1.3 - MISTURA E LUBRIFICAÇÃO DOS PÓS

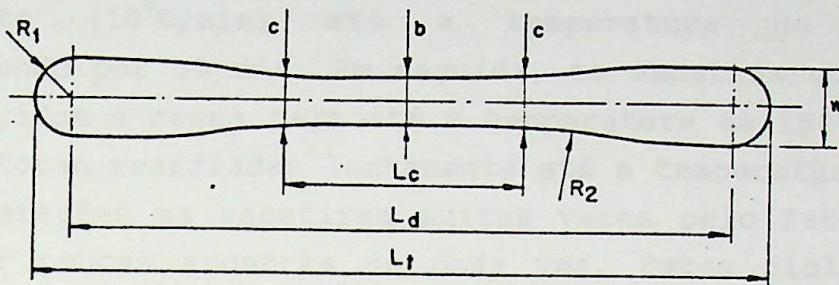
Todas as misturas sofreram operação de homogenização e introdução de lubrificante em misturador tipo "Y". O tempo de mistura foi de 60 minutos, tendo-se adicionado 1% em peso de estearato de zinco como lubrificante. A rotação do misturador foi de 50 rpm.

3.1.4 - COMPACTAÇÃO

Foram compactados 120 corpos de prova do tipo "cotonete" em matriz de duplo efeito. A compactação foi sempre realizada (após o preenchimento manual da cavidade da matriz) através de uma prensa hidráulica, marca VEB-DDR, modelo ZD-40, com controle manual. A força de compactação foi sempre de 36 toneladas. A área dos corpos de prova é de 6 cm², resultando numa pressão de compactação de 600 MPa.

As dimensões dos corpos de prova de acordo com a norma ISO 2740, estão representadas na figura 3.1. A densidade a verde atingida se situa na faixa de 6,85 a 6,95 g/cm³. Após a compactação os corpos de prova apresentavam pequena variação na

espessura, causada principalmente pelo fato de não ser automatizado o preenchimento da matriz.



b	c	Lc	Ld	Lt	w	R1	R2
5.70 ± 0.02	b + 0.25	32	81.0 ± 0.5	89.7 ± 0.5	8.7 ± 0.2	4.35	25

Med. em (mm)

Figura 3.1 - Corpo de prova típico para ensaio de tração (tipo "cotonete"). Dimensões em [mm].

3.1.5 - SINTERIZAÇÃO

Na sinterização foi utilizado um forno tubular com controle de atmosfera e um forno de alto vácuo. O primeiro é constituído de uma câmara tubular cerâmica fechada em uma de suas extremidades. A câmara é conectada a um sistema de vácuo com possibilidade de ser introduzida (após a obtenção do vácuo) a atmosfera de sinterização desejada. Após a execução do vácuo e estabelecimento de uma atmosfera de hidrogênio puro, estabelece-se um fluxo deste com a finalidade de remover o lubrificante (na etapa de pré-sinterização) e de manter aproximadamente constante o ponto de orvalho desta atmosfera (durante todo o ciclo de sinterização).

O aquecimento desta câmara tubular é feito usando-se um forno túnel marca LEYBOLD-HERAEUS, modelo DFR, tipo ROK/F7/60, com elementos de aquecimento de KANTAL. A temperatura máxima deste forno é de 1200°C.

A câmara tubular é de alumina, sendo por isto necessário que sua introdução no forno túnel seja lenta (para evitar choque térmico).

Neste equipamento, as amostras foram aquecidas lentamente ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) até a temperatura de 500°C , aí permanecendo por 30 min. Em seguida, as amostras continuaram a ser aquecidas à mesma taxa até a temperatura de 750°C , a partir da qual foram resfriadas lentamente até a temperatura ambiente. Estas operações se repetiram muitas vezes pelo fato da câmara comportar poucas amostras de cada vez. Estes ciclos térmicos tiveram os seguintes objetivos:

- garantia da remoção completa do lubrificante (aquecimento até 500°C e continuidade até os 750°C).
- Redução de eventuais óxidos presentes na matéria-prima em presença de uma atmosfera com baixo ponto de orvalho ($750^{\circ}\text{C} \rightarrow$ temperatura de redução do ferro).

A sinterização final (após a remoção e instalação das amostras em outro forno) ocorreu sob uma atmosfera de alto vácuo. O forno a vácuo utilizado é da marca LEYBOLD-HERAEUS, tipo PD 400 AZW, com elementos de aquecimento de tungstênio. Neste equipamento, depois de obtido um nível de vácuo de 6×10^{-5} mbar, as amostras foram aquecidas também à taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1180°C , onde foram mantidas durante 1 hora, seguindo-se um resfriamento lento até a temperatura ambiente.

As razões que levaram à escolha de um forno de alto vácuo para a fase final de sinterização foram:

- possibilidade de sinterizar todas as amostras nas mesmas condições de uma só vez (maior confiabilidade nos resultados).
- possibilidade de propiciar a remoção completa de eventuais traços de carbono (para garantir uma matriz completamente ferrítica), uma vez que, como é sabido, há um efeito de descarbonatação em fornos a vácuo.

O nível de vácuo foi mantido durante todo o processo.

3.2 - TIPOS DE ENSAIOS REALIZADOS

Dentro de nossas limitações de tempo e de equipamento, julgamos adequado realizar ensaios de tração (medida da tensão de resistência (σ_R) e alongamento (ξ)), ensaios de dureza, determinação do encolhimento após a sinterização e ensaios metalográficos.

3.2.1 - ENSAIOS DE TRAÇÃO

Foram ensaiados à tração 75 corpos de prova. O equipamento utilizado nestes ensaios é da marca KRATOS, modelo CCI, série 44C7070 com capacidade de 20 kN.

Os valores de tensão de ruptura registrados para cada amostra se encontram na tabelas do anexo I, tendo sido retirados dos diversos ensaios.

No ensaio de tração foi possível ainda medir o alongamento ocorrido nos corpos de prova; para tal foram utilizadas as medidas encontradas entre traços que inicialmente eram marcados sobre os corpos de prova, distando entre si de 25 mm. A diferença das medidas entre estes traços, antes e após o ensaio, permitiram avaliar o alongamento segundo a expressão a seguir:

$$\text{ALONGAMENTO } (\xi\%) = \frac{L_f - L_0}{L_0} \times 100$$

onde $L_0 = 25$ mm e L_f = comprimento entre traços após a ruptura.

Esses valores também estão indicados para todas as amostras no anexo I.

3.2.2 - ENCOLHIMENTO OCORRIDO DURANTE A SINTERIZAÇÃO [$\Delta l/l$ (%)]

Como é sabido, na metalurgia do pó, ao se usar matrizes bi-direcionais, o encolhimento costuma ser diferente quando se consideram, a direção de movimento dos punções e a direção perpendicular a esta. Na prática industrial se toma como referência para avaliar a contração, dimensões da peça no

plano perpendicular ao movimento dos punções. No nosso caso, devido à facilidade de medição e à precisão do instrumento de medida, optamos por avaliar o encolhimento no comprimento da amostra.

Os valores obtidos nestas avaliações se encontram nas tabelas do anexo I.

O encolhimento [$\Delta l/l_0(\%)$] é obtido pela expressão a seguir:

$$\Delta l/l_0(\%) = \frac{l_i_{(CP)} - l_f_{(CP)}}{l_i_{(CP)}} \times 100$$

$l_i_{(CP)}$ = comprimento do corpo de prova antes da sinterização (a verde).

$l_f_{(CP)}$ = comprimento do corpo de prova após sinterização.

3.2.3 - ENSAIOS DE DUREZA

Para eliminar uma eventual influência do fechamento de poros superficiais por efeito dos punções, todas as amostras ensaiadas foram lixadas (com lixa 400) antes de se avaliar as durezas das mesmas. A medida de dureza para cada corpo de prova foi obtida pela média aritmética entre 10 valores colhidos. Nas tabelas do anexo I estão indicadas as durezas na escala BRINELL (HB), sendo indicados os valores médios de dureza para cada liga (\overline{HB}).

A medição de durezas foi feita usando-se um durômetro marca OTTO WOLPERT-WERKE, tipo TESTOR HT 1a. A associação de carga (187,5 kgf) e diâmetro da esfera do penetrador ($\phi = 2,5$ mm) foi escolhida de tal forma a levar em conta que:

- as amostras são de baixa dureza, requerendo portanto baixas cargas.
- a influência dos poros no valor da dureza é menor, quando a esfera do penetrador for de maior diâmetro.

Os diâmetros das impressões de dureza (mossas) foram medidos usando-se um projetor de perfis marca CARL ZEISS, modelo MP 320.

3.2.4 - ENSAIOS METALÓGRAFICOS

Foram realizados estudos metalográficos para observação da concentração de níquel, fósforo e ferro em pontos definidos de cada amostra.

A técnica de preparação foi a convencional, tomando-se os devidos cuidados na escolha da seção a ser observada, corte, lixamento e polimento.

As amostras foram preparadas conforme a seguinte seqüência:

- corte transversal do corpo de prova.
- lixamento em lixas 220, 320, 400 e 600 (com rotação do corpo de prova em 90° a cada etapa de lixamento).
- polimento em alumina de 1,0 e 0,3 μm (optou-se pela alumina, ao invés da pasta de diamante, para não correr o risco de impregnar o corpo de prova com carbono).
- ataque rápido com nital.

Para análise e microfotografias, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) do laboratório de materiais da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - marca CAMBRIDGE - modelo STEREOSCAN - S410. Foram realizadas microanálises pelo sistema de energia dispersiva em 5 pontos por amostra, dispostos em linha reta, eqüidistantes de 5 μm . A localização e a disposição destes pontos na estrutura das amostras estão esquematizadas na figura seguinte:

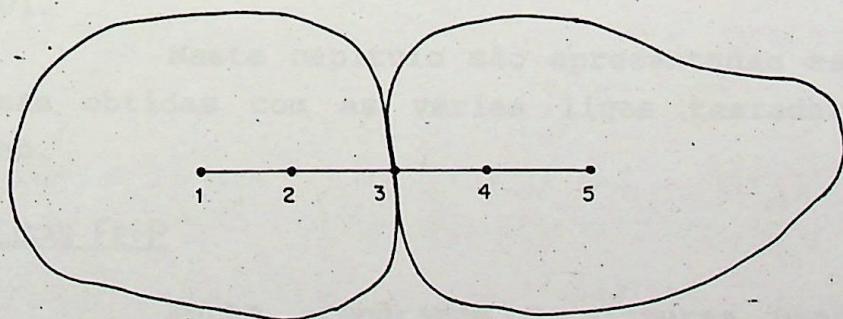


Figura 3.2 - Localização e disposição dos pontos microanalisados (MEV) nas amostras.

As amostras foram observadas e fotografadas com uma ampliação de 2000x e tensão de 20 KV.

CAPITULO 4

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 - INTRODUÇÃO

Na análise dos produtos sinterizados deve-se considerar a presença de um novo micro-constituente: o poro. Sua quantidade relativa, tamanho e forma influenciam determinantemente nas propriedades mecânicas dos aços sinterizados. Durante a sinterização dos compactados de mistura de pós, a liga propriamente dita se forma por interdifusão dos componentes. As propriedades do produto final são de fundamental importância, sendo estas, uma consequência tanto do grau de interdifusão alcançado como da influência dos elementos de liga presentes.

Parâmetros como temperatura, tempo e atmosfera de sinterização exercem influência direta tanto sobre a evolução da porosidade como sobre o processo de homogenização do compactado. Por outro lado, a composição química tem a sua influência sobre o produto intimamente ligada à forma pela qual são introduzidos os elementos de liga na mistura. Neste caso, os elementos de liga presentes estabelecem o comportamento cinético do compactado durante a sinterização, conforme ficou evidenciado em trabalhos já apresentados [7] [8] [9] [10].

Neste capítulo são apresentadas as propriedades mecânicas obtidas com as várias ligas testadas no presente trabalho.

4.2. - LIGAS FE-P

Foram preparadas 3 misturas usando-se teores variáveis de fósforo (0,25%, 0,50% e 0,75%). Esses teores foram fixados em função do conhecimento do efeito endurecedor que o fósforo exerce no ferro puro, sem perder de vista que o mesmo também causa grande fragilidade quando usado em níveis mais exagerados.

As composições das ligas Fe-P usadas são: Fe + 0,25% P; Fe + 0,50% P; Fe + 0,75% P. Com estas ligas foram confeccionados 24 corpos de prova (8 para cada composição) para serem usados nos diversos ensaios e análises feitas. Foram investigados a tensão de ruptura à tração (σ_R), o alongamento (ϵ), a contração ($\Delta l/l_0$), a dureza (HB) e a microestrutura.

4.2.1 - INFLUÊNCIA DO TEOR DE FÓSFORO NA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO, NA CONTRAÇÃO, NO ALONGAMENTO E NA DUREZA.

Na figura 4.1 são apresentados os gráficos relativos à variação das propriedades mecânicas anteriormente citadas em função do teor de fósforo. Os pontos indicados nos gráficos resultam de valores médios obtidos nos ensaios individuais e que constam da tabela I-5 do anexo I. No referido anexo são também indicadas as variações relacionadas aos valores médios encontrados para as diversas propriedades (desvios padrões).

Observa-se da figura 4.1 que teores crescentes de fósforo aumentam a resistência de ruptura à tração e a dureza (figura 4.1 (a) e (b)). Nota-se também na figura 4.1(c) que ao se aumentar o teor de fósforo, o alongamento cai. Esse efeito mostra uma vez mais que ao se aumentar o teor de fósforo ocorre uma certa fragilização das ligas, com reflexos no alongamento. A figura 4.1 (d) mostra que a contração dos corpos de prova sofre um acréscimo muito pequeno ao se aumentar o teor de fósforo.

Como comentado no início deste trabalho, o objetivo de se obterem ligas dúteis, recalibráveis e que implicassem em pequenos desgastes para o ferramental, limita o uso de fósforo em teores mais baixos.

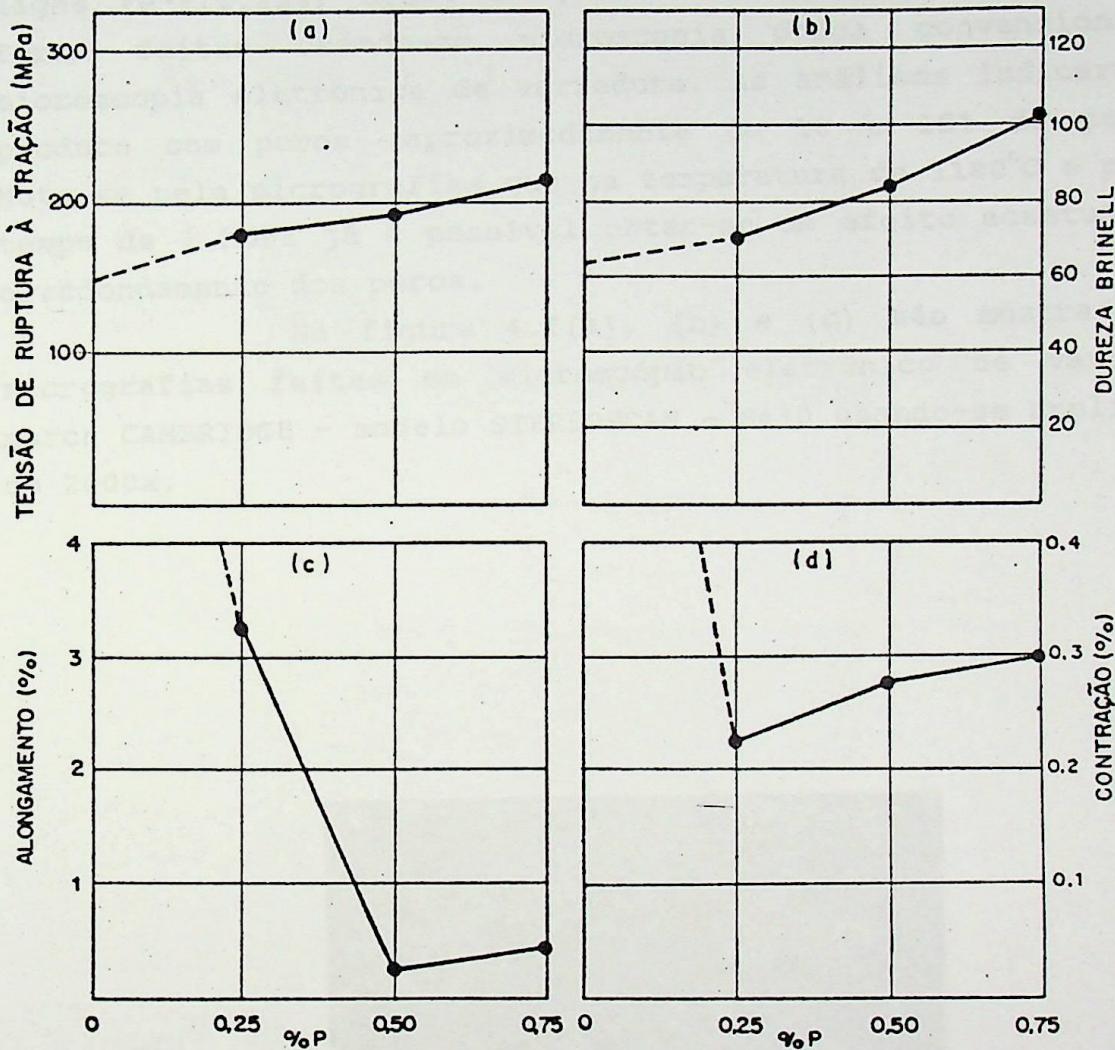


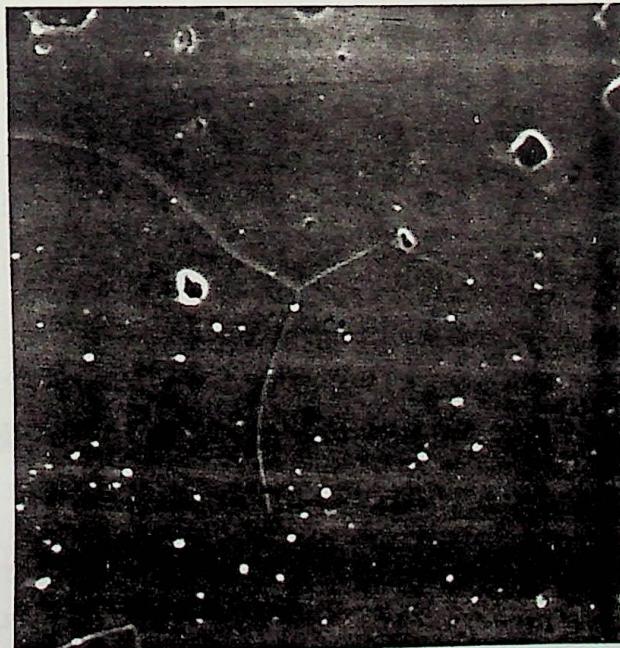
Figura 4.1 - Propriedades mecânicas das ligas Fe-P em função do teor de fósforo. Amostras sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora.

(a) tensão de ruptura à tração; (b) dureza Brinell;
 (c) alongamento e (d) contração.

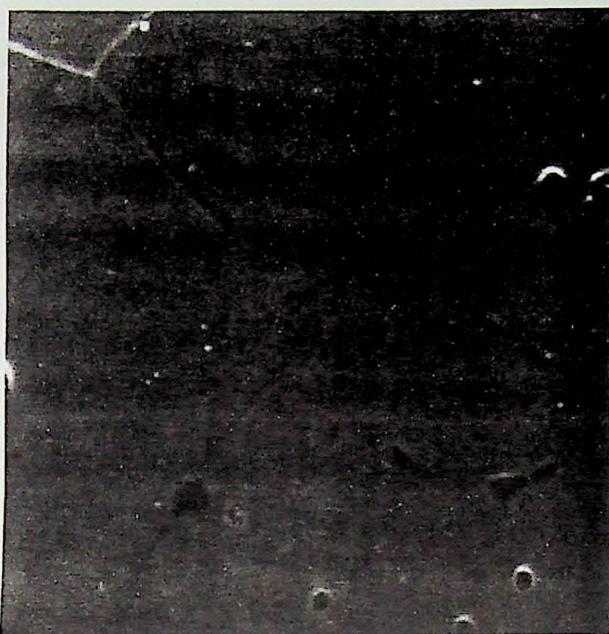
4.2.2 - MICROGRAFIAS DAS LIGAS FE + P

Foram feitas várias análises micrográficas das ligas Fe-P(0,25%, 0,50% e 0,75% de fósforo). Estas análises foram feitas usando-se microscopia ótica convencional e microscopia eletrônica de varredura. As análises indicaram um produto com poros -(aproximadamente de 10 a 15% de poros). Nota-se pela micrografias que na temperatura de 1180°C e por um tempo de 1 hora já é possível obter-se um efeito acentuado de arredondamento dos poros.

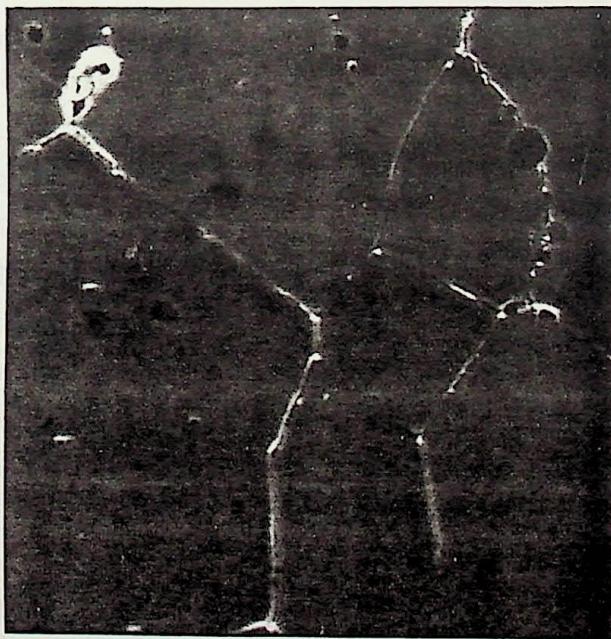
Na figura 4.2(a), (b) e (c) são mostradas as micrografias feitas em microscópio eletrônico de varredura marca CAMBRIDGE - modelo STEREOSCAN - S410 usando-se ampliações de 2000x.



(a) [Fe + 0,25%P]



(b) [Fe + 0,50%P]



(c) [Fe + 0,75%P]

Figura 4.2 - Micrografias feitas em microscópio eletrônico de varredura com ampliações de 2000x. Ligas sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora.
(a) [Fe+0,25%P]; (b) [Fe+0,50%P] e (c) [Fe+0,75%P]

Com o objetivo de se observar a intensidade e a cinética da difusão do fósforo no ferro foram feitas 5 análises puntuais para cada amostra, partindo-se de regiões adjacentes aos contornos dos grãos e indo-se paulatinamente na direção destes contornos (ver ítem 3.2.4 relativo à metodologia usada nas análises metalográficas).

A alta energia imposta ao feixe de elétrons (fixada em função dos elementos a serem detectados) acaba por "marcar" as micro-regiões analisadas (pontos mais escuros das fotos).

Embora a análise da composição química, usando-se o princípio da energia dispersiva, não tenha dado informações quantitativas, esta permitiu indicar qualitativamente se nas ligas em questão, a difusão do fósforo no ferro foi efetiva.

No anexo II colocamos as informações relativas a todas as micro-análises feitas pelo princípio de energia dispersiva. De acordo com este princípio são computadas numa base de tempo definida, o número de "estímulos" que vem da região analisada, tendo-se em vista o uso de padrões. Pela pequena variação dos valores encontrados para as análises feitas nos contornos de grão (pontos centrais) e nas regiões à direita e à esquerda destes, conclui-se que no contorno, o teor de fósforo é bastante parecido com os teores nos demais pontos à direita e à esquerda (Tabela II.1). Isto mostra que não há acúmulo localizado de fósforo no contorno e portanto as condições fixadas de tempo e temperatura permitiram uma boa interação entre as partículas da pré-liga ($Fe+19,9\% P$) e as partículas de ferro puro. Além disto, não foram observadas partículas Fe-P "isoladas" nos produtos sinterizados obtidos.

Pela evolução crescente da dureza, figura 4.1(b), e pelos resultados da análise com micro-sonda no MEV, pode-se dizer que houve uma melhoria das propriedades ao se aumentar o teor de fósforo.



4.3 - LIGAS FE + NI

Foram preparadas 4 misturas usando-se teores variáveis de níquel (1%, 2%, 3% e 4%). O objetivo principal da utilização desses teores de níquel é obter informações a respeito do comportamento destas ligas em termos de dutilidade (sem a presença do carbono) e de resistência mecânica. Como o níquel melhora sensivelmente a cinética da difusão nos produtos sinterizados ferrosos, sem prejudicar a dutilidade, optamos por estes teores, pois o fator limitante principal é o elevado preço deste elemento.

As composições das ligas Fe + Ni usadas são: Fe+1%Ni; Fe+2%Ni; Fe+3%Ni e Fe+4%Ni. Com estas ligas foram confeccionados 32 corpos de prova (8 para cada composição) para serem usados nos ensaios de tração, dureza e análises microscópicas. Foram investigados, portanto, a tensão de ruptura à tração (σ_R), o alongamento (ϵ), a contração ($\Delta l/l_0$), a dureza (HB) e a microestrutura.

4.3.1 - INFLUÊNCIA DO TEOR DE NÍQUEL NA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO, NA CONTRAÇÃO, NO ALONGAMENTO E NA DUREZA.

A figura 4.3(a), (b), (c) e (d) a seguir mostra o comportamento destas propriedades em função do teor de níquel. Do mesmo modo, como já citado anteriormente, os pontos indicados nos gráficos correspondem aos valores médios obtidos nos ensaios individuais e também constam da Tabela I-5 do anexo I, bem como seus respectivos desvios padrões.

Na figura 4.3 (a) e (b) observa-se também que ao se aumentar o teor de níquel há um acréscimo na resistência de ruptura à tração e na dureza. Muito embora os teores de níquel fossem bem maiores se comparados com os teores de fósforo das ligas Fe + P, o efeito de aumento da resistência e da dureza são menos intensos. Isto, de certa forma, é de se esperar uma vez que o níquel é dútil e tem efeito endurecedor menos pronunciado que o fósforo.

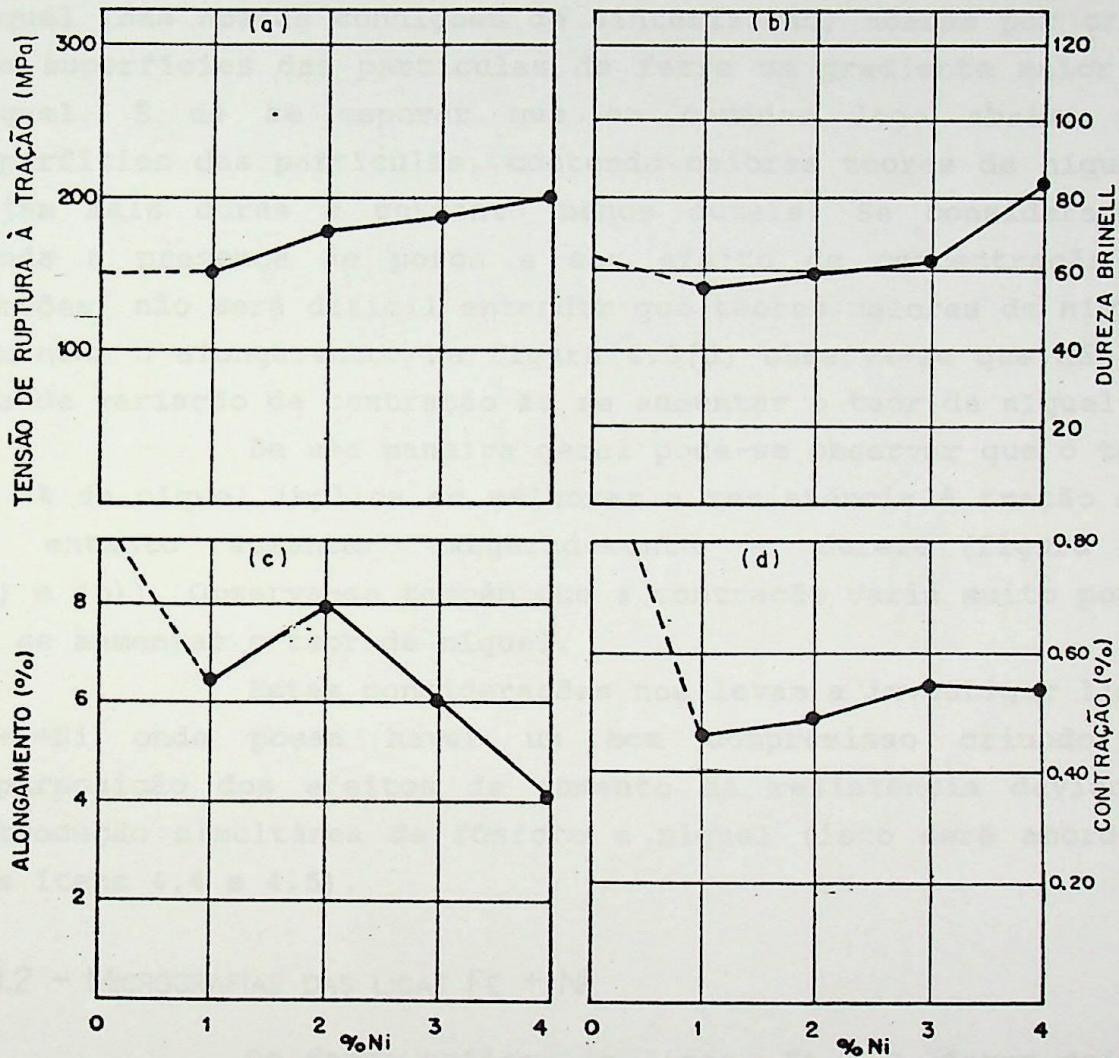


Figura 4.3 - Propriedades mecânicas das ligas Fe + Ni em função do teor de níquel. Amostras sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora.
 (a) tensão de ruptura à tração; (b) dureza Brinell;
 (c) alongamento e (d) contração.

A figura 4.3(c) mostra que ao se aumentar o teor de níquel, o alongamento cai (porém com um efeito menos drástico se comparado com as ligas Fe + P do ítem 4.2). Se observarmos a distribuição do níquel nas ligas Fe+Ni (ver ítem 4.3.2 a seguir e anexo II) vemos que teores mais altos de níquel (nas nossas condições de sinterização) acabam por criar nas superfícies das partículas de ferro um gradiente maior de níquel. É de se esperar que em camadas logo abaixo das superfícies das partículas, contendo maiores teores de níquel, sejam mais duras e portanto menos dúteis. Se considerarmos ainda a presença de poros e seu efeito de concentração de tensões, não será difícil entender que teores maiores de níquel diminuem o alongamento. Na figura 4.3(d) observa-se que não há grande variação da contração ao se aumentar o teor de níquel.

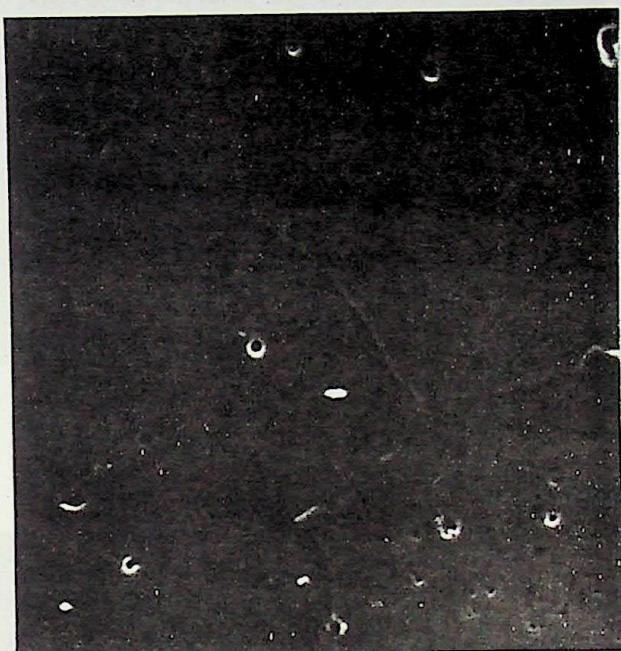
De uma maneira geral pode-se observar que o teor de 3% de níquel implica em melhorar a resistência à tração sem no entanto aumentar exageradamente a dureza (figura 4.3 (a) e (b)). Observa-se também que a contração varia muito pouco ao se aumentar o teor de níquel.

Estas considerações nos levam a investigar ligas Fe+P+Ni onde possa haver um bom compromisso oriundo da superposição dos efeitos de aumento da resistência devido à introdução simultânea de fósforo e níquel (isto será abordado nos ítems 4.4 e 4.5).

4.3.2 - MICROGRAFIAS DAS LIGAS FE + Ni

De forma análoga às ligas Fe + P, foram feitas análises micrográficas das ligas Fe + Ni. Nestas análises também foram usadas a microscopia ótica convencional e a microscopia eletrônica de varredura, tendo sido utilizada a mesma metodologia descrita no ítem 4.2.2 (ver anexo II, análises de composição química usando o princípio de energia dispersiva para as ligas Fe + Ni). Também aqui foi usada a mesma metodologia descrita no item 3.2.4, relativa à metodologia de análises metalográficas.

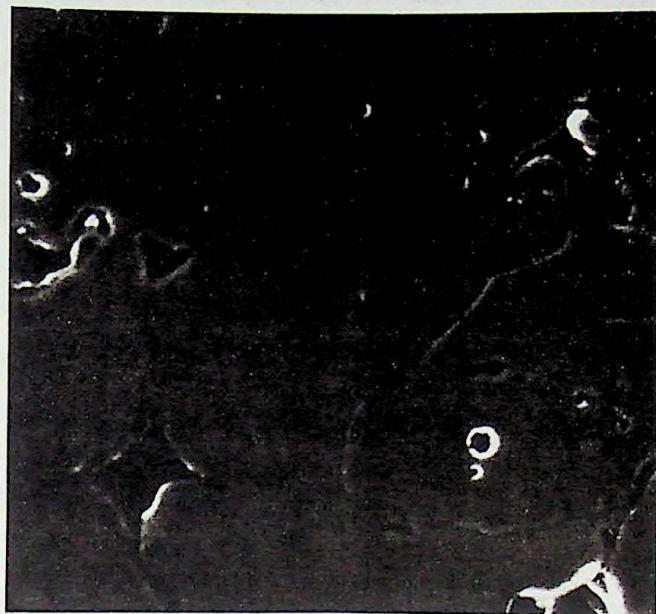
A figura 4.4(a), (b), (c) e (d) mostra as micrografias feitas a partir das ligas Fe + 1%Ni (a), Fe + 2%Ni (b), Fe + 3%Ni (c) e Fe + 4%Ni (d), feitas em microscópio eletrônico de varredura com aumentos iguais de 2000x.



(a) [Fe + 1%Ni]



(b) [Fe + 2%Ni]



(c) [Fe + 3%Ni]



(d) [Fe + 4%Ni]

Figura 4.4 - Micrografias obtidas usando MEV com ampliações iguais de 2000x. Ligas sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora.
(a) [Fe + 1%Ni]; (b) [Fe + 2%Ni]; (c) [Fe + 3%Ni] e (d)) [Fe + 4%Ni].

Pela metodologia descrita anteriormente observa-se ao analisar o anexo II (Tabela II-2), na parte referente às ligas Fe + Ni, que o níquel é mais abundante no contorno de grão (amostras (4), (5), (6) e (7)). Nas amostras com 1% de Ni, 2% de Ni e 3% de Ni ((4), (5) e (6) respectivamente) o níquel é mais abundante nos contornos dos grãos, possivelmente pela impossibilidade de sua total difusão nas partículas de ferro dentro das condições de sinterização levadas a efeito. Se aumentássemos o tempo e/ou a temperatura, esta concentração de Ni nos contornos possivelmente diminuiria. Este efeito é ainda mais pronunciado nas amostras com 4% de Ni (amostra (7)), onde, pelos motivos já citados, o níquel se concentra mais intensamente nos contornos de grão.

As análises microscópicas mostraram que existe uma grande variação na granulometria dos corpos de prova sinterizados além de um significativo efeito de arredondamento dos poros. Também não foram notadas regiões com concentração de partículas de níquel que pudessem indicar dificuldades na difusão.

4.4 - LIGAS FE + 0,5%P + Ni

Com o objetivo de avaliar o efeito da superposição da influência do fósforo e níquel foram feitas 5 misturas distintas onde se fixou o teor de fósforo em 0,5% e os teores de níquel em 1%, 2%, 3%, 4% e 5%.

O teor de fósforo foi fixado em 0,5% para que a dureza das misturas não fosse muito alta, inviabilizando possíveis operações de recalibração desejadas nestes tipos de ligas. Outro aspecto contemplado foi o de que ligas muito duras são extremamente abrasivas e por isto danosas ao ferramental.

Também neste caso foram confeccionados 8 corpos de prova para cada composição sendo os mesmos usados para avaliação das propriedades mecânicas e análises metalográficas conforme procedimentos já mencionados nas misturas anteriormente investigadas.

4.4.1 - INFLUÊNCIA DOS TEORES CRESCENTES DE NÍQUEL EM ALGUMAS PROPRIEDADES DE LIGAS Fe + 0,5%P

Na figura 4.5 (a), (b), (c) e (d) é mostrada a influência dos teores crescentes de níquel na resistência à tração, na contração, no alongamento e na dureza de ligas Fe + 0,5%P.

Desta figura pode-se observar que há um efeito acumulativo do fósforo e do níquel no sentido de endurecer o ferro puro, que se traduz por um aumento da resistência à tração e da dureza (figura 4.5 (a) e (b)). Como pode ser visto nesta figura, o efeito simultâneo dos dois elementos é mais efetivo que quando da adição dos mesmos isoladamente. Quando os teores de níquel são mais elevados (4 a 5%), percebe-se uma melhora geral nas propriedades (maior dureza, maior resistência, maior alongamento e menor contração). Na figura 4.5 (c) e (d) observa-se que, embora o valor numérico do alongamento seja baixo (variando entre 1 e 2%), o melhor compromisso entre as propriedades ocorrerá em teores mais altos de níquel onde a contração é quase nula. Um dos inconvenientes é que quando o teor de níquel é alto, a dureza está próxima de 100 Brinell, fato este que levará a um desgaste precoce do ferramental, principalmente se levarmos em consideração que a dureza do ferro puro sinterizado nas mesmas condições é bem menor.

Da observação de todos esses aspectos, acabamos por achar razoável investigar a influência de teores crescentes de fósforo em misturas onde o teor de níquel fosse mantido próximo dos 3% (ver ítem 4.6).

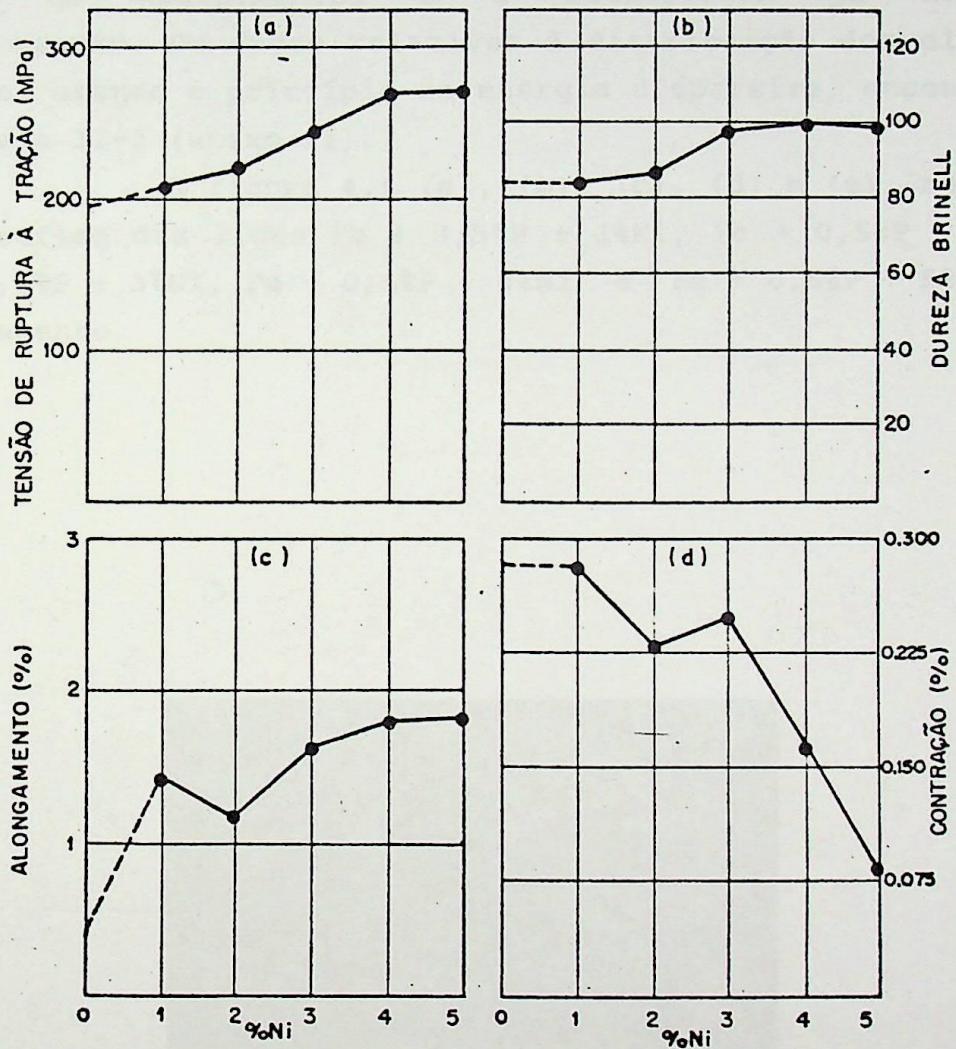


Figura 4.5 - Variação da resistência à tração, contração, alongamento e dureza em ligas Fe + 0,5%P com teores crescentes de níquel. Amostras sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora.
 (a) tensão de ruptura à tração; (b) dureza Brinell;
 (c) alongamento e (d) contração.

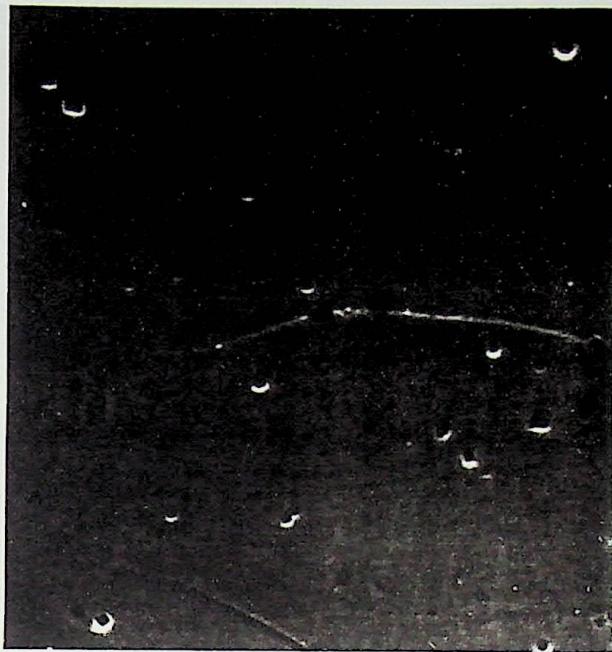
4.4.2 - MICROGRAFIAS DAS LIGAS Fe + 0,5%P COM TEORES CRESCENTES DE NÍQUEL (1, 2, 3, 4 E 5%).

Foram feitas várias análises micrográficas usando os equipamentos e a metodologia já descritos anteriormente. Os dados relativos à distribuição dos elementos de liga, usando o princípio de energia dispersiva, encontram-se na tabela II-3 (anexo III).

A figura 4.6 (a), (b), (c), (d) e (e) mostra as micrografias das ligas Fe + 0,5%P + 1%Ni, Fe + 0,5%P + 2% Ni, Fe + 0,5%P + 3%Ni, Fe + 0,5%P + 4%Ni e Fe + 0,5%P + 5%Ni respectivamente.



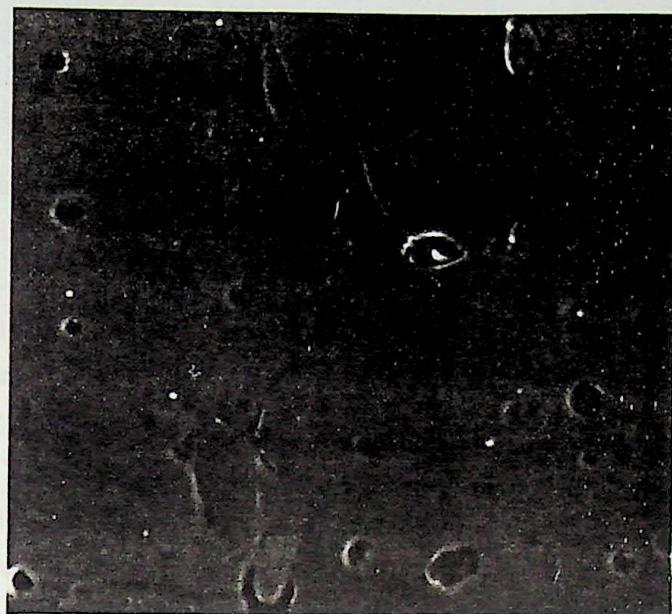
(a) [Fe + 0,5%P + 1%Ni]



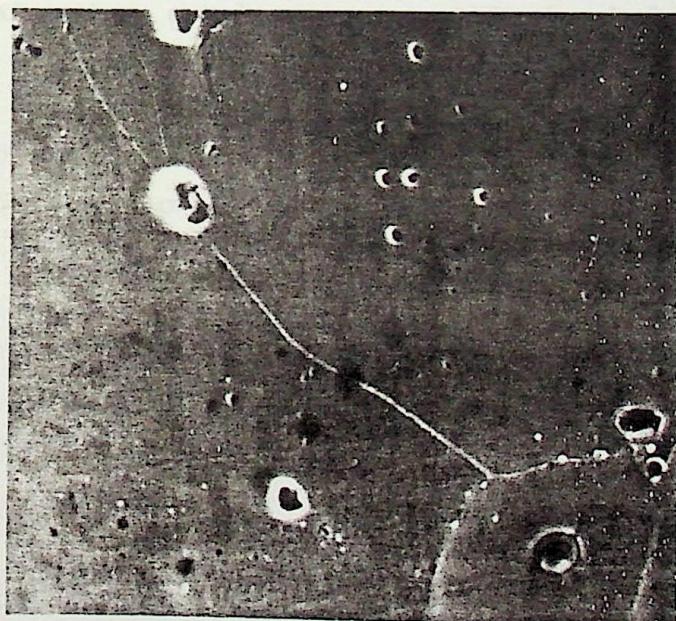
(b) [Fe + 0,5%P + 2%Ni]



(c) [Fe + 0,5%P + 3%Ni]



(d) [Fe + 0,5%P + 4%Ni]



(e) [Fe + 0,5%P + 5%Ni]

Figura 4.6 - Micrografias obtidas usando MEV com ampliações iguais de 2000x. Ligas sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora.

- (a) [Fe + 0,5%P + 1%Ni]; (b) [Fe + 0,5%P + 2%Ni];
- (c) [Fe + 0,5%P + 3%Ni]; (d) [Fe + 0,5%P + 4%Ni];
- (e) [Fe + 0,5%P + 5%Ni].

Nestas figuras, observa-se que há um efeito de arredondamento dos poros e o estabelecimento de contornos de grão bem delineados. Não se notam resíduos visíveis de níquel não dissolvido nestes contornos de grão, mesmo nas ligas contendo 5% Ni. Estas observações estão em plena concordância com os níveis de níquel observados nos contornos e nas vizinhanças destes, como será explicado a seguir, tendo-se por base os dados da tabela II-3 (anexo II).

Pela análise desta tabela, observa-se que nas ligas com o mesmo teor de níquel ocorre um efeito importante. Este efeito consiste em fazer aparecer uma melhor difusividade do níquel no ferro em presença do fósforo. Este efeito é denominado na literatura especializada de "difusão conjunta", que consiste em fazer uma aceleração da difusão de um certo elemento (geralmente o de menor difusividade) quando em presença de um elemento com maior coeficiente de difusão. Isto pode ser visto analisando-se a quantidade relativa de níquel nas ligas que contêm o fósforo e naquelas que não o contêm. Em presença do fósforo, o níquel se difunde mais rapidamente, fazendo-se com que na análise química este apareça em menor abundância nos contornos de grão em relação às ligas que não contêm fósforo (comparar os valores obtidos para o níquel nos contornos dos grãos das amostras (7) e (11), tabelas II-2 e II-3 respectivamente).

4.5 - LIGAS FE + 3%Ni + P

Uma vez observado que ao usarmos teores de níquel próximos de 3%, tínhamos uma dureza ainda baixa associada a uma razoável resistência à tração, vamos agora investigar a influência de teores crescentes de fósforo.

Nesta etapa, foram preparadas 3 diferentes misturas com teores de fósforo de 0,25%, 0,75% e 1%. A liga contendo 3% Ni e 0,5%P, necessária para varrer a variação de fósforo entre 0 e 1%, já foi obtida na família de ligas do ítem 4.4 e os valores das propriedades mecânicas levantadas para esta composição foram transpostos para a figura 4.7 a seguir.

4.5.1 - INFLUÊNCIA DOS TEORES CRESCENTES DE FÓSFORO EM ALGUMAS PROPRIEDADES DE LIGAS Fe + 3%Ni + P

Na figura 4.7(a), (b), (c) e (d) são avaliadas as propriedades mecânicas conforme já feito em outros ítems.

Na figura 4.7(a) e (b) observa-se que ao se aumentar o teor de fósforo, a dureza aumenta significativamente com reflexos negativos na resistência à tração, pois devido à presença de concentradores de tensão (poros), o material apresenta menor dutilidade e menores valores de resistência à tração para teores crescentes de fósforo. Pela análise da figura 4.7(c) e (d), observamos também como inconveniente uma acentuada redução do alongamento, embora haja uma redução da contração para teores maiores de fósforo.

Pelo exposto, verifica-se que teores acima de 0,5% de fósforo criam limitações para ligas usando Fe + 3%Ni + P, uma vez que o objetivo seria obter produtos com a possibilidade de serem recalibrados. A baixa dutilidade e dureza elevada restringem a aplicação de tais ligas.

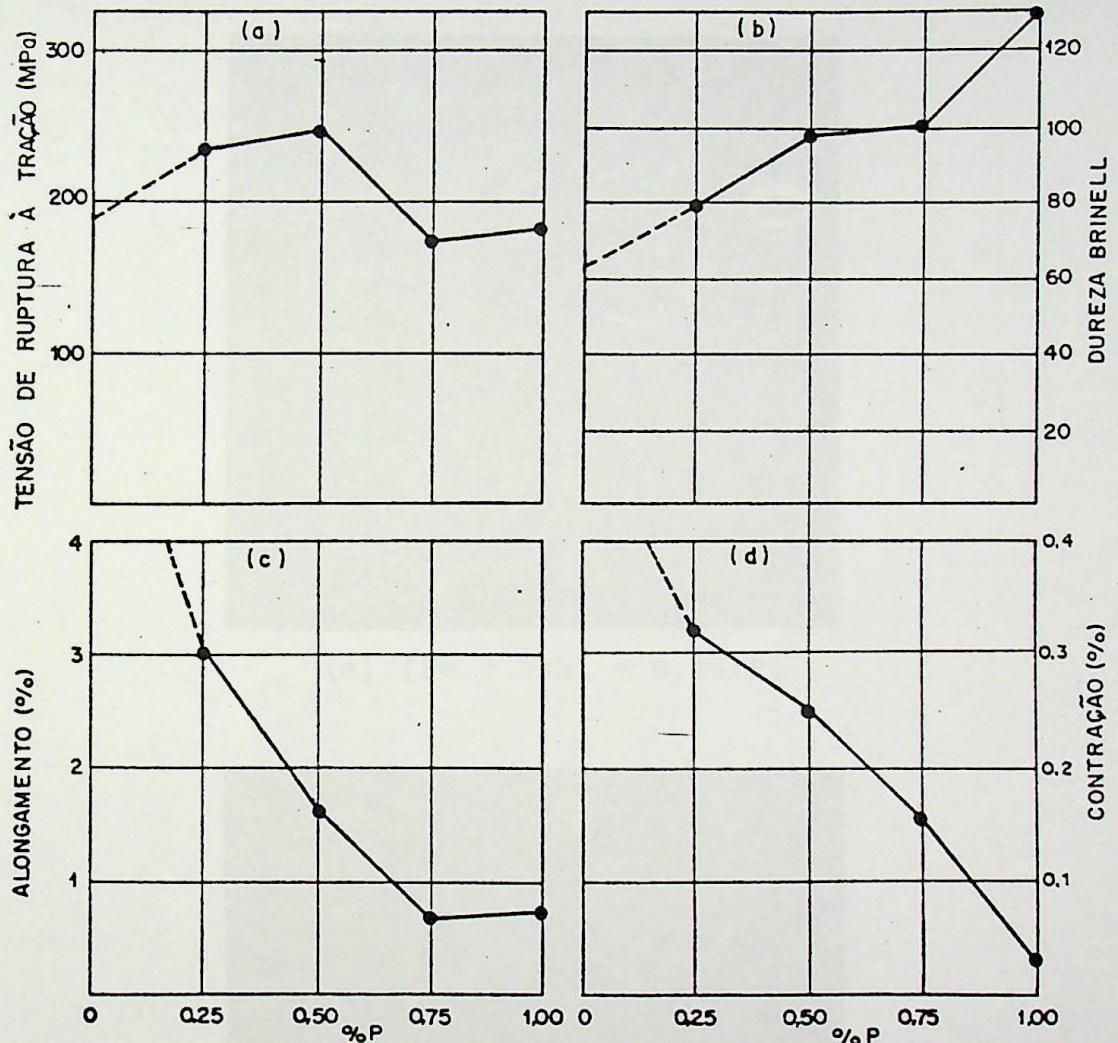
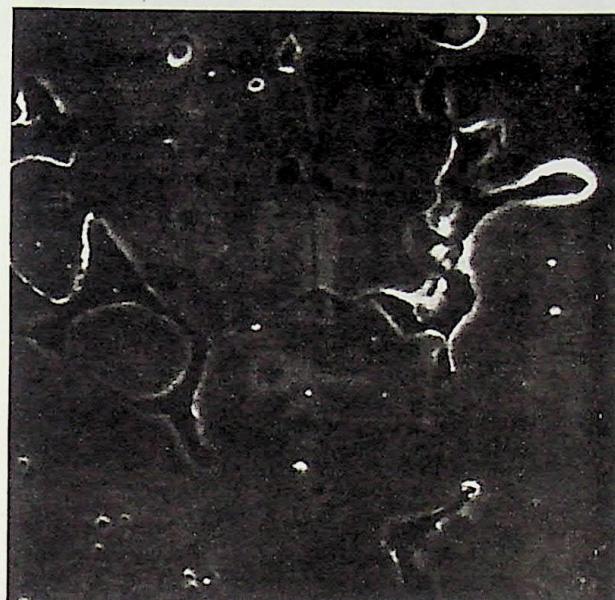


Figura 4.7 - Variação da resistência à tração, dureza, alongamento e contração em ligas Fe + 3%Ni com teores crescentes de fósforo. Amostras sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora.
 (a) tensão de ruptura à tração; (b) dureza Brinell;
 (c) alongamento e (d) contração.

4.5.2 - MICROGRAFIAS DAS LIGAS Fe + 3%Ni COM TEORES CRESCENTES DE FÓSFORO (0,25; 0,5; 0,75 E 1%).

A figura 4.8(a), (b), (c) e (d) a seguir mostra as micrografias das ligas aqui mencionadas com teores de fósforo de 0,25%, 0,50%, 0,75% e 1% respectivamente.



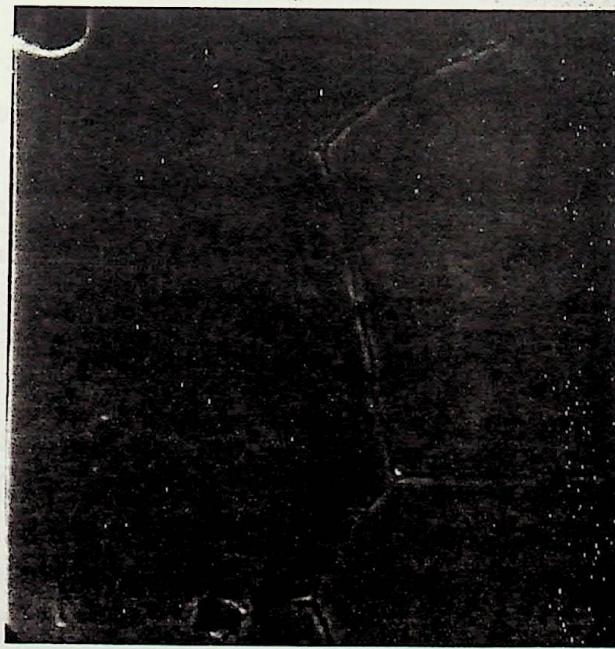
(a) [Fe + 3%Ni + 0,25%P]



(b) [Fe + 3%Ni + 0,5%P]



(c) [Fe + 3%Ni + 0,75%P]



(d) [Fe + 3%Ni + 1%P]

Figura 4.8 - Micrografias obtidas usando MEV com ampliações iguais de 2000x. Ligas sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora.

- (a) [Fe + 3%Ni + 0,25%P]; (b) [Fe + 3%Ni + 0,5%P]
- (c) [Fe + 3%Ni + 0,75%P] e (d) [Fe + 3%Ni + 1%P]

Pela observação das amostras com pequenos teores de fósforo, notamos a presença de uma quantidade significativa de poros. Quando se aumenta o teor de fósforo, observa-se uma redução visível da porosidade, embora nestes teores ocorra uma diminuição na contração (efeito de inchamento). Para evidenciar estas observações apresentamos na figura 4.8(a), (b), (c) e (d) as micrografias de tais ligas. A análise sequencial de tais micrografias documenta fotograficamente o que foi exposto acima. Isto nos leva uma vez mais a evidências de que realmente a difusão conjunta ocorre, sendo para estas ligas um mecanismo importante para melhorar a difusividade do níquel no ferro. Sabe-se da literatura [2] [32] que devido ao efeito Kirkendall, ao se aumentar por exemplo a difusão do níquel no ferro (acentuada pela difusão conjunta em presença do fósforo), haverá um efeito de inchamento que ocorrerá simultânea e contrariamente ao efeito de encolhimento, devido à eliminação de poros. No nosso caso observa-se na figura 4.7(d) uma maior contração para teores pequenos de fósforo, que diminui à medida que o teor deste aumenta.

Desafortunadamente, ao mesmo tempo que este mecanismo é responsável por reduzir a porosidade (observar as fotos e a diminuição do alongamento na figura 4.7(c)), o alto teor de fósforo que o acentua, acaba por aumentar demasia-damente a dureza, prejudicando também a resistência à tração.

4.6 - DISCUSSÃO DAS PROPRIEDADES DAS LIGAS DESENVOLVIDAS NO TRABALHO.

Em seguida são feitas comparações e discussões dos resultados envolvendo todas as ligas desenvolvidas no presente trabalho. Objetiva-se distinguir aquela(s) que apresente(m) melhores compromissos entre suas propriedades. Não devemos perder de vista que buscamos viabilizar ligas ferrosas sem carbono, com possibilidade de aplicações estruturais, onde eventualmente possam ser recalibradas até as medidas finais.

Na figura 4.9 apresentamos características de resistência à tração e de dureza para as ligas testadas.

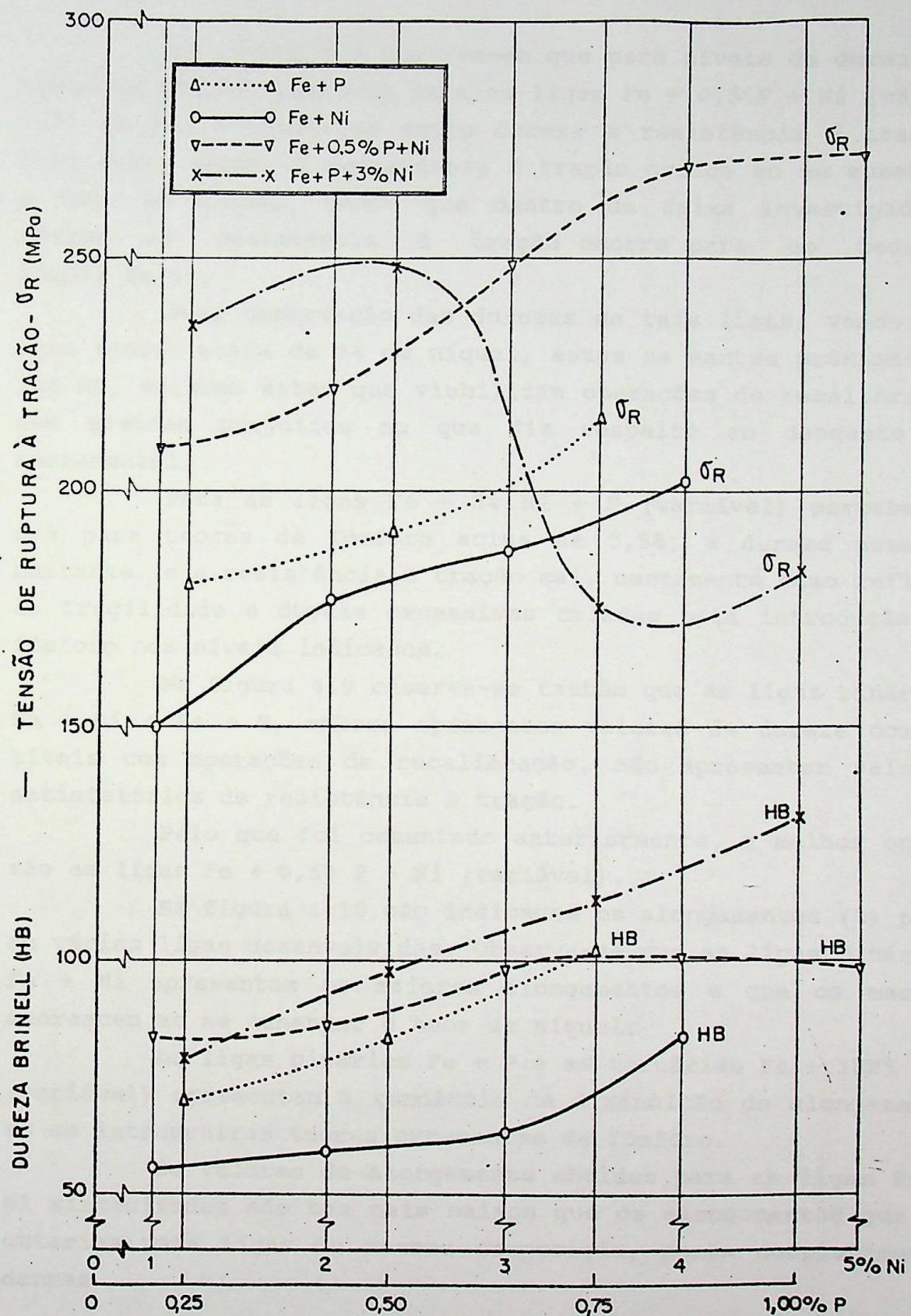


Figura 4.9 - Resistência à tração (σ_R) e dureza (HB) para as ligas Fe + P, Fe + Ni e Fe + P + Ni sinterizadas sob vácuo a 1180°C e resfriadas lentamente.

Na figura 4.9 observa-se que para níveis de dureza em torno de 100 HB, obtém-se para as ligas Fe + 0,5%P + Ni (variável) um bom compromisso entre dureza e resistência à tração. Para estas ligas, a resistência à tração cresce ao se aumentar o teor de níquel, sendo que dentro da faixa investigada o máximo de resistência à tração ocorre para um teor de níquel de 5%.

Pela observação das durezas de tais ligas, vemos que para teores acima de 3% de níquel, estas se mantêm próximas de 100 HB, valores estes que viabilizam operações de recalibração sem grandes prejuízos no que diz respeito ao desgaste do ferramental.

Para as ligas Fe + 3% Ni + P (variável) percebe-se que para teores de fósforo acima de 0,5%, a dureza aumenta bastante e a resistência à tração cai, certamente como reflexo da fragilidade e dureza excessivas criadas pela introdução de fósforo nos níveis indicados.

Na figura 4.9 observa-se também que as ligas binárias Fe + Ni e Fe + P, embora apresentem valores de dureza compatíveis com operações de recalibração, não apresentam valores satisfatórios de resistência à tração.

Pelo que foi comentado anteriormente, a melhor opção são as ligas Fe + 0,5% P + Ni (variável).

Na figura 4.10 são indicados os alongamentos (%) para as várias ligas desenvolvidas. Observa-se que as ligas binárias Fe + Ni apresentam os maiores alongamentos e que os mesmos decrescem ao se aumentar o teor de níquel.

As ligas binárias Fe + P e as ternárias Fe + 3%Ni + P (variável) apresentam a tendência de diminuição do alongamento ao se introduzirem teores crescentes de fósforo.

Os valores de alongamento obtidos para as ligas Fe + Ni sinterizadas são bem mais baixos que os alongamentos que se obteriam para ligas de mesmas composição, porém completamente densas.

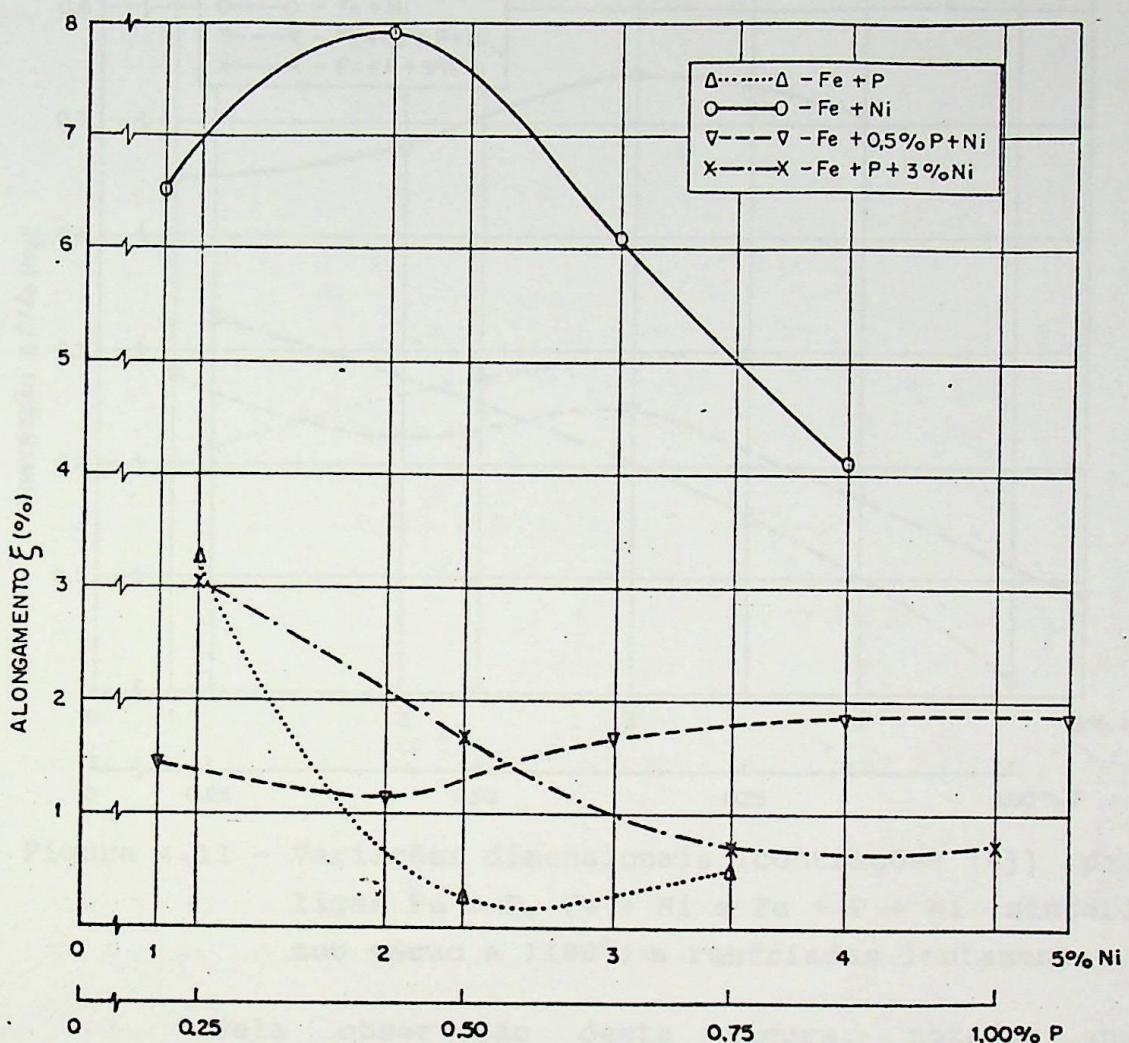


Figura 4.10 - Alongamento (ε %) para as ligas $\text{Fe} + \text{P}$, $\text{Fe} + \text{Ni}$ e $\text{Fe} + \text{P} + \text{Ni}$ sinterizadas sob vácuo a 1180°C e resfriadas lentamente.

Para as ligas $\text{Fe} + 0.5\% \text{P} + \text{Ni}$ (variável), observa-se que o alongamento torna-se maior à medida em que o teor de níquel cresce, sendo o mesmo de aproximadamente 2% para teores de níquel acima dos 3%.

Na figura 4.11 a seguir estão indicadas as contrações (%) para as ligas desenvolvidas.

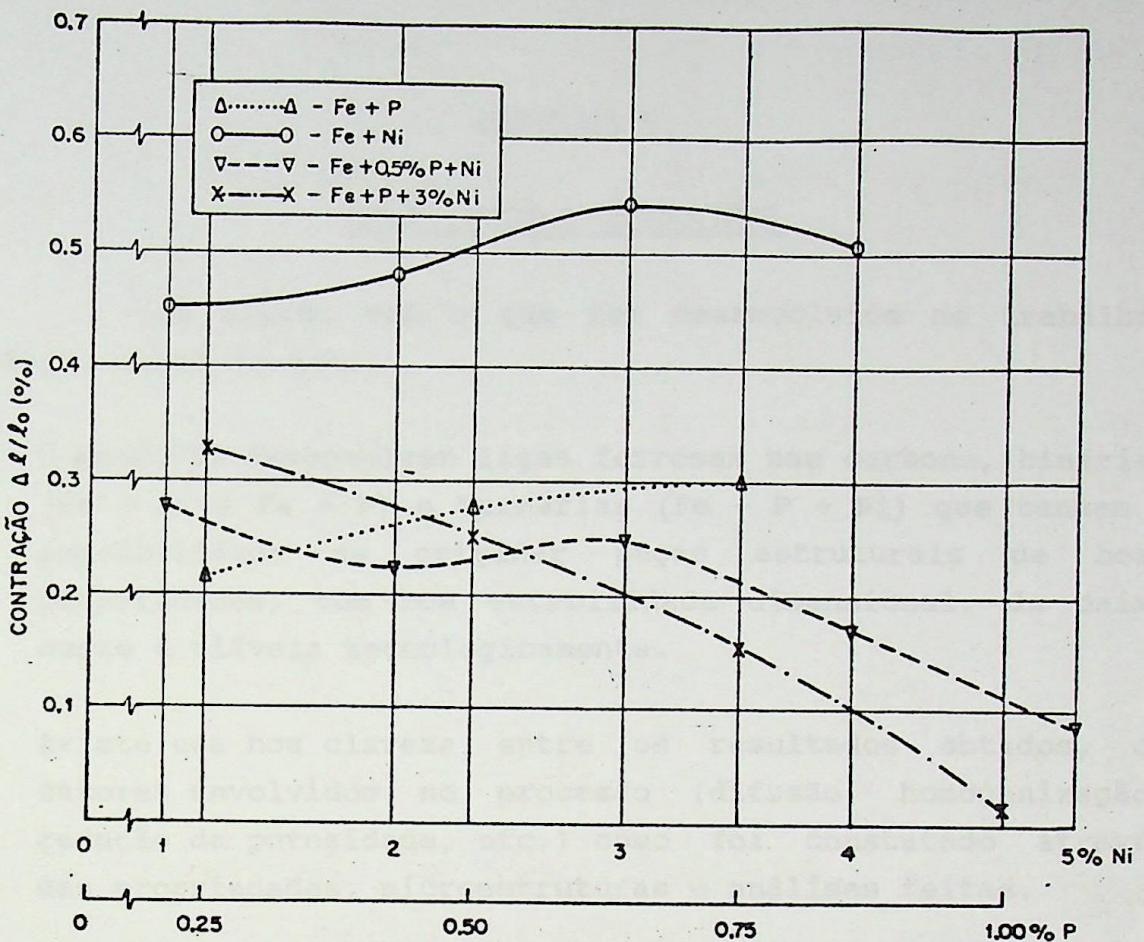


Figura 4.11 - Variações dimensionais (contrações (%)) para as ligas Fe + P, Fe + Ni e Fe + P + Ni sinterizadas sob vácuo a 1180°C e resfriadas lentamente.

Pela observação desta figura, nota-se que as contrações são bastante baixas, o que significa uma boa estabilidade dimensional das peças antes e depois da sinterização. Esta característica é muito importante, principalmente tendo-se em vista a pouca plasticidade das ligas aqui tratadas.

No caso das ligas Fe + 0,5% P + Ni (variável) que apresentam um bom compromisso entre dureza, resistência à tração e alongamento, observa-se que os níveis de contração são baixos se comparados com os das ligas Fe + Ni e Fe + P.

Nas ligas Fe + 3%Ni + P (variável) se obtém contrações ainda menores (praticamente nenhuma contração para 1% P), fato este interessante do ponto de vista da estabilidade dimensional das peças, mas são as menos indicadas devido à baixa resistência à tração e excessiva dureza.

CAPITULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

De acordo com o que foi desenvolvido no trabalho, pode-se concluir que:

- 1) É possível desenvolver ligas ferrosas sem carbono, binárias ($Fe + Ni$ e $Fe + P$) e ternárias ($Fe + P + Ni$) que tenham a possibilidade de originar peças estruturais de boas propriedades, com boa estabilidade dimensional, de baixo custo e viáveis tecnologicamente.
- 2) Existe uma boa clareza entre os resultados obtidos, os fatores envolvidos no processo (difusão, homogenização, redução da porosidade, etc.) como foi constatado através das propriedades, microestruturas e análises feitas.
- 3) Ficou evidenciada uma importante contribuição da difusão conjunta que, no caso das nossas ligas, melhorava a difusão do níquel nas partículas ferrosas pela presença de fósforo em níveis mais altos.
- 4) Ficou evidente também o forte efeito fragilizante do fósforo, quando adicionado em níveis mais elevados.
- 5) Embora as ligas não contenham carbono, a adição de níquel e fósforo propicia resistência e dureza típicas de peças estruturais constituidas de ferrita (predominantemente) e perlita, na temperatura ambiente.
- 6) A forma com que os elementos de liga foram adicionados não causou maiores problemas e seria possível, ainda, sugerir outras formas de introduzir os mesmos elementos.

- 7) Sugere-se, para futuras investigações, desenvolver ligas ferrosas sem carbono usando outros elementos (Mn, Cu, Ni, etc).
- 8) Sugere-se também, para posteriores trabalhos, um acompanhamento mais criterioso da cinética de difusão e homogenização das ligas aqui tratadas, pela utilização de técnicas e equipamentos mais específicos e avançados.

A N E X O I

ALGUMAS PROPRIEDADES MECÂNICAS OBTIDAS COM AS
LIGAS TESTADAS NESTE TRABALHO

Tabela I.1- Algumas propriedades mecânicas (tensão de ruptura à tração (σ_R), alongamento (ϵ), variação dimensional ($\Delta l/l_0$) e dureza (HB), área da seção transversal, carga de ruptura e comprimento obtidos para cada corpo de prova das ligas Fe + P sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora e resfriadas lentamente.

MISTURA		CDP	SEÇÃO [mm] ²	COM- PRI- MENTO [MM]	F _R [kg]	σ_R [MPa]	ϵ [%]	$\Delta l/l_0$	HB
Nº	% dos Elementos								
1	0,25% P + 99,75% Fe	1.1	37,148	89,78	680	183,0	2,94	-0,189	69
		1.2	37,035	89,80	692	186,8	4,27	-0,167	69
		1.3	37,760	89,72	739	195,7	3,94	-0,256	74
		1.4	37,184	89,72	680	182,9	2,63	-0,256	69
		1.5	37,422	89,76	563	150,4	2,42	-0,211	68
2	0,5% P + 99,5% Fe	2.1	37,560	89,70	680	181,0	0,12	-0,278	87
		2.2	38,259	89,70	761	198,9	0,40	-0,278	83
		2.3	38,005	89,70	744	195,7	0,11	-0,278	80
		2.4	37,155	89,70	701	188,6	0,11	-0,278	86
		2.5	37,839	89,70	734	194,0	0,57	-0,278	86
3	0,75% P + 99,25% Fe	3.1	36,616	89,70	693	189,2	0,55	-0,278	105
		3.2	37,163	89,70	746	200,7	0,28	-0,278	101
		3.3	36,782	89,60	929	252,5	0,39	-0,390	107
		3.4	37,195	89,70	804	216,2	0,55	-0,278	101
		3.5	36,235	89,70	783	216,1	0,55	-0,278	97

Tabela I.2- Algumas propriedades mecânicas (tensão de ruptura à tração (σ_R), alongamento (ε), variação dimensional ($\Delta\ell/\ell_0$) e dureza (HB), área da seção transversal, carga de ruptura e comprimento obtidos para cada corpo de prova das ligas Fe + Ni sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora e resfriadas lentamente.

MISTURA		CDP	-SEÇÃO [mm] ²	COM- PRI- MENTO [MM]	F_R [kg]	σ_R [MPa]	ε [%]	$\Delta\ell/\ell_0$	HB
Nº	% dos Elementos								
4	1% Ni + 99,% Fe	4.1	36,006	89,56	566	157,2	7,64	-0,434	57
		4.2	35,546	89,56	552	155,3	5,92	-0,434	58
		4.3	34,860	89,54	503	144,3	5,83	-0,456	56
		4.4	35,703	89,54	503	140,9	6,10	-0,456	55
		4.5	34,343	89,52	524	152,6	6,96	-0,478	56
5	2% Ni + 98,% Fe	5.1	35,134	89,52	641	182,4	8,91	-0,478	61
		5.2	35,803	89,52	615	171,8	8,08	-0,478	58
		5.3	35,470	89,52	659	185,8	9,36	-0,478	57
		5.4	35,942	89,52	590	164,2	7,39	-0,478	58
		5.5	36,722	89,52	664	180,8	6,08	-0,478	59
6	3% P + 97% Fe	6.1	35,023	89,50	664	189,6	6,88	-0,500	63
		6.2	35,179	89,52	555	157,8	4,84	-0,478	59
		6.3	34,320	89,44	668	194,6	6,55	-0,567	65
		6.4	34,267	89,42	663	193,5	7,11	-0,590	63
		6.5	34,970	89,44	699	199,8	5,07	-0,567	66
7	4% Ni + 96% Fe	7.1	36,220	89,52	736	203,2	3,74	-0,478	85
		7.2	36,791	89,46	739	200,9	4,49	-0,545	86
		7.3	35,481	89,50	768	216,4	4,98	-0,500	85
		7.4	36,442	89,50	683	187,4	3,32	-0,500	79
		7.5	36,200	89,50	722	199,4	3,99	-0,500	84

Tabela I.3- Algumas propriedades mecânicas (tensão de ruptura à tração (σ_R), alongamento (ε), variação dimensional ($\Delta\ell/\ell_0$) e dureza (HB), área da seção transversal, carga de ruptura e comprimento obtidos para cada corpo de prova das ligas Fe + P + Ni sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora e resfriadas lentamente.

MISTURA		CDP	SEÇÃO [mm] ²	COM- PRI- MENTO [MM]	F_R [kg]	σ_R [MPa]	ε [%]	$\Delta\ell/\ell_0$	HB
Nº	% dos Elementos								
8	0,50% P + 1% Ni	8.1	37,960	89,70	790	208,1	1,67	-0,278	85
		8.2	37,986	89,70	785	206,7	1,20	-0,278	86
		8.3	38,164	89,70	822	215,4	1,50	-0,278	85
	+ 98,50% Fe	8.4	38,976	89,70	800	205,2	1,51	-0,256	79
		8.5	38,340	89,70	794	207,0	1,30	-0,278	84
9	0,50% P + 2% Ni	9.1	37,927	89,76	835	220,2	1,20	-0,211	85
		9.2	36,886	89,72	825	223,7	0,42	-0,256	89
		9.3	36,756	*	771	209,8	1,34	*	86
	+ 97,50% Fe	9.4	38,345	89,72	889	231,8	1,36	-0,256	85
		9.5	36,604	89,80	812	221,8	1,51	-0,167	85
10	0,50% P + 3% Ni	10.1	37,363	89,80	882	236,1	1,75	-0,167	95
		10.2	36,202	89,72	906	250,3	2,37	-0,256	99
		10.3	37,280	89,70	974	261,3	0,80	-0,278	103
	+ 96,50% Fe	10.4	36,536	89,70	896	245,2	1,95	-0,278	95
		10.5	36,639	89,72	918	250,6	1,30	-0,256	99
11	0,50% P + 4% Ni	11.1	38,229	*	1024	267,8	1,20	*	95
		11.2	37,600	89,82	1024	272,3	1,89	-0,145	105
		11.3	38,239	89,82	1010	264,1	2,08	-0,145	99
	+ 95,50% Fe	11.4	37,280	89,76	1022	274,1	2,06	-0,211	101
		11.5	38,836	89,94	714	183,8	0,74	-0,011	134

Tabela I.4- Algumas propriedades mecânicas (tensão de ruptura à tração (σ_R), alongamento (ϵ), variação dimensional ($\Delta\ell/\ell_0$) e dureza (HB), área da seção transversal, carga de ruptura e comprimento obtidos para cada corpo de prova das ligas Fe + Ni + P sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora e resfriadas lentamente.

MISTURA		CDP	SEÇÃO [mm] ²	COM- PRI- MENTO [MM]	F_R [kg]	σ_R [MPa]	ϵ [%]	$\Delta\ell/\ell_0$	HB
Nº	% dos Elementos								
12	0,50% P + 5% Ni	12.1	37,227	89,90	982	263,8	2,76	-0,055	95
		12.2	37,103	89,84	1060	285,7	1,64	-0,122	105
	+ 94,50% Fe	12.3	37,338	89,88	970	259,8	1,62	-0,078	98
		12.4	37,233	89,84	1026	275,6	1,96	-0,122	99
	94,50% Fe	12.5	37,266	89,92	994	266,7	1,20	-0,033	99
13	0,25% P + 3% Ni	13.1	36,068	89,60	903	250,4	3,85	-0,389	80
		13.2	35,943	89,72	856	238,2	3,74	-0,256	79
	+ 96,75% Fe	13.3	35,821	89,62	824	230,0	2,74	-0,367	78
		13.4	36,046	89,66	824	228,6	2,61	-0,322	79
	96,75% Fe	13.5	36,036	89,70	837	232,3	2,27	-0,278	79
14	0,75% P + 3% Ni	14.1	37,330	89,86	842	225,6	0,80	-0,100	112
		14.2	36,798	89,84	594	161,4	0,88	-0,122	109
	+ 96,25% Fe	14.3	37,647	89,82	720	191,2	1,12	-0,145	116
		14.4	38,164	89,72	542	142,0	0,50	-0,256	114
	96,25% Fe	14.5	38,234	89,82	608	159,0	0,32	-0,145	107
15	1% P + 3% Ni	15.1	38,726	89,90	774	199,8	0,88	-0,055	126
		15.2	39,226	89,98	748	190,7	0,18	+0,033	121
	+ 96,00% Fe	15.3	38,734	89,92	732	190,0	0,78	-0,033	133
		15.4	38,924	89,96	602	154,7	1,12	+0,011	134
	96,00% Fe	15.5	38,836	89,94	714	183,8	0,74	-0,011	134

Tabela 1.5 - Valores médios das propriedades (e respectivos desvios padrões) obtidos com corpos de prova Fe + P; Fe + Ni e Fe + P + Ni sinterizados sob vácuo a 1180°C durante 1 hora e resfriados lentamente.

MISTURAS			TENSÃO DE RUPTURA À TRAÇÃO [σ_R]	ALONGAMENTO [ϵ]	VARIAÇÃO DIMENSIONAL [$\Delta l / l_0$]	DUREZA BRINELL (HB)
% DOS ELEMENTOS	Ni	Fe	(MPa)	(%)	(%),	
P						
0,25	0	99,75	179,8 ± 17,2	3,24 ± 0,73	-0,215 ± 0,035	70 ± 2
0,50	0	99,50	191,6 ± 6,2	0,26 ± 0,18	-0,278 ± 0	84 ± 3
0,75	0	99,25	215,0 ± 21,3	0,46 ± 0,11	-0,300 ± 0,044	102 ± 3
0	1	99	150,0 ± 6,30	6,49 ± 0,70	-0,451 ± 0,016	56 ± 1
0	2	98	177,0 ± 7,80	7,96 ± 1,16	-0,478 ± 0	59 ± 1
0	3	97	187,0 ± 14,90	6,09 ± 0,94	-0,540 ± 0,043	63 ± 3
0	4	96	201,5 ± 9,20	4,10 ± 0,57	-0,505 ± 0,021	84 ± 2
0,50	1	98,50	208,5 ± 3,5	1,44 ± 0,16	-0,278 ± 0	84 ± 2
0,50	2	97,50	221,5 ± 7,0	1,17 ± 0,38	-0,222 ± 0,037	86 ± 2
0,50	3	96,50	248,7 ± 8,0	1,64 ± 0,54	-0,247 ± 0,041	98 ± 3
0,50	4	95,50	269,5 ± 3,5	1,80 ± 0,32	-0,167 ± 0,027	100 ± 3
0,50	5	94,50	270,3 ± 9,2	1,84 ± 0,52	-0,082 ± 0,035	99 ± 3
0,25	3	96,75	235,9 ± 7,9	3,04 ± 0,63	-0,322 ± 0,050	79 ± 1
0,75	3	96,25	175,8 ± 29,0	0,72 ± 0,28	-0,153 ± 0,053	112 ± 3
1,00	3	96,00	183,8 ± 15,4	0,74 ± 0,30	-0,011 ± 0,030	130 ± 5

A N E X O II

**RESULTADOS OBTIDOS COM A ANÁLISE QUÍMICA PUNTUAL, USANDO
SISTEMA DE ENERGIA DISPERSIVA (MEV).**

Tabela II.1- Resultados obtidos com a análise química puntual, usando sistema de energia dispersiva (MEV).
 Ligas Fe + P sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora.
 (* → pontos situados nos contornos de grão).

AMOSTRA Nº	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	PONTOS ANALISADOS	P		Ni [7,48 Kev]	Fe [6,42 Kev]
			[2,02 Kev]	[7,48 Kev]		
1	0,25% P + 99,75% Fe	1	273	-		128757
		2	355	-		131168
		3*	356	-		130918
		4	502	-		131334
2	0,50% P + 99,50% Fe	5	406	-		131624
		1	371	-		122729
		2	350	-		123446
		3*	208	-		124497
3	0,75% P + 99,25% Fe	4	406	-		123240
		5	295	-		128167
		1	1412	-		117811
		2	1564	-		116758

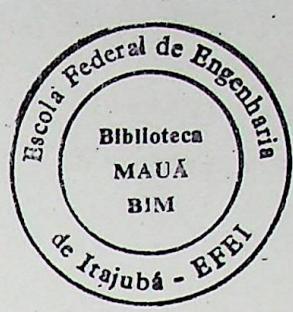


Tabela II.2- Resultados obtidos com a análise química puntual, usando sistema de energia dispersiva (MEV).
Ligas Fe + Ni sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora.
(* → pontos situados nos contornos de grão).

AMOSTRA Nº	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	PONTOS ANALISADOS	[2,02 Kev]	[7,48 Kev]	Ni	Fe [6,42 Kev]
4	1% Ni	1	-	-	880	105456
	+ 99% Fe	2 3* 4 5	- - - -	- 1070 1151 0	1070 104808 106682	105792
5	2% Ni	1	-	-	111	111224
	+ 98% Fe	2 3* 4 5	- - - -	- 352 1348 171 1822	352 109234 110422 110125	112335
6	3% Ni	1	-	-	198	123955
	+ 97% Fe	2 3* 4 5	- - - -	- 141 884 362 54	141 884 362 54	118541 113786 110798 108338
7	4% Ni	1	-	-	125	111591
	+ 96% Fe	2 3* 4 5	- - - -	- 166 3036 646 2809	166 3036 646 2809	111466 104019 111001 105659

Tabela II.3- Resultados obtidos com a análise química punitual, usando sistema de energia dispersiva (MEV).

Ligas Fe + 0,5%P + Ni sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora.

(* → pontos situados nos contornos de grão).

AMOSTRA Nº	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	PONTOS ANALISADOS	P [2,02 Kev]	Ni [7,48 Kev]	Fe [6,42 Kev]
8	0,5% P	1	98	258	119145
	+ 1% Ni	2	107	162	121262
	+ 98,5% Fe	3* 4 5	304 398 360	59 34 10	121331 122295 122302
9	0,5% P	1	862	629	116285
	+ 2% Ni	2	576	593	114800
	+ 97,5% Fe	3* 4 5	461 817 548	676 844 799	115353 114679 114143
10	0,5% P	1	156	904	119262
	+ 3% Ni	2	409	1306	118583
	+ 96,5% Fe	3* 4 5	351 113 316	1915 2410 4412	116666 117765 115592
11	0,5% P	1	235	1260	115107
	+ 4% Ni	2	384	1101	115537
	+ 95,5% Fe	3* 4 5	345 535 475	1874 911 914	114892 114875 114744
12	0,5% P	1	368	143	117828
	+ 5% Ni	2	529	302	116465
	+ 94,5% Fe	3* 4 5	417 763 180	787 546 869	113935 116114 114567

Tabela II.4- Resultados obtidos com a análise química puntual, usando sistema de energia dispersiva (MEV).

Ligas Fe + 3% Ni + P sinterizadas sob vácuo a 1180°C durante 1 hora.

(* → pontos situados nos contornos de grão).

(** → mesma mistura da Tabela II-3)

AMOSTRA Nº	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	PONTOS ANALISADOS	P		Ni	Fe
			[2,02 Kev]	[7,48 Kev]	[6,42 Kev]	[6,42 Kev]
13	0,25% Ni + 3% Ni	1 2 3*	0 536 364	1126 1648 3603	126248 126041 120844	
	+ 96,75% Fe	4 5	0 343	2429 690	123164 123464	
	0,5% P + 3% Ni	1 2 3*	156 409 351	904 1306 1915	119262 118583 116666	
10**	+ 96,5% Fe	4 5	113 316	2410 4412	117765 115592	
	0,75% P + 3% Ni	1 2 3*	862 576 461	629 593 676	116285 114800 115353	
	+ 96,25% Fe	4 5	817 548	844 799	114679 114143	
14	1% Ni + 3% Ni	1 2 3*	1480 1212 1381	1608 1510 1406	123606 123471 121590	
	+ 96% Fe	4 5	1420 1373	1597 1468	121869 121095	
15						

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHIAVERINI, V., Metalurgia do Pó - Técnicas e Produtos, ABM, São Paulo, 1982.
- [2] LENEL, F. V., Powder Metallurgy - Principles and Applications, N. Jersey, MPIF, 1980.
- [3] BOCKSTIEGEL, G. e HEWING, J., Critical Review of the Literature on the Densification of Powders in Rigid Dies, Arch. Eisenhüttenwesen, Vol. 36, pp. 751-767, 1965.
- [4] BALSHIN, M. Y., Theory of Compacting, Vestnik Metalloprom., Vol. 18, pp. 127-137, 1938.
- [5] ATHY, L. F., Density, Porosity and Compaction of Sedimentary Rocks, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, Vol. 14(1), pp. 1-24, 1930.
- [6] HECKEL, R. W., An Analysis of Powder Compaction Phenomena, Trans. AIME, Vol. 221, pp. 1001-1008, 1961.
- [7] SANTOS, J.N., Influência dos elementos Mn, Cr, Mo e C na resistência à fadiga de aços sinterizados, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 1979.
- [8] KLEIN, A. N., Untersuchungen zur Herstellung und Eigenschaften neuartiger Si-Mn Legierter Sinterstahle, Tese de Doutoramento, Fakultät Für Maschinenbau der Universität Karlsruhe, 1983.
- [9] PALMA, E.S., Desenvolvimento de um aço sinterizado ligado ao manganês e fósforo, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 1985.

- [10] ROSA, C. S., Influência do grau de Homogeneização nas Propriedades Mecânicas de Liga Fe-Mn sinterizada, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 1986.
- [11] BLASKO, M.J. e KENNEDY, S.W., Developments in vacuum sintering of P/M products, Mod. Dev. in Powder Metallurgy, vol. 9, H.H. Hausner and P.W. Taubenblat, pp. 255-263, 1977.
- [12] KIEFFER, R. e KRALL, F., Furnaces for Sintering Cemented Carbides, Planseeberichte für Pulvermetallurgie, vol. 18, Nº 2, pp. 111-123, 1970.
- [13] NAYAR, H. S., Nitrogen-base sintering atmospheres (Part I), Mod. Dev. in Powder Metallurgy, vol. 9, H.H. Hausner and P.W. Taubenblat, p. 587, 1960.
- [14] RICHARDSON, F.D. e JEFFES, J.H.E., The Thermodynamics of substances of interest in iron and steel making from 0°C to 2400°C, J. of Iron and Steel Inst., Vol. 160, pp. 261-270, 1948.
- [15] WEBBER, H.M., Sintering Furnaces in Powder Metallurgy, J. Wulff, Cleveland, Ohio, pp. 292-303, 1942.
- [16] JONES, W. D., Fundamental Principles of Powder Metallurgy, London, p. 546, 1960.
- [17] SAUERWALD, F., On Synthetic metal bodies I, Z. F. Anorg. Ch. vol. 122, pp. 277-294, 1922.
- [18] SAUERWALD, F., Synthetic metal bodies III, Z.F. Metallkunde, vol. 16, pp. 41-46, 1924.
- [19] SAUERWALD, F., Lehrbuch der Metallkunde, Berlin, p. 21, 1929.

- [20] DIXON, H., FLETCHER, A. J. e CUNOILI, R. T., Relationship between degree of homogeneity and physical and mechanical properties of a sintered nickel steel, Powder Metallurgy, n° 3, 1978.
- [21] ARBSTEDT, P.G., Metal Technology, n° 3, 1976.
- [22] ZAPF, G., HOFFMANN, G., e DALAL, K., Effect of additional alloying elements on the properties of sintered manganese steels, Powder Metallurgy p. 18, 1975.
- [23] SALAK, A., MISKOVIC, V. D. e RUDNAYOVÁ, E., The dependence of mechanical properties of sintered iron compacts upon porosity, Powder Metallurgy International, Vol. 6, n° 3, 1974.
- [24] JAMES, B.A., Liquid phase sintering in ferrous powder metallurgy, Powder Metallurgy, 1985, Vol. 28, n° 3.
- [25] METALS HANDBOOK, Vol. 8, Metallography, Structures and Phase Diagrams, 8th Edition.
- [26] BAIN, E. C. e PAXTON, W. B., Alloying Elements in Steel, N. York, ASM, 1966.
- [27] VANDESKA, W.F., Strength and Ductility Enhancement of Low Temperature Sintered Iron Powder Structures, Metal Powder Reporter, vol. 18 (3), pp. 28-39, 1982.
- [28] LINDSKOG, P., The effect of Phosphorus Additions on the Tensile, Fatigue and Impact Strength of Sintered Steels Based on Sponge Iron Powder and High-Purity Atomized Iron Powder, Powder Metallurgy, vol. 16 (32), pp. 374-386, 1973.

- [29] HANSEN, M. e ANDERKO, K., Constitution of Binary Alloys, N. York, McGraw-Hill, 1958.
- [30] Catálogo da Resendense S/A - Produtos Siderúrgicos - Resende - RJ - 1987.
- [31] Catálogo da Polisinter - Piracicaba - S.P. - 1988.
- [32] REED-HILL, R. E.; Princípios de Metalurgia Física, Ed. Guanabara Dois, 1982.

EFEI / BIBLIOTECA

ESTE LIVRO DEVE SER DEVOLVIDO NA
ÚLTIMA DATA CARIMBADA.

www.trajetoriamh.com.br

EFEI - BIBLIOTECA MAUÁ
8200738



NÃO DANIFIQUE ESTA ETIQUETA