



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**PROCESSAMENTO DO AÇO AISI M2 COM ADIÇÃO DE
10%vol. NbC UTILIZANDO A TÉCNICA DE
“MECHANICAL ALLOYING”**

RENATO PANELLI

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.**

**Orientador:
Dr. Francisco Ambrozio Filho**

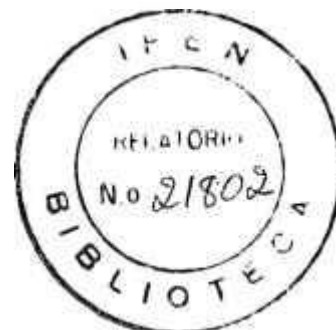
**São Paulo
1999**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

PROCESSAMENTO DO AÇO AISI M2 COM ADIÇÃO DE 10%vol. NbC
UTILIZANDO A TÉCNICA DE “MECHANICAL ALLOYING”

RENATO PANELLI



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:

Dr. Francisco Ambrozio Filho

SÃO PAULO

1999

Ofereço este trabalho aos meus pais
Fernando e Maria Thereza, à minha
esposa Marina e ao meu filho
Felipe.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Francisco Ambrozio Filho pela orientação, paciência e amizade.

À Companhia Fabricadora de Peças, em especial ao Eng. Carlos Alberto Villar, pela total liberdade de uso de suas instalações e equipamentos.

À Companhia Belgo Brasileira pelo apoio no levantamento das curvas de compressibilidade.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração pelo pó de NbC gentilmente cedido.

À Marina Fuser Pillis pela revisão do texto deste trabalho.

Aos amigos, em especial a Edval de Araújo e Marcos Batista Garcia, pelo incentivo e amizade.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP pelo suporte financeiro de acordo com o Projeto Nº 96/8958-1.

PROCESSAMENTO DO AÇO AISI M2 COM ADIÇÃO DE 10%vol. NbC UTILIZANDO A TÉCNICA DE “MECHANICAL ALLOYING”

Renato Panelli

RESUMO

A rota de produção do compósito AISI M2 + 10%vol. NbC utilizando a técnica de “Mechanical Alloying” foi estudada. O processamento dos pós de AISI M2 e NbC por “Mechanical Alloying” afeta o comportamento do compósito nas operações subsequentes de compactação e sinterização. Durante o “Mechanical Alloying” ocorre a formação de pó compósito de AISI M2 + 10%vol. NbC, com alteração de forma, tamanho e endurecimento deste pó.

O efeito do processamento via “Mechanical Alloying” na compressibilidade do compósito AISI M2 + 10%vol. NbC é avaliado utilizando-se os parâmetros A e B de uma equação que descreve o comportamento do pó durante a compactação:

$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = A\sqrt{P} + B$, onde A indica a capacidade de o pó deformar-se plasticamente

durante a compactação e B representa a densidade do pó no início da compactação.

Para comparar os efeitos dos processamentos via “Mechanical Alloying” e via mistura simples na sinterabilidade do compósito AISI M2 + 10%vol. NbC foram levantadas curvas de densidade hidrostática versus temperatura de sinterização.

PRODUCTION OF AISI M2 + 10%vol. NbC BY MECHANICAL ALLOYING

Renato Panelli

ABSTRACT

The production of the composite AISI M2 + 10%vol. NbC by Mechanical Alloying was studied. The Mechanical Alloying technique of AISI M2 + 10%vol. NbC affects the composite behavior into subsequent operations, compacting and sintering. In the course of Mechanical Alloying the formation of a composite powder of AISI M2 + 10%vol. NbC takes place, with modification of form, size and hardness.

To evaluate the effect of Mechanical Alloying on the compressibility of AISI M2 + 10%vol. NbC the parameters A and B of an equation that describes the powder behavior during compaction are used: $\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = A\sqrt{P} + B$, where A measures the powder capacity to compact by plastic deformation and B measures the powder density on the beginning of compaction.

To compare the effect of Mechanical Alloying processing and the mixture processing on the sinterability of AISI M2 + 10%vol. NbC composite, hydrostatic density versus sintering temperature curves were drawn.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	
1.1 Considerações gerais	1
1.2 Projeto do compósito	2
1.3 Compósitos de matriz metálica produzidos via “Mechanical Alloying” (MA)	3
1.4 Objetivos desta dissertação	6
1.5 Estrutura da dissertação	7
2 METALURGIA DOS AÇOS RÁPIDOS	
2.1 Composição química dos aços rápidos comerciais	9
2.2 Influência dos elementos de liga nos aços rápidos	10
2.3 Mecanismos de endurecimento	14
2.3.1 Endurecimento por dispersão	14
2.3.2 Encruamento	16
2.3.3 Refino de grão	16
3 “MECHANICAL ALLOYING”	
3.1 Introdução	18
3.2 Aplicações do processo de MA	19
3.3 Mecanismos atuantes durante o MA	20
3.4 A dinâmica do MA	21
3.5 Dispersão de fases duras por MA	24

3.6	Estudo estatístico do efeito de variáveis do processo de MA	26
3.6.1	Procedimento experimental e resultados	27
3.6.2	Discussão	31
3.6.3	Conclusões	36

4. COMPACTAÇÃO

4.1	Introdução	37
4.2	Mecanismos da compactação	38
4.3	Uma Equação que descreve a relação entre densidade e pressão e o seu emprego para descrever o comportamento de um pó durante a compactação	42
4.3.1	Desenvolvimento da equação	42
4.3.2	Análise da equação proposta e discussão	44
4.4	Aplicação da equação proposta à compactação do compósito AISI M2 + 10%vol. NbC processado por MA	48
4.4.1	Procedimento experimental e resultados	48
4.4.2	Discussão	50
4.4.3	Conclusões	54

5	SINTERIZAÇÃO	Página
5.1	Aspectos da sinterização	56
5.1.1	Sinterização com fase líquida	57
5.1.2	Estágios da sinterização	59
5.1.3	Variáveis da sinterização com fase líquida	61
5.2	Mecanismo de sinterização com fase líquida do aço rápido M2 ...	65
5.3	Ciclo de sinterização adotado	67
5.4	Experimentos de sinterização	68
5.4.1	Procedimento experimental e resultados	68
5.4.2	Discussão	75
5.4.3	Conclusões	76
6	COMENTÁRIOS FINAIS	
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

1. INTRODUÇÃO

1.1- Considerações gerais

Esta dissertação insere-se numa linha de pesquisa do Departamento de Engenharia de Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares que visa produzir, de maneira simples e econômica, uma microestrutura multifásica, composta de uma matriz tenaz que contém uma fina dispersão de uma fase dura e inerte. Esta microestrutura combinaria parte das características inerentes aos aços rápidos e aos carbonetos duros sinterizados, produzindo uma nova classe de materiais, que poderiam ser utilizados na produção de ferramentas de corte e de ligas resistentes ao desgaste.

A mais importante classe de ligas à base de ferro, resistentes ao desgaste, é a dos aços rápidos. Os aços rápidos são ligas ferrosas complexas que contêm carbono, cromo, vanádio, molibdênio e/ou tungstênio e, em alguns casos, substancial quantidade de cobalto [1]. Para que seja obtido um bom desempenho de corte, um aço rápido deve ter três características básicas [2]:

Primeiramente, uma elevada capacidade de endurecimento que possibilite a obtenção de uma dureza elevada à temperatura ambiente, necessária para um bom desempenho frente ao desgaste.

Em segundo, a capacidade de manter a dureza a quente, ou seja, dureza elevada em altas temperaturas. As ferramentas de aços rápidos são submetidas a um considerável aquecimento quando o gume de corte encontra uma superfície a ser usinada e nesta condição a dureza a quente é essencial.

E finalmente, os aços rápidos devem ter suficiente resistência ao impacto possibilitando operações de corte interrompido.

Em adição a estas três características básicas, os aços rápidos ainda devem ser capazes de serem fabricados, trabalhados a quente, usinados, polidos e o que mais for necessário para manufaturar uma determinada ferramenta de corte.

A matriz de um aço rápido, suficientemente tenaz e dura, propicia a sustentação necessária às partículas duras. Ao considerarmos a resistência ao desgaste, as partículas duras e inertes têm dois efeitos: por um lado, não permitem que partículas abrasivas penetrem e riscuem a matriz, evitando assim o desgaste por abrasão. Por outro lado, o desgaste adesivo é evitado pela diminuição de áreas de contato metal - metal [3, 4].

1.2- Projeto do compósito

O conceito utilizado é o de introduzir-se as partículas de compostos duros, como carbonetos, nitretos, óxidos e etc., na matriz de um aço endurecível por tratamento térmico, por técnicas de metalurgia do pó, sem que estas partículas participem de processos de solubilização e precipitação durante o processamento.

Há algum tempo que Thümmler e Gustfeld [5] vêm explorando este conceito e estabelecendo critérios para a seleção das partículas de segunda fase a serem adicionadas à matriz do aço. Segundo estes pesquisadores, as partículas devem ter uma dureza mínima de 1700 HV (1,5 vezes a dureza da cementita) na temperatura ambiente e ser estáveis nas máximas temperaturas atingidas durante o processamento destes materiais. Estas temperaturas ocorrem durante o estágio de sinterização e estão entre 1000 e 1350°C, dependendo da composição química da matriz do aço, dos aditivos

utilizados, do ciclo de sinterização empregado, e do histórico de processamento do material. A insolubilidade das partículas durante a sinterização evita o coalescimento e a re-precipitação das mesmas. Assim, a microestrutura, o volume e o tamanho das partículas de segunda fase, podem ser controlados pelo volume e pela distribuição do tamanho de partículas adicionadas ao sistema. Encaixam-se nestes quesitos carbonetos como NbC e TiC, nitretos como TiN e óxidos como Al_2O_3 .

1.3- Compósitos de matriz metálica produzidos via “Mechanical Alloying” (MA)

As primeiras experiências referentes à fabricação de compósito de matriz metálica com dispersão de partículas duras, foram realizadas com a mistura simples dos pós constituintes, objetivando o aumento da resistência ao desgaste.

Beltz, Dankoff e Queeny [6] estudaram a adição de partículas de alumina, de dimensões inferiores a $10\ \mu m$, ao aço rápido AISI M2. Este compósito foi sinterizado a vácuo. Os ensaios efetuados mostraram que a resistência ao desgaste duplicava quando se adicionava 5% em volume de alumina. Enquanto o aumento do teor de partículas cerâmicas conduzia a aumentos progressivos da resistência ao desgaste, ocorria, simultaneamente, uma degradação da tenacidade.

Beltz et alli [7] e Kim et alli [8] verificaram que no sistema AISI M2 com adições de Al_2O_3 via MA, sinterizado a vácuo, as partículas de alumina ficavam homoganeamente dispersas na matriz do aço, sendo que o valor ótimo da adição era em torno de 5% em massa de alumina, conseguindo-se resistência ao desgaste 30% superior à do aço AISI M2.

No caso de compósitos de matriz de ferro, Thümmeler e Gustfeld [9] estudaram a possibilidade de produção de compósitos por adição de partículas cerâmicas TiC, TiN, NbC e Al₂O₃ à liga Fe-0,6%P-0,9%C via MA, sinterizados em atmosfera de hidrogênio a 1280°C [10]. Obtiveram os seguintes resultados: (1) nos sistemas Fe-0,6%P-0,9%C-10% de fase dura (NbC, TiC, Al₂O₃ e TiN) observaram um melhor desempenho quanto à resistência ao desgaste abrasivo a seco, medido a partir de ensaios de pino sobre disco, para NbC e o TiC, como mostrado na figura 1; (2) observaram um aumento de seis vezes na resistência ao desgaste abrasivo num sistema lubrificado, para a liga Fe-0,6%P-0,9%C-10%vol. NbC, em relação ao mesmo material processado por mistura simples, conforme figura 2; (3) o módulo de elasticidade, a resistência à tração, o alongamento e a dureza para os compósitos com matriz de Fe-0,6%P-0,9%C e tendo como fase dura o TiC ou NbC estão apresentados na figura 3. Pode-se notar que em alguns casos houve um aumento significativo dessas propriedades, dependendo da porcentagem de carbonetos do sistema. Especificamente, para adições de TiC maiores ou iguais a 7,5% há, segundo os autores, problemas relativos à molhabilidade entre a interface matriz - TiC, fazendo com que haja uma diminuição das propriedades de resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade.

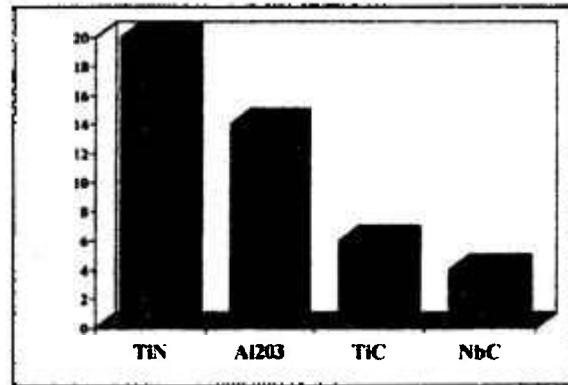


Figura 1- Perda de massa [g] por desgaste abrasivo a seco do material compósito Fe-10%vol. fase dura - 0,6%P - 0,9%C (MA) em função do tipo de fase dura [9].

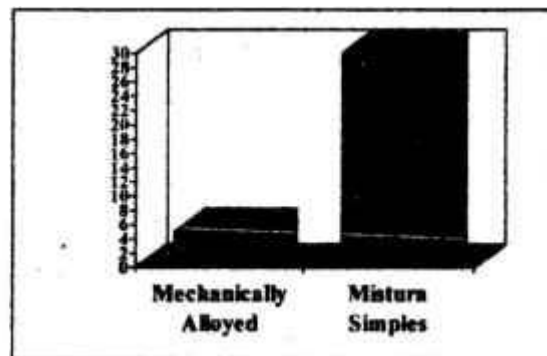


Figura 2- Efeito do MA sobre a resistência ao desgaste abrasivo (perda em massa [g]) com o uso de lubrificante na liga Fe-0,6%P-0,9%C-10%NbC [9].

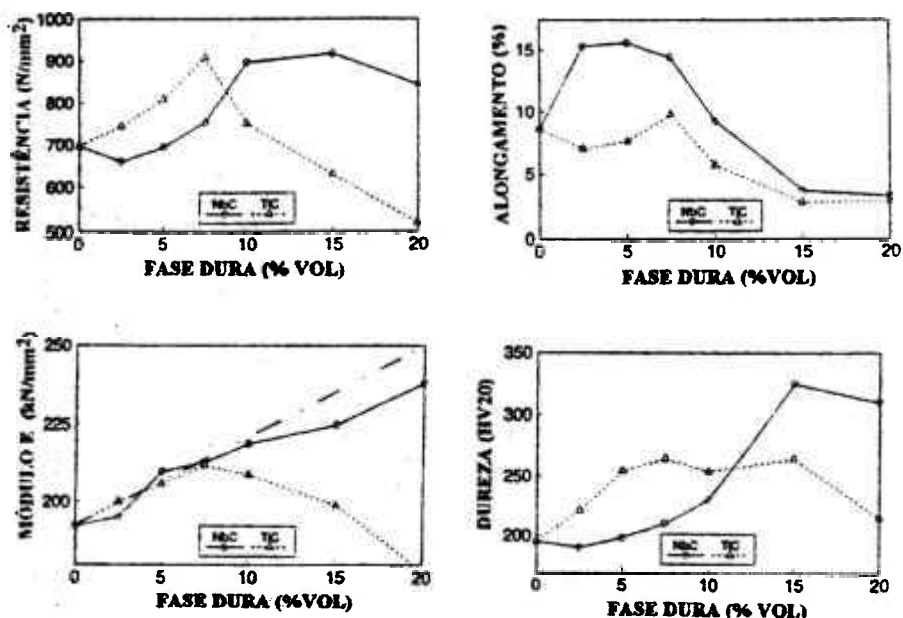


Figura 3- Resistência à tração, alongamento, módulo de elasticidade e dureza em função da quantidade de fase dura (NbC e TiN) na matriz Fe-0,6%P-0,9%C, após o processo de MA (a linha traço-ponto no módulo de elasticidade refere-se ao valor calculado para este compósito) [9].

1.4- Objetivos desta dissertação

O objetivo desta dissertação é estudar o efeito do MA na obtenção do compósito AISI M2 + 10%vol. NbC, bem como caracterizar o efeito desta etapa de processamento sobre a compactação uniaxial e a sinterização. As etapas de processamento utilizadas neste trabalho estão mostradas no fluxograma a seguir:

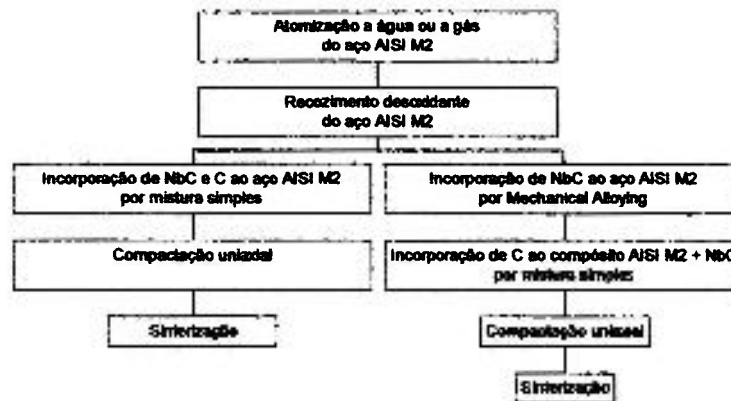


Figura 4- Fluxograma mostrando as etapas do processamento do compósito AISI M2 + 10%vol. NbC segundo as rotas utilizadas neste trabalho: mistura simples e MA.

1.5- Estrutura da dissertação

No capítulo 1 começamos a dissertação, situando o tema.

No capítulo 2 estão apresentados alguns aspectos da metalurgia dos aços rápidos: composição química típica, efeito dos elementos de liga e mecanismos de endurecimento.

Nos capítulos seguintes, 3, 4 e 5 são revisadas, com maior profundidade, as etapas de processamento que se referem ao trabalho experimental, com os respectivos resultados obtidos.

No capítulo 3 realiza-se uma revisão dos princípios do processamento de materiais via MA. Em seguida, são apresentados e discutidos os resultados experimentais. Este capítulo está fundamentado nos artigos: “Estudo do efeito de variáveis de processo na mecano-síntese” [20] e “Estudo estatístico do efeito de variáveis na dispersão mecânica de compósitos de matriz ferrosa” [34].

No capítulo 4 está apresentada uma revisão do comportamento de pós durante a compactação uniaxial e a proposição de uma nova equação que pretende representar este comportamento. A partir dos dados experimentais de pós compactados processados por MA e da utilização da equação proposta discute-se o efeito do MA na compactabilidade do compósito AISI M2 + 10%vol. NbC. Este capítulo está fundamentado nos artigos: “A compacting equation and its use to describe the powder consolidation behavior” [36] e “Compaction of AISI M2 + 10%vol. NbC processed by high energy mill” [42].

No capítulo 5 está apresentada uma revisão dos processos de sinterização, a exposição e discussão de resultados experimentais concernentes ao efeito do MA na sinterização.

No capítulo 6 estão apresentados os comentários finais, englobando todo o processamento do compósito AISI M2 + 10%vol. NbC utilizado neste trabalho.

2. METALURGIA DOS AÇOS RÁPIDOS

2.1- Composição química dos aços rápidos comerciais

A tabela 1 apresenta a composição química dos principais aços rápidos sinterizados comerciais.

Tabela 1- Composição química dos principais aços rápidos.

Designação		Composição Química (% em peso)						
Nome comercial	Classificação AISI	C	Cr	W	Mo	V	Co	S
AISI 2030		1,28	4,20	6,40	5,00	3,10	8,5	
	M2	0,85	4,00	6,00	5,00	2,00		0,27
CPM Rat	M3	1,30	4,00	6,25	5,00	3,00		0,06
CPM Rat M415	M4	1,35	4,25	5,75	4,50	4,00	5,0	0,27
CPM Rat M42	M42	1,10	3,75	1,50	9,50	1,15	8,25	0,03
CPM Rat		1,30	4,00	6,25	5,00	3,00		
CPM Rat 25	M61	1,80	4,00	12,50	6,50	5,00	5,0	0,06
CPM Rat T152B	T15	1,55	4,00	12,25		5,00	9,00	0,06
CPM Rat 7602	M48	1,50	3,75	10,0	5,25	3,10		
HAP 40		1,30	4,0	6,0	5,0	3,0	8,0	
HAP 60		2,00	4,0	10,0	4,0	7,0	12,0	
KHA 33N		0,95	4,0	6,0	6,0	3,5		

2.2- Influência dos elementos de liga nos aços rápidos

A influência dos elementos de liga nas propriedades dos aços rápidos vem sendo estudada desde o início do século [1] e o efeito dos principais elementos químicos que compõem os aços rápidos pode ser resumido da seguinte forma:

▪ Carbono

O carbono é o mais importante elemento no que concerne às transformações de endurecimento. Nos vários estágios do ciclo produtivo o carbono é distribuído em proporções diferentes entre a matriz e os carbonetos. No estado recozido a maior parte do carbono está sob a forma de carbonetos, enquanto que durante o processo de austenitização, boa parte dos carbonetos é dissolvida, promovendo a solubilização do carbono na matriz, o que leva ao endurecimento da martensita após a têmpera e à precipitação de carbonetos durante o revenimento, o que está associado com o endurecimento secundário [11].

A elevação do teor de carbono acarreta:

- aumento do pico de dureza secundária e da estabilidade térmica [1];
- aumento da quantidade de austenita retida, por meio da diminuição das temperaturas de início e final da reação martensítica [11];
- diminuição da temperatura das linhas liquidus e solidus, implicando numa redução da temperatura de austenitização do aço, sob risco de ocorrer liquação [1,11];
- Maior expansão volumétrica durante o revenimento, que pode resultar em porosidades ou micro-trincas [11].

▪ Cromo

O cromo está sempre presente nos aços rápidos na faixa de 3,5 a 5,0 %, sendo porém 4,0 % o teor mais comum e que parece ser o melhor compromisso entre dureza e tenacidade [1].

O cromo contribui substancialmente para a temperabilidade, retardando a precipitação de carbonetos secundários da austenita e, portanto, provendo o carbono necessário para o endurecimento da martensita [11].

- Tungstênio e molibdênio

O tungstênio e o molibdênio são elementos intercambiáveis, de presença obrigatória, para que um aço seja classificado como rápido [1]. Cerca de 1,0 % de molibdênio em peso equivale a cerca de 1,6 a 2,0 % em peso de tungstênio [1, 11, 12].

Tanto o tungstênio quanto o molibdênio aumenta a estabilidade térmica. Porém, o molibdênio provoca um maior decréscimo da temperatura solidus que o tungstênio. Assim, nos aços ao molibdênio a temperatura máxima permissível para tratamento térmico é reduzida [11].

Os carbonetos de tungstênio e de molibdênio formados são principalmente do tipo M_6C , sendo que suas composições variam entre $Fe_3(Mo, W)_3C$ e $Fe_4(Mo, W)_2C$.

Resumidamente, os aços rápidos ao molibdênio apresentam, comparativamente aos correspondentes aços ao tungstênio [1]:

- menor densidade;
- eutético mais fino, com carbonetos menores, mais bem distribuídos e de dissolução mais fácil;
- transformações de fase em temperaturas mais baixas e
- austenita retida menos estável.

- Vanádio

O vanádio está sempre presente nos aços rápidos na faixa de 1 a 5 %. Acima deste teor surgem problemas no forjamento, que podem ser superados pela obtenção da liga por metalurgia do pó [1,11].

O principal efeito do vanádio é produzir um carboneto duro do tipo MC, de composição real V_4C_3 .

O carboneto de vanádio tem um importante efeito durante o tratamento térmico, apesar de sua baixa solubilidade na austenita. Os carbonetos de vanádio precipitam-se nos contornos de grão durante a têmpera e definem os grãos austeníticos. Por outro lado, os carbonetos de vanádio que permanecem insolúveis têm um papel importante na inibição do crescimento de grão austenítico. Conclui-se assim, que o vanádio age como um refinador de grão, além de dar ao aço características de resistência ao desgaste.

- Nióbio

O nióbio tem efeito similar ao do vanádio. Entretanto, tem uma maior afinidade pelo carbono e também produz um carboneto do tipo MC.

O nióbio reduz a temperatura do pico de endurecimento secundário devido à estabilidade do NbC , que tem pouca tendência a se dissolver na austenita, provocando um aumento de M_s e reduzindo a tendência à retenção de austenita [1,11].

- Cobalto

O cobalto é um elemento opcional que entra apenas na composição química da matriz dos aços rápidos elevando a temperatura da linha solidus, permitindo a dissolução de maior quantidade de carbonetos, aumentando sensivelmente a estabilidade térmica e a dureza secundária. O aumento da estabilidade térmica parece ser devido ao efeito desse elemento no aumento da velocidade de nucleação e na diminuição da velocidade de crescimento dos carbonetos secundários [1].

- Enxofre

O enxofre nos aços rápidos pode ser tanto uma impureza prejudicial quanto um elemento propositalmente adicionado. Como nos demais aços, o enxofre reduz a ductilidade, a tenacidade e o limite de fadiga. Nos aços rápidos a sua influência é menos crítica, devido à grande quantidade de carbonetos primários. Apesar disso, ele pode ser adicionado em alguns aços rápidos na faixa de 0,10 a 0,17 % em peso, visando a fabricação de ferramentas de usinagem mais fácil [1, 11].

- Silício

O silício está normalmente presente nos aços rápidos em teores abaixo de 0,40% e, embora muitos considerem um aumento do silício indesejável, a adição de até 1,5% parece ser vantajosa. A adição moderada de silício pode promover simultaneamente a elevação do pico de dureza secundária e seu deslocamento para temperaturas mais elevadas, sem redução da tenacidade e da facilidade de afiação [1].

O silício dissolve-se na matriz dos aços rápidos substituindo o W, Mo e V, aumentando a solubilidade de carbono [11]. O silício também pode entrar no reticulado do carboneto M_6C deslocando 1/6 dos átomos formadores do carboneto [11]. Nos dois casos o silício tende a aumentar a fração de carbonetos formada ou pode ser utilizado para reduzir o conteúdo de formadores de carbonetos [1].

O silício também tende a reduzir a estabilidade dos carbonetos tipo M_2C , acelerando a sua transformação para carbonetos tipo M_6C [3].

- Nitrogênio

Nos aços rápidos, o teor residual de nitrogênio encontra-se na faixa de 0,005 a 0,030 %, dependendo da técnica de fabricação. Quando adicionado propositalmente, o

nível máximo retido após deformação plástica e recozimento pode alcançar 0,08 % ou mesmo 0,15 % [1].

O nitrogênio contribui para o aumento da:

- dureza após tratamento térmico;
- resistência à perda de dureza ao calor;
- resistência à oxidação e ao superaquecimento;
- quantidade de austenita retida.

O nitrogênio é um poderoso endurecedor por solução sólida e pode ter influência considerável na estabilidade térmica dos carbonetos e nas propriedades mecânicas.

2.3- Mecanismos de endurecimento

As propriedades mecânicas dos metais e ligas dependem essencialmente da microestrutura. A seguir está apresentada uma pequena revisão sobre microestrutura e propriedades obtidas com o processamento de compósitos utilizados neste trabalho. Assim, serão fornecidas noções de alguns tipos de endurecimento: por dispersão, por encruamento e por refino de grão.

2.3.1- Endurecimento por dispersão [16]

Se a segunda fase for muito pouco solúvel na matriz em temperaturas elevadas, ocorre endurecimento por dispersão. Neste caso, as partículas são sempre incoerentes.

A melhora das propriedades mecânicas em ligas contendo uma segunda fase é explicada pela interação das discordâncias com as partículas precipitadas. Essas partículas agem como obstáculos à movimentação das discordâncias, sendo então necessário o fornecimento de maior energia para a transposição de tais obstáculos. Para transpor uma partícula dispersa, a discordância, que possui uma tensão que tende a mantê-la em linha reta, precisa se curvar (Mott e Nabarro, 1940) [13, 14], o que significa um dispêndio extra de energia, figura 5.

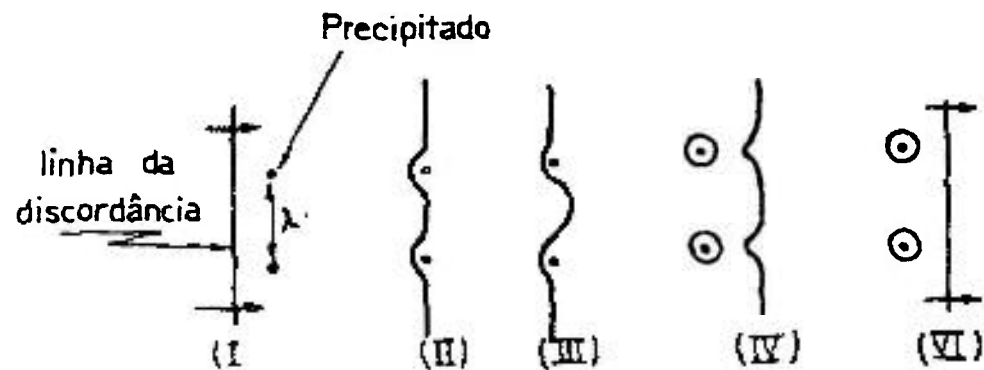


Figura 5- Estágios da passagem de uma discordância entre duas partículas dispersas [16].

Ao passar pelo obstáculo, a discordância deixa em volta dele um anel de discordância que também dificultará progressivamente a passagem de outras discordâncias por aquele local (Orowan, 1947) [13, 14, 15], até que o esforço necessário para a transposição seja tal, que a partícula é cisalhada pelas discordâncias. Pela figura 5 verifica-se que o espaçamento λ entre as partículas é importante pois, caso λ seja muito pequeno, o cisalhamento pode ocorrer mais facilmente do que a discordância se curvar,

e há um valor crítico de λ para cada liga, onde o endurecimento é o máximo possível. Para valores maiores de λ , a curvatura da discordância é pequena e não é exigido um esforço muito grande para que ocorra a transposição, o que faz com que o endurecimento da liga seja menos intenso.

Em outros casos, a discordância pode evitar a partícula de precipitado, mudando o seu plano de escorregamento (processo conhecido por cross-slip) ou por outro processo denominado “ascensão” (climb).

2.3.2- Encruamento

Quando um metal é deformado a frio, ou seja, abaixo de sua temperatura de recristalização, sua resistência mecânica aumenta consideravelmente devido à formação de uma estrutura complexa de discordâncias no seu interior, que interagem entre si, dificultando excessivamente a movimentação. Aquecendo-se o metal acima de uma determinada temperatura, dita de recristalização, os grãos deformados pelo trabalho a frio dão lugar a novos grãos, livres de deformação, sem estrutura complexa de discordâncias e o encruamento desaparece [16].

2.3.3- Refino de grão

Hall e Petch [13] determinaram uma relação empírica entre o limite de escoamento de vários metais e ligas com o tamanho de grão:

$$\tau_e = \tau_0 \cdot K_y \cdot d^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Onde τ_0 é a tensão exigida para movimentar discordâncias livres contra a resistência (força de fricção) oferecida por átomos de impurezas dispersos em solução ou em precipitados (além de outras discordâncias ou subestruturas), K_y é um fator que avalia a medida do bloqueamento das discordâncias pelos átomos do soluto e d é o diâmetro médio dos grãos.

O refino de grão aumenta o número e, portanto, a área dos contornos de grão que agem como barreiras ao escorregamento dos átomos, promovido pela tensão aplicada. A passagem do escorregamento de um grão para outro grão é um processo mais difícil do que no interior de um grão, requerendo pois maior tensão, o que indica aumento da resistência do material [16].

3. “MECHANICAL ALLOYING”

3.1- Introdução

MA pode ser classificado como uma técnica de moagem [17]. O MA se dá pela ação repetitiva de deformação plástica, fratura e aglomeração de uma mistura de pós exposta a uma carga de esferas com elevada quantidade de movimento. O processo requer pelo menos um metal dúctil¹ para agir como ligante. Os outros componentes podem ser outros metais dúcteis, metais frágeis e intermetálicos ou não-metais [18].

O processo é usualmente realizado em um dos três dispositivos [19]: o primeiro é conhecido como moinho atritor, figura 6, o qual pode ser usado para produzir um volume moderado de material em tempos de processamento também moderados (tipicamente, da ordem de horas). Neste dispositivo, as esferas e o pó são carregados em um tanque vertical estacionário e agitado por meio de pás. Um segundo dispositivo é o moinho vibratório. Este dispositivo pode produzir pequenas quantidades de pó em tempos curtos (tipicamente, da ordem de minutos). Neste dispositivo o pó e as esferas são carregados em um pequeno recipiente, o qual é agitado em alta frequência, em um complexo ciclo que envolve o deslocamento em três direções ortogonais.

¹ Por metais dúcteis entende-se aqueles que possuem estrutura cúbica. Von Mises mostrou que, para um cristal sofrer uma mudança integral na sua forma por deslizamento, ele requer a operação de cinco sistemas independentes de escorregamento. Isso advém do fato de uma deformação arbitrária ser especificada pelos seis componentes do tensor de deformação; mas, devido ao requisito do volume constante, existem somente cinco componentes de deformação independentes. Cristais que não possuem cinco sistemas independentes de escorregamento nunca são dúcteis na forma policristalina, entretanto um pequeno alongamento plástico poderá ser obtido se existir maclação ou orientação preferencial favorável. Metais cúbicos geralmente satisfazem esse requisito, o que explica também a sua alta ductilidade geral. Os metais hexagonais compactos e outros de baixa simetria não satisfazem esses requisitos e têm baixa ductilidade na forma policristalina à temperatura ambiente. Amostras policristalinas de Zn e Mg tornam-se dúcteis a elevadas temperaturas nas quais sistemas de deslizamento não basais podem tornar-se operantes e aumentar o número de sistemas de deslizamento para ao menos cinco [13].

O terceiro dispositivo que pode ser utilizado para o MA é um moinho de bolas convencional. Neste moinho, o pó e as esferas são carregados em um grande tambor o qual é rotacionado. Este dispositivo é utilizado para produzir grandes volumes de pó em tempos longos (tipicamente, da ordem de dias).

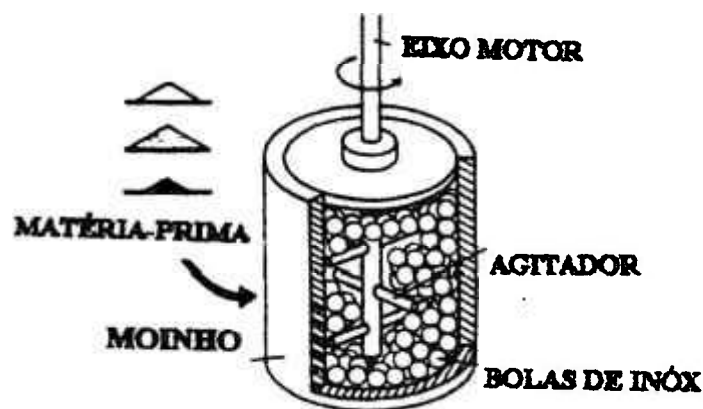


Figura 6- Esquema do moinho atritor [12].

3.2- Aplicações do processo de MA [20]

Inicialmente, o MA foi desenvolvido por Benjamin [21] na segunda metade dos anos 60, para aumentar a resistência em altas temperaturas de superligas à base de níquel, através da dispersão de partículas de óxidos.

Atualmente, o MA tornou-se uma técnica muito versátil de produção de materiais, que permite um elevado grau de homogeneidade de composição química e

refino de grão, o que possibilita o projeto de materiais compósitos com um grande controle microestrutural [22, 23, 24].

As possibilidades para uso desta técnica são muito variadas, podendo-se destacar as seguintes aplicações:

- 1- Produção de materiais com fina dispersão de partículas de segunda fase [8, 21, 25];
- 2- Produção de soluções sólidas supersaturadas [26, 27];
- 3- Refino da microestrutura a ponto de haver a formação de grãos nanocristalinos [22, 27, 28];
- 4- Síntese de fases cristalinas metaestáveis [23, 29];
- 5- Formação de materiais amorfos [23, 29];
- 6- Introdução de grandes quantidades de elementos de liga em sistemas imiscíveis ou de baixa miscibilidade, produzindo novas ligas que não são conseguidas através da metalurgia convencional [8, 21, 26];
- 7- Indução de reações químicas a baixas temperaturas obtendo-se intermetálicos [23, 29], carbonetos [30, 31, 32], silicetos [31, 33], nitretos, etc.

3.3- Mecanismos atuantes durante o MA [17]

Na tabela 2, estão mostrados os mecanismos que podem atuar com diferentes intensidades durante o MA:

Tabela 2- Mecanismos atuantes durante o MA [17].

Mecanismo	Símbolo
Deformação plástica ou microforjamento	M
Fratura	F
Aglomeração	A_w
por Soldagem	A_s
por Travamento Mecânico	A_T
por Van der Waals	A_V
Desaglomeração	D

Deformação plástica ou microforjamento: Partículas isoladas de metal ou aglomerados, são impactadas repetidamente por meio de moagem. As partículas deformam-se com pouca ou nenhuma mudança na sua massa individual.

Fratura: Após um período de MA, as partículas deformam-se até um ponto em que trincas começam a se propagar e ocorre a fratura das partículas.

Aglomeração: A aglomeração das partículas pode ocorrer por soldagem, travamento mecânico ou pela ação de forças de Van der Waals.

Desaglomeração: É o processo que desintegra os aglomerados formados pela ação de forças de Van der Waals sem desintegrar as partículas originais individualmente.

3.4- A dinâmica do MA [17]

Considerando-se um sistema que seja composto apenas por um metal dúctil, temos que: o primeiro mecanismo a atuar é a deformação plástica do metal, que causa encruamento. Se houver um filme de óxido na superfície das partículas, este é

removido, gerando superfícies metálicas isentas de óxidos. As superfícies isentas de óxido podem aglomerar-se por soldagem e, com a acumulação da deformação plástica e do encruamento, as partículas e os aglomerados podem sofrer fratura. Este estágio envolve fratura (F), deformação plástica (M) e aglomeração (A_w), como ilustra a figura 7:

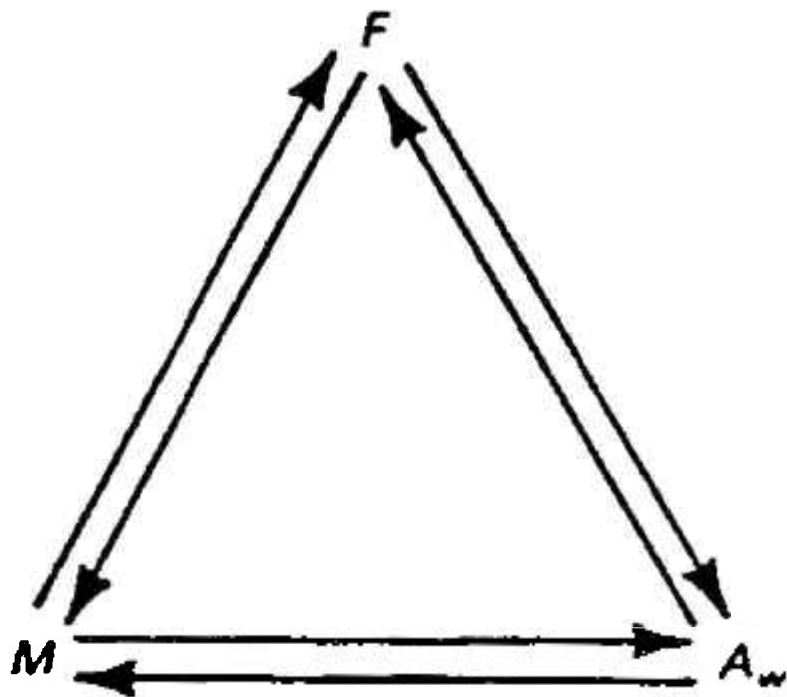


Figura 7- Dinâmica do MA [17].

Após um certo tempo de processamento, a aglomeração por soldagem e a fratura atingem um estado de equilíbrio. Assim, as partículas tendem para um tamanho médio de equilíbrio com uma dispersão estreita, pois as partículas maiores que o tamanho médio de equilíbrio têm seu tamanho reduzido na mesma taxa com que os fragmentos menores são aglomerados, como ilustram as figuras 8 e 9 [17].

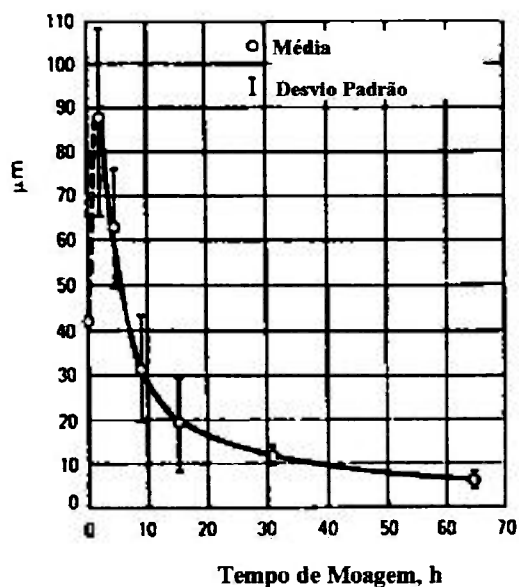


Figura 8- Relação entre o tamanho de partícula e tempo de processamento para um pó de ferro [17].

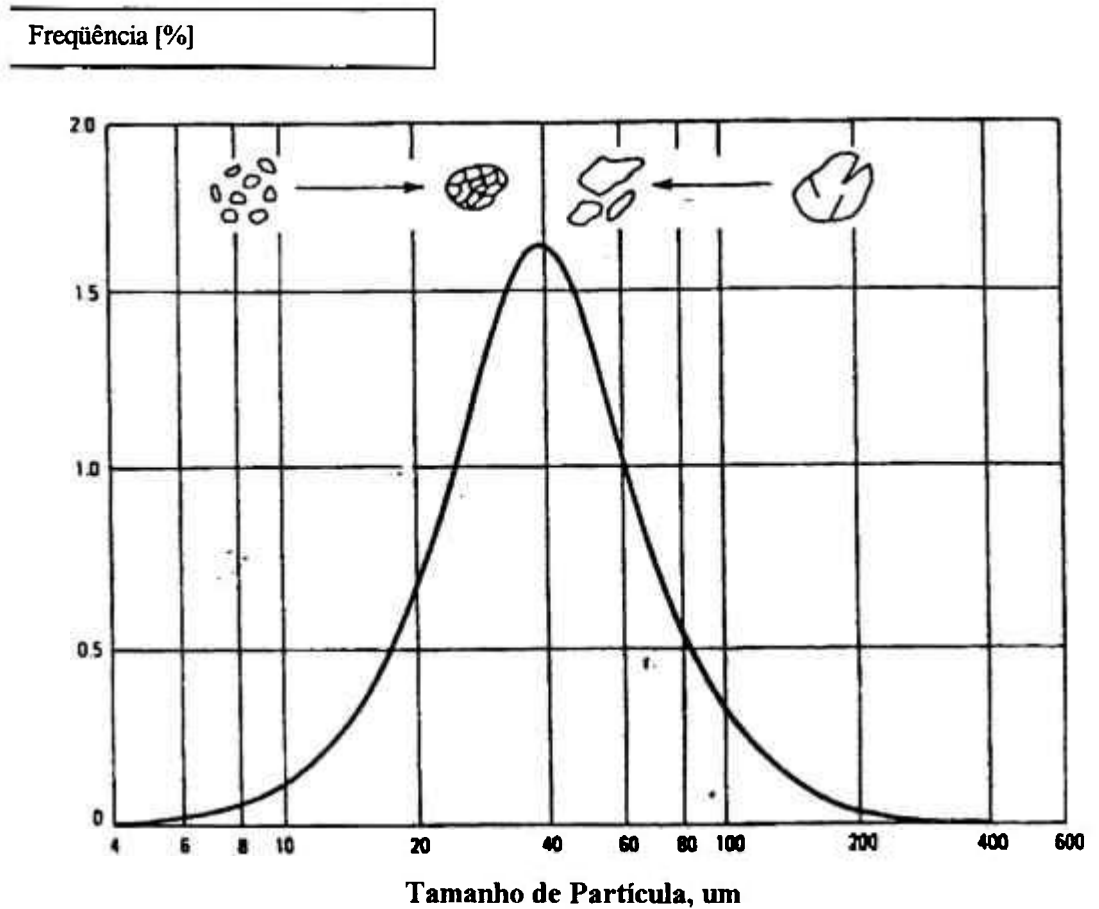


Figura 9- Estreitamento da dispersão do tamanho médio de partícula devido à tendência de as partículas menores aglomerarem-se e as partículas maiores sofrerem fratura [17].

3.5- Dispersão de fases duras por MA

O MA em um sistema dúctil - frágil, como o composto por partículas de AISI M2 e NbC, por exemplo, evolui de maneira semelhante a um sistema composto apenas por um metal dúctil. A diferença é que a fragmentação é favorecida pelo aumento do endurecimento causado pela dispersão das partículas duras, cerâmicas. Durante os

impactos iniciais o metal deforma-se e as partículas duras são cominuídas e encravadas na superfície do metal. Com a continuidade do processo, as partículas de metal continuam a se deformar e começam a se aglomerar. As partículas cerâmicas continuam a ser encravadas no metal. Por fim, os aglomerados começam a se fragmentar e a se reaglomerar [19]. A figura 10 ilustra a dispersão de fases duras na matriz de um metal dúctil.

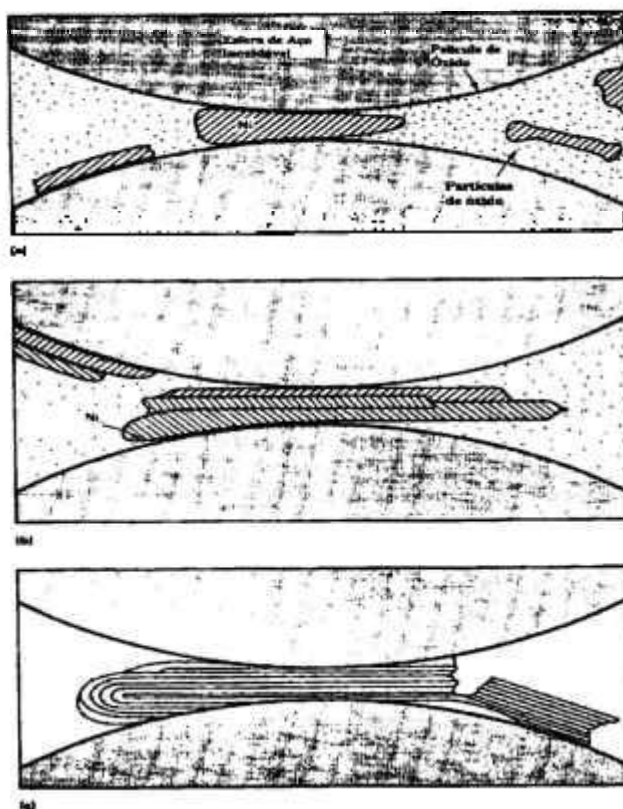


Figura 10 - Ilustração mostrando a dispersão de fases duras na matriz de um metal dúctil [17].

3.6- Estudo estatístico do efeito de variáveis do processo de MA [34]

Conforme discutido nos itens 3.4 e 3.5, a taxa de fragmentação (fratura mais desaglomeração) e a taxa de coalescimento (aglomeração mais deformação plástica) influenciam o encravamento da fase cerâmica na fase metálica, a mudança de morfologia e a redução do tamanho médio de partícula.

Para avaliar as taxas de fragmentação e coalescimento foi realizado um estudo estatístico do efeito das variáveis de MA sobre o tamanho médio das partículas de pó em função do tempo de processamento. Se o efeito das variáveis implicar em aumento do tamanho médio de partícula, podemos dizer que a taxa de coalescimento é maior que a de fragmentação, e tanto maior será esta diferença quanto maior for o efeito. Se o efeito implicar em diminuição do tamanho médio de partícula, o inverso ocorrerá.

É preciso ressaltar que os resultados são específicos para o sistema estudado, mas o mesmo método pode ser aplicado a outros sistemas. Neste estudo utilizou-se como variáveis: a rotação do moinho (rpm), a relação massa de bolas sobre massa de pó e o tipo de matriz do compósito. Poderiam ainda ser estudadas as seguintes variáveis: tamanho das bolas, densidade das bolas, fração volumétrica de reforço, o tamanho médio de partícula (reforço e matriz) no início do processo.

3.6.1- Procedimento experimental e resultados

Foi realizado um planejamento estatístico do experimento, segundo o modelo do fatorial completo, sempre adotando dois níveis para as variáveis. Um nível alto, cuja notação será (+) e um nível baixo, cuja notação será (-), como ilustrado nas tabelas 3 e 4.

Os testes foram realizados segundo uma ordem aleatória, em um moinho atritor, modelo molinex PE 075 (Netzsch do Brasil) com recipiente de polietileno, sob atmosfera protetora de N_2 , com uma vazão de 0,3 l/min. As cargas foram projetadas de forma que as partículas de reforço sempre perfizessem 10% do volume do compósito e a massa total da carga (esferas mais compósito) somasse 1000 g. A massa das esferas constituiu-se de esferas de aço 52100 de 7,1 mm de diâmetro. Utilizou-se um recipiente de 500 ml.

Efetuuou-se um experimento para cada teste. As amostras de pó foram coletadas em intervalos preestabelecidos (0,5; 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 h), a fim de relacionar o tamanho médio de partícula com o tempo de processamento.

As medidas de tamanho médio de partícula foram efetuadas de acordo com a norma ASTM E20-85, num microscópio Olympus Vanox AHTM3, acoplado a um analisador de imagens Quantimet 600HR, fabricado pela Leica.

As matérias-primas utilizadas foram: pó de ferro comercial proveniente da Cia. Belgo Brasileira, pó de aço rápido AISI M2 fornecido por SCM Metal

Products Inc. e pó de carboneto de nióbio fornecido pela CBMM. Os tamanhos médios de partícula destes materiais estão apresentados na tabela 5.

Tabela 3 - Níveis das variáveis e sua notação.

	(+)	(-)
Rotação da haste do moinho	1400 rpm	800 rpm
Relação Bola/Pó	5:1	10:1
Matriz do compósito	AISI M2 (NbC)	Fe (NbC)

Tabela 4 - Planificação do fatorial completo (2^3).

Nº do teste	rpm	relação B/P	matriz do compósito
1	(-)	(-)	(-)
2	(+)	(-)	(-)
3	(-)	(+)	(-)
4	(+)	(+)	(-)
5	(-)	(-)	(+)
6	(+)	(-)	(+)
7	(-)	(+)	(+)
8	(+)	(+)	(+)

Tabela 5 - Granulometria das matérias-primas.

	Tamanho médio de partícula [μm]
AISI M2	46
Fe	49
NbC	6

Tabela 6 - Composição química - [% peso].

<u>Material</u>	C	Cr	Mo	V	W	O	Nb
AISI M2	0,91	4,06	4,60	1,76	5,80	0,058	
NbC	11,3						85,7
Fe	Fe=99,5						

As figuras 11, 12 e 13 são micrografias representativas de pós selecionados, após processamento no moinho atritor e a tabela 7 apresenta os tamanhos médios de partículas (μm) para cada tempo de moagem.



Figura 11- Pó processado durante 1h, conforme o teste nº 8 da tabela 4, solto, mostrando morfologia lamelar.

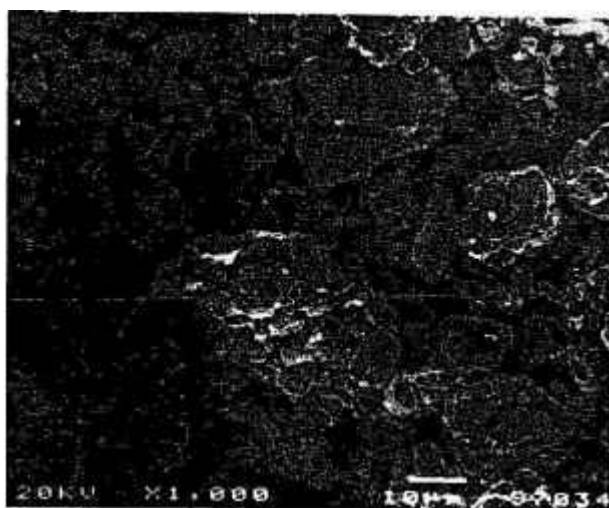


Figura 12- Pó processado durante 15h, conforme o teste nº 8 da tabela 4, solto, mostrando morfologia irregular.



Figura 13- Pó processado durante 1h, conforme o teste nº 8 da tabela 4, preparado metalograficamente, mostrando partículas de NbC encravadas na matriz de AISI M2, elétrons retroespalhados. Significando que neste momento já havia a formação de um pó compósito.

3.6.2- Discussão

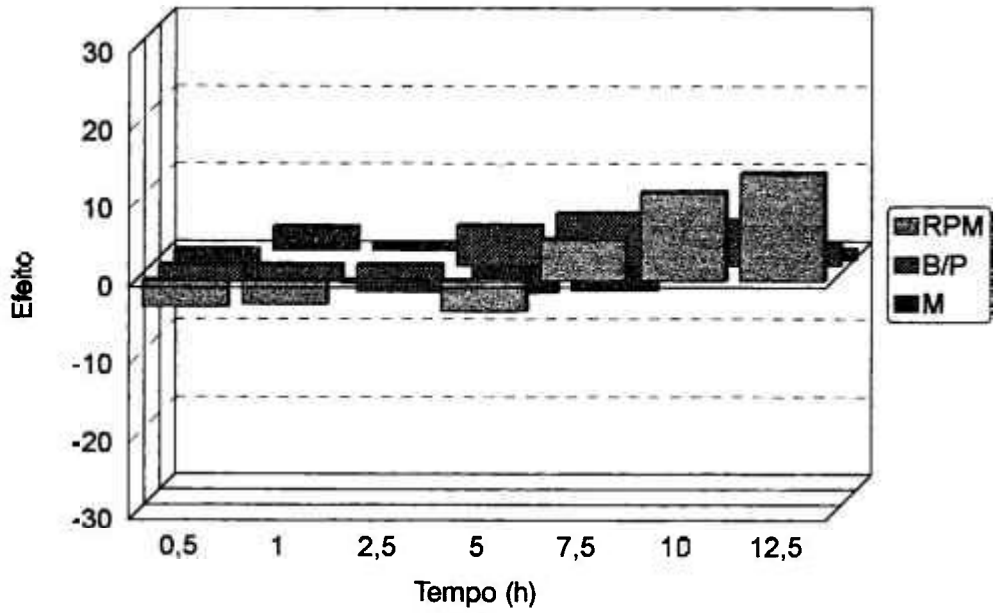
A partir das medidas do tamanho médio das partículas (μm) durante o tempo de moagem, tabela 7, é possível calcular-se os efeitos de primeira, segunda e terceira ordens em função do tempo de processamento, que estão apresentados na figura 18. Estes efeitos foram calculados a partir da diferença do tamanho médio de partícula inicial em relação ao tamanho de partícula nos diversos tempos de processamento. Assim, para cada tempo de processamento, obtém-se uma média da diferença entre o tamanho médio de partícula em determinado tempo e o tamanho médio inicial para cada nível das variáveis. A resposta é a diferença entre as médias dos níveis inferior e superior. A resposta, do modo como está definido, implica que um valor negativo

representa um aumento do tamanho médio de partícula, ao passar-se do nível inferior para o superior de uma determinada variável ou interação.

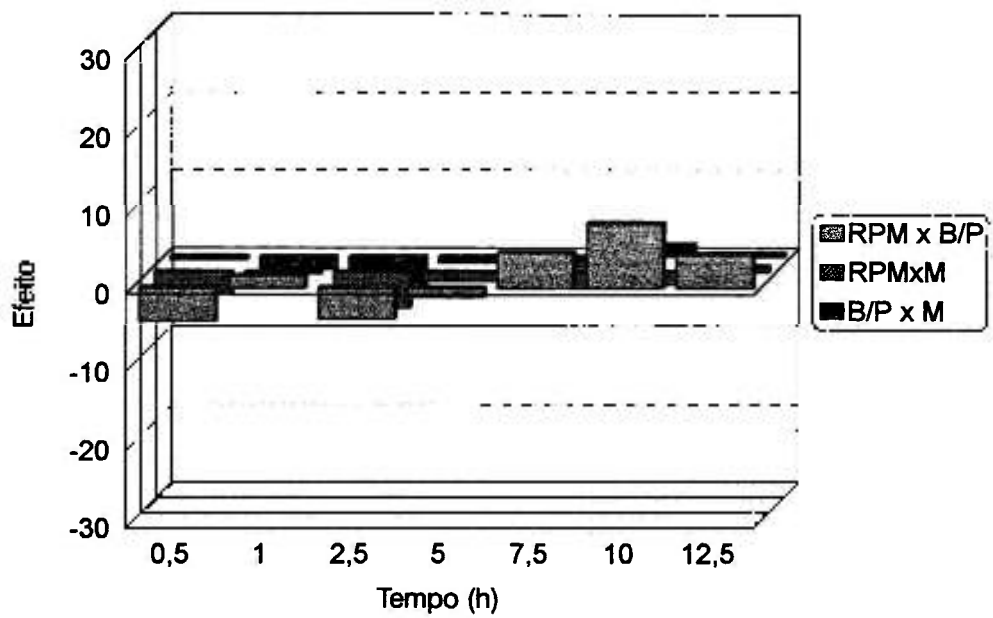
Tabela 7- Tamanho médio de partícula (μm) em função do teste e do tempo de processamento.

	0h	0,5h	1h	2,5h	5h	7,5h	10h	12,5h
Teste 1	45	39	38	35	36	39	33	39
Teste 2	45	55	45	53	41	34	18	15
Teste 3	45	47	39	40	41	42	39	32
Teste 4	45	42	37	32	45	41	34	25
Teste 5	42	40	42	42	27	34	41	29
Teste 6	42	40	37	33	32	19	17	14
Teste 7	42	37	34	38	34	35	30	31
Teste 8	42	39	44	39	36	34	29	18

Efeitos Primários



Efeitos Secundários



Efeito Terciário e Soma dos Efeitos

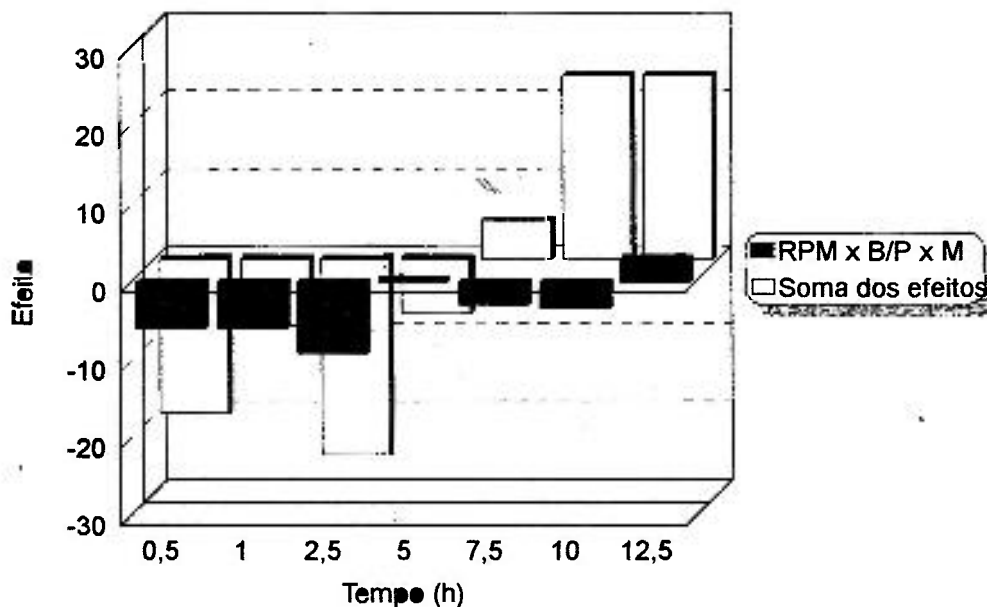


Figura 14 - Gráficos mostrando o efeito das variáveis em função do tempo de atrição. RPM é o efeito da velocidade da haste do moinho, B/P é o efeito da relação bola/pó e M é o efeito da matriz do compósito.

Os efeitos combinados das variáveis são dados pela junção das mesmas através do símbolo X. Não foi possível repetir o experimento, portanto não há dados suficientes para o cálculo do desvio padrão dos efeitos e da representatividade estatística das variáveis. No entanto, é possível distinguir-se tendências.

Analisando os gráficos da figura 14, pode-se observar que no início todos os efeitos são negativos e possuem a mesma ordem de grandeza, demonstrando que há um domínio da taxa de coalescimento, sem que haja a influência predominante de um único efeito em relação aos outros. Os efeitos sofrem uma maior ou menor tendência a se tornarem positivos, denotando uma clara tendência da taxa de fragmentação aumentar durante o processo, se forem utilizadas as variáveis no nível mais alto. O efeito da

rotação do moinho que, a partir de 5 h de processamento, ganha uma forte inclinação positiva, chega a ser uma ordem de grandeza maior que os outros efeitos em 10 h.

Ao realizar-se a soma de todos os efeitos para ter-se idéia da ação conjunta dos efeitos de primeira, segunda e terceira ordens sobre a resposta, nota-se que esta também, a partir de 5 h, ganha uma forte inclinação positiva. Isto significa que a variável velocidade da haste do moinho aumenta a taxa de fragmentação a partir de 5 h de processamento.

Para um tempo entre 5 e 7,5 h a soma dos efeitos torna-se positiva, ou seja, a taxa de fragmentação torna-se maior que a taxa de soldagem.

Outra variável cujo efeito também se mostra relevante é a relação massa de bolas sobre massa de pó. Já o efeito do tipo de matriz e os efeitos secundários e terciário não influenciam de maneira tão determinante a resposta, ou seja, tamanho médio de partícula.

Pode-se explicar o maior efeito sobre a resposta das variáveis rotação da haste e da relação massa de bolas sobre massa de pó, pelo fato de estas duas variáveis alterarem a energia do sistema, ou seja, a quantidade de movimento do sistema.

O aumento da rotação da haste do moinho aumenta a velocidade das esferas de moagem e, por conseqüência, aumenta a quantidade de movimento. Já a diminuição da relação massa de bolas sobre massa de pó aumenta o livre caminho médio das esferas de moagem, o que permite que estas tenham maior velocidade no momento do impacto, aumentando a quantidade de movimento. Apesar de à primeira vista parecer que o aumento do número de bolas seja responsável pelo aumento da quantidade de movimento, observa-se, entretanto, que esta variável está sujeita a uma solução de compromisso pois, se por um lado a diminuição do número de esferas aumenta o livre

caminho médio, por outro lado diminui o número de posições onde ocorre o MA (superfície das esferas).

3.6.3- Conclusões

- 1- A rotação da haste do moinho é a variável de maior relevância dentre as estudadas, e a partir de 5 h de processamento faz com que a taxa de fragmentação aumente;
- 2- Num determinado tempo entre 5 e 7,5 h a taxa de fragmentação supera a de coalescimento para o sistema em questão.
- 3- Há a formação de um pó composto AISI M2 + 10%vol. NbC após 1 hora de MA.

4. COMPACTAÇÃO

4.1- Introdução

A compactação é uma etapa tecnologicamente importante no processamento dos pós. Estudos do comportamento dos pós durante a compactação podem dar informações sobre várias de suas propriedades [35]. Do ponto de vista do processo, figura 20, a compactação é a aplicação progressiva de carga a uma massa de pó confinada em uma matriz, onde os principais objetivos são:

1. Consolidar o pó em um formato predeterminado;
2. Estabelecer, tanto quanto possível, as dimensões finais, visando diminuir efeitos de variação dimensional na sinterização;
3. Atingir o nível de porosidade desejada;
4. Tornar o compactado resistente ao manuseio.

Dentre as técnicas de compactação, as mais empregadas são aquelas que aplicam cargas sobre o pó. As principais técnicas são [35]:

1. Prensagem em matriz (uni e bi-axial);
2. Prensagem isostática;
3. Forjamento, extrusão, laminação;
4. Compactação dinâmica.

As matrizes uniaxiais, devido à sua praticidade, são as mais largamente usadas, a despeito da prensagem isostática, que fornece um compactado de alta uniformidade. Todavia, tomando-se certos cuidados, a prensagem uniaxial fornece compactados com densidades bastante uniformes.

4.2- Mecanismos da compactação

Dados experimentais mostram a presença de diferentes regimes durante a compactação, cada qual mantendo uma relação linear entre a densidade relativa e o logaritmo da pressão de compactação. Na figura 19 estão apresentados diferentes exemplos de curvas de compactação (D versus $\log P$). Cada região linear corresponde a um mecanismo diferente atuante na compactação. Pós sem agregados mostram um comportamento linear durante a compactação, em um gráfico do logaritmo da pressão em função da densidade relativa de 0,1 MPa a 650 MPa [44] (figura 19, curva 1). Neste caso, a compactação é controlada pelo atrito entre as partículas de pó, o qual controla o rearranjo. Este comportamento é típico de pós cerâmicos que não foram processados por “Spray Dry”. Pós que contenham agregados que sejam suficientemente frágeis para serem quebrados durante a compactação, exibem uma curva com dois estágios, em um gráfico semelhante. A primeira região é controlada pelo atrito entre partículas, e a segunda é controlada pela resistência à compressão dos agregados (figura 19, curva 2) [44]. A fratura dos agregados ocorre nos pontos de contato onde a tensão local é alta e pode exceder a pressão de compactação por um fator de 100 ou mais. Este tipo de comportamento pode ocorrer em cerâmicas calcinadas que não foram reduzidas até o seu tamanho de partícula individual, a menos que os agregados sejam suficientemente fortes para não fraturarem durante a compactação.

Pós cerâmicos processados por “Spray Dry” apresentam três estágios em suas curvas de compactação (figura 19, curva 4) [44]. O primeiro estágio é controlado pelo atrito entre partículas. O segundo estágio inicia-se quando a compactação começa a ser

controlada pela deformação plástica e/ou pela fratura nos pontos de contacto entre partículas. Com a continuação da compactação, inicia-se o terceiro estágio que é novamente controlado pelo atrito entre partículas.

Pós cerâmicos processados por “Spray Dry” podem apresentar um outro estágio que é controlado pela fratura de agregados, se o pó não tiver sido reduzido ao seu tamanho de partícula individual e os agregados forem suficientemente frágeis para fraturar durante a compactação (figura 19, curva 5) [44].

Um pó metálico típico apresenta dois estágios durante a compactação (figura 19, curva 3) [44]. No início do ciclo de compactação o pó tem a densidade aproximadamente igual à densidade aparente solta [43]. Existem vazios entre as partículas e, mesmo com o efeito da vibração, a maior densidade obtida sem a aplicação de pressão é a densidade batida [43]. À medida em que a pressão é aplicada, a primeira resposta é um rearranjo das partículas, resultando num maior número de coordenação (número de partículas vizinhas que se tocam). Após o rearranjo, o aumento da pressão aumenta a densidade, pelo aumento da área dos contatos entre partículas, por deformação plástica. Assim, a pressão gera deformação localizada nos contatos, resultando em encruamento e permitindo que novos contatos se formem conforme a distância entre partículas diminui, figura 20. Durante a deformação, a soldagem a frio nos contatos entre partículas contribui para o desenvolvimento de resistência no compactado. Aumentando-se a pressão de compactação, a quantidade de partículas que sofre deformação plástica aumenta. Em baixas pressões, a deformação plástica está localizada nos contatos entre partículas. Com o aumento da pressão, a partícula inteira é deformada. Geralmente, o rearranjo ocorre a pressões menores que 1 MPa. A alteração na densidade devido ao rearranjo é dependente das características do pó, mas os

primeiros 5 a 10% de ganho de densidade podem ser atribuídos ao rearranjo [43]. A deformação plástica é o principal mecanismo de densificação dos pós metálicos. A porosidade decresce a níveis inferiores a 10%. Um extensivo encruamento começa a ocorrer entre 50 e 100 MPa para a maioria dos metais e densidades superiores a 90% da teórica são difíceis de serem alcançadas. Em pressões extremamente elevadas, acima de 1000 MPa [43], pós metálicos podem apresentar um estágio de compactação por fragmentação.

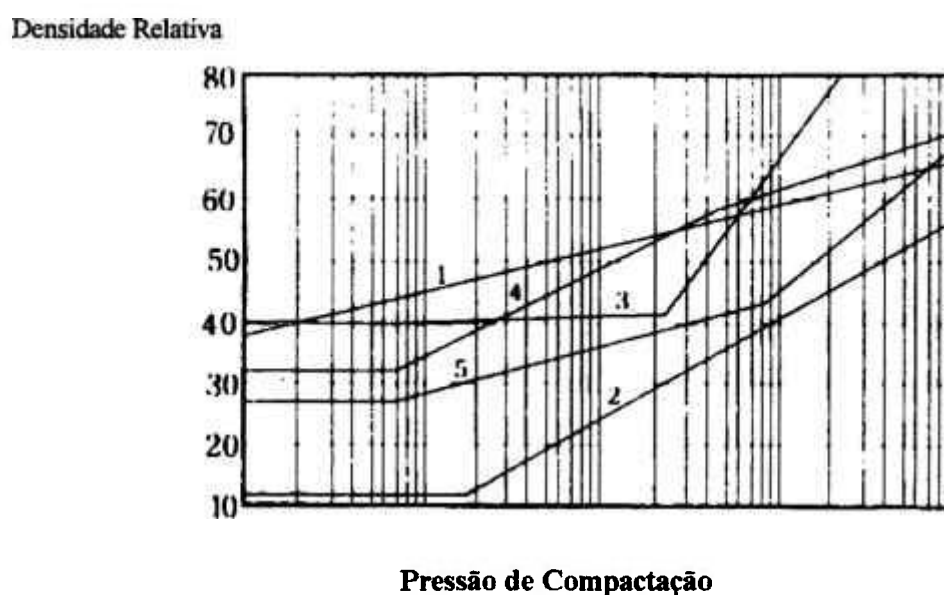


Figura 19- Formas genéricas das curvas de compactação. Curva 1: pó cerâmico sem agregados que não foi processado por "Spray Dry". Curva 2: pó cerâmico que contém agregados que são frágeis o suficiente para se quebrarem durante a compactação e que

não foram processados por Spray Dry. Curva 3: pó metálico típico que apresenta deformação plástica nos contatos entre partículas. Curva 4: pó cerâmico processado por “Spray Dry”, sem agregados. Curva 5: pó cerâmico processado por “Spray Dry”, que contém agregados que podem ser quebrados durante a compactação [44].

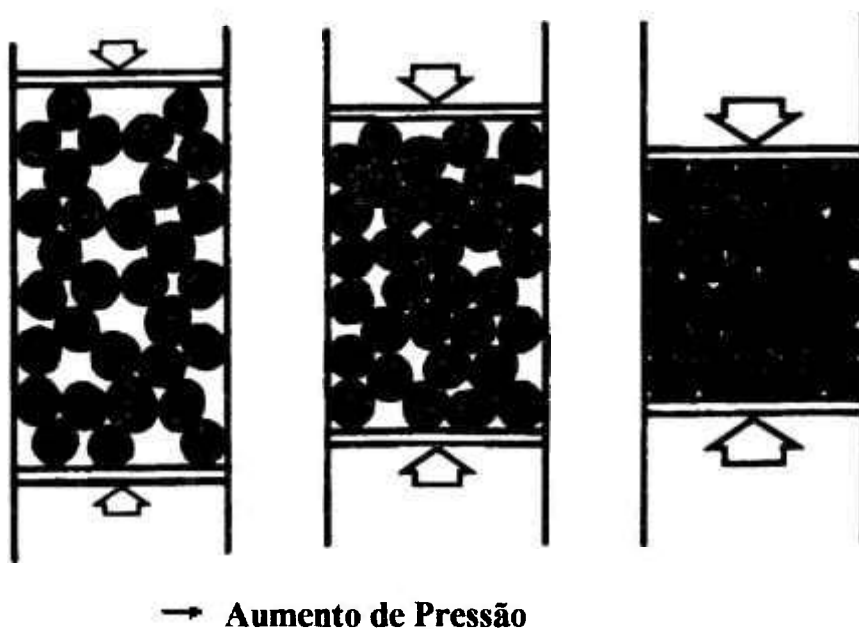


Figura 20- Vista simplificada dos estágios da compactação de um pó metálico. Inicialmente ocorre o rearranjo. Com o aumento da pressão de compactação, a deformação plástica passa a ser o modo dominante de densificação [43].

4.3- Uma Equação que descreve a relação entre densidade e pressão e o seu emprego para descrever o comportamento de um pó durante a compactação [36]

Muitas equações têm sido propostas para representar a relação entre porosidade e pressão. A tabela 8 apresenta as equações mais utilizadas para este propósito.

Tabela 8- Equações mais usadas que relacionam densidade e porosidade durante o processo de compactação.

Autor	Equação	Referência
Balshin	$\ln(P) = -\frac{C_1}{D} + C_2$	[37]
Ge	$\log \left[\ln \frac{(1)}{(1-D)} \right] = C_3 \log(P) + C_4$	[38]
Kawakita	$\frac{D}{D-D_0} = \frac{C_5}{P} + C_6$	[39]
Heckel	$\ln \left(\frac{1}{1-D} \right) = C_7 P + C_8$	[40]

Onde: P= pressão aplicada; D= densidade relativa do compactado; D₀= densidade relativa do pó solto sem aplicação de carga e C1 a C8 são constantes.

4.3.1- Desenvolvimento da equação

Levantando-se um gráfico da porosidade relativa (*q*) versus a pressão aplicada (*P*) durante a compactação de pós, obtém-se uma curva como a mostrada na figura 21.

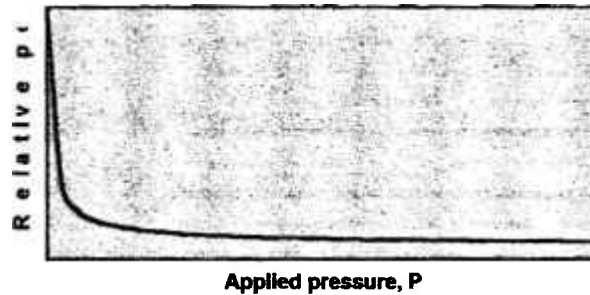


Figura 21- Curva mostrando a relação típica entre pressão aplicada e porosidade.

Observando-se a curva da figura 21, uma equação geral correlacionando q e P pode ser escrita da seguinte forma: $\ln(q) \propto k \left(\frac{1}{P}\right)^n$, onde k e n são constantes.

Tomando-se por base esta equação fenomenológica, uma equação diferencial para descrever a relação porosidade - pressão pode ser proposta:

$$\frac{\partial q}{\partial P} = \frac{K q}{P^m} \quad (1)$$

onde: q = porosidade relativa; P = pressão aplicada; K e m são constantes.

Pela integração de (1) de q (porosidade a uma dada pressão P) a q_0 (porosidade quando $P=0$) e a pressão aplicada de 0 a P , uma equação geral é obtida:

$$\ln \frac{q_0}{q} = a \frac{P^{-m+1}}{-m+1} + C \quad (2)$$

Esta equação tem uma constante de integração, C , a qual deve ser zero para satisfazer a condição $q_0 = q$ quando $P = 0$.

A equação (2) foi testada ajustando-se a mesma a dados experimentais por técnicas de regressão linear. Os coeficientes de correlação linear (R) são maiores que 0,99 quando $m = 1/2$. Portanto, o valor $1/2$ foi adotado para m e a equação (2) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\ln \frac{q_0}{q} = A\sqrt{P} \quad (3)$$

onde: $q_0 = (1-D_0)$, $q = (1-D)$, D_0 é a densidade relativa do pó solto quando a pressão aplicada é zero e D é a densidade relativa do compactado na pressão P .

Por substituição, na equação (3):

$$\ln \left[\frac{(1-D_0)}{(1-D)} \right] = A\sqrt{P} \quad (4)$$

A equação (4) tem aplicabilidade restrita devido à necessidade de determinar-se o parâmetro D_0 , o que pode ser difícil ou inconveniente. Assim, a densidade relativa do pó solto determinada pela norma ASTM B-212 é normalmente usada como sendo D_0 nos processos de compactação axial e isostática, mas este procedimento é apenas uma aproximação. Portanto, é importante simplificar a equação (4), eliminando-se a necessidade de se conhecer o parâmetro D_0 , o que pode ser feito da seguinte forma:

$$\ln \left(\frac{1}{1-D} \right) = A\sqrt{P} + \ln \left(\frac{1}{1-D_0} \right) \quad (5)$$

$$\ln \left(\frac{1}{1-D} \right) = A\sqrt{P} + B \quad (6)$$

4.3.2- Análise da equação proposta e discussão

A tabela 9 apresenta os dados experimentais, o coeficiente de correlação ao ajustar-se a equação (6) aos dados experimentais por regressão, os parâmetros A e B e a densidade relativa do pó solto sem aplicação de pressão, D_0 , calculado a partir de $B = \ln$

($1/1-D_0$). Os dados experimentais de 1 a 8 foram obtidos da literatura [38, 41] e os dados 9 e 10 foram determinados experimentalmente.

Tabela 9- Dados experimentais da compactação de pós, coeficiente de correlação (R) obtido pelo ajuste da equação (6), parâmetros A e B da equação (6) e D_0 calculado a partir de B .

Nº	Material	D_p	Dados experimentais												R	A	B	D_0
			P	32	64	96	130	160	196									
1	chumbo atomizado	0,439	P	32	64	96	130	160	196						0,9935	0,3027	1,1676	0,689
			D	0,937	0,974	0,986	0,991	0,993	0,995									
2	estanho atomizado	0,501	P	14	19	29	49	68	98	117	147	196	245	294	0,9950	0,3474	0,1267	0,119
			D	0,739	0,799	0,853	0,920	0,951	0,975	0,984	0,990	0,993	0,996	0,997				
3	cobre eletrolítico	0,300	P	59	108	114	187	294	372	1000					0,9982	0,1032	0,0516	0,050
			D	0,607	0,664	0,674	0,753	0,839	0,874	0,964								
4	Cu:Ni:Fe = 4:5:1	0,246	P	49	68	98	147	196	245	294					0,9999	0,0804	0,2536	0,224
			D	0,560	0,600	0,651	0,705	0,748	0,780	0,805								
5	aço inoxidável	0,374	P	154	308	463	617	772	926						0,9980	0,0647	0,2189	0,197
			D	0,648	0,740	0,800	0,831	0,870	0,890									
6	Mo	0,117	P	86	171	257	344	429	515	601	688				0,9993	0,0397	0,2341	0,209
			D	0,454	0,525	0,582	0,625	0,653	0,679	0,705	0,717							
7	Ti	0,201	P	49	68	98	147	196	245	294	392	490	588		0,9974	0,0224	0,4936	0,390
			D	0,471	0,489	0,512	0,538	0,559	0,576	0,586	0,609	0,627	0,641					
8	TiC	0,370	P	18	36	72	144	288	576	864					0,9917	0,0212	0,6768	0,492
			D	0,518	0,547	0,587	0,614	0,650	0,699	0,719								
9	AISI M2	0,283	P	260	365	474	567	655						0,9982	0,0568	0,0433	0,042	
			D	0,620	0,677	0,716	0,755	0,778										
10	Al ₂ O ₃		P	365	474	567	655							1,0000	0,0083	0,5378	0,416	
			D	0,502	0,513	0,521	0,528											

onde: D_{ap} = densidade relativa do pó solto determinado segundo a norma ASTM B-212

ou similar, P = pressão aplicada (MPa) e D = densidade relativa do compactado.

Pode-se observar na tabela 9 que a equação (6) fornece um coeficiente de correlação melhor que 0,99 para a compactação de diferentes pós e condições de compactação. Assim, a equação proposta apresenta um bom ajuste com os dados experimentais.

Da mesma forma que Heckel [40] propôs, ambas as constantes (A e B) da equação (6) podem ser usadas como parâmetros para caracterizar o comportamento de um pó durante a compactação. É possível propor que o parâmetro A (inclinação da curva de compressibilidade) indique a capacidade de o pó deformar-se plasticamente durante a compactação. Assim, à medida em que A aumenta, o pó sofre maior deformação plástica durante a compactação. Os dados da tabela 1 confirmam o fenômeno, mostrando valores mais baixos de A para os pós cerâmicos e valores mais altos para os pós metálicos. O mesmo comportamento está mostrado nas curvas de compressibilidade da figura 22, onde curvas com diferentes valores de A são apresentadas, baseadas nos dados da tabela 9.

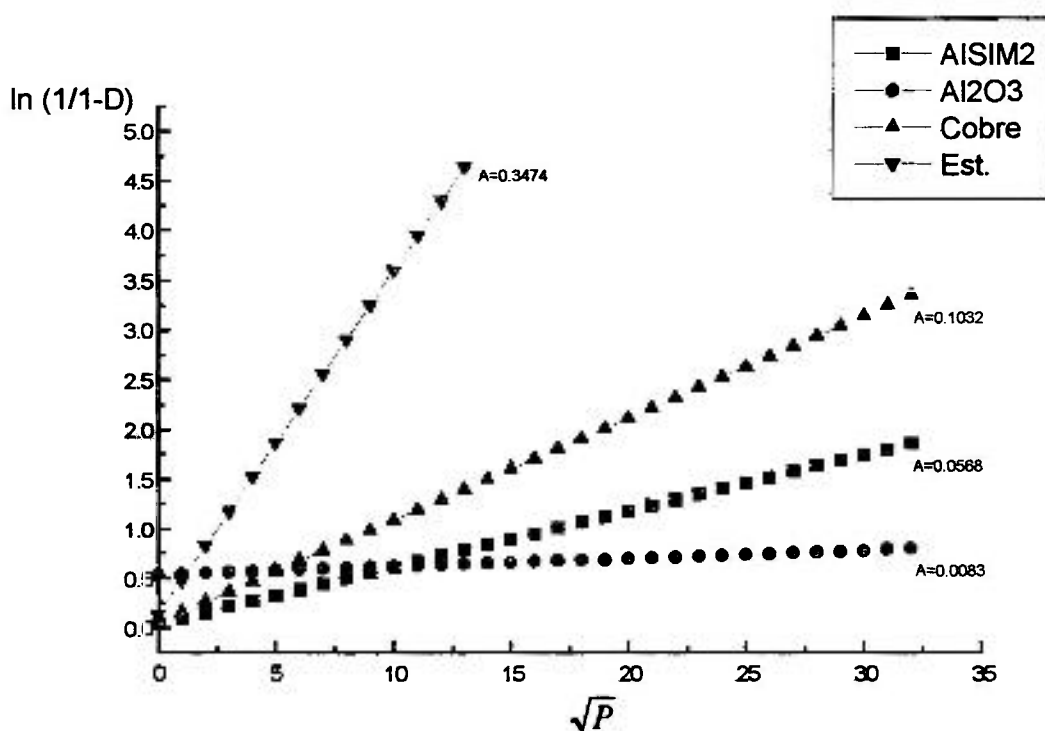


Figura 22- Curvas de compressibilidade utilizando-se a equação (6).

Também é possível propor que o parâmetro B (intercepto da curva resultante da equação (6) quando a pressão aplicada é zero) expresse a densidade sem aplicação de pressão, independentemente do valor do parâmetro A .

Entretanto, como salientado anteriormente, no início da compactação o rearranjo deve ser considerado (figura 19, curva 3). Assim, D_0 calculado através do parâmetro B pode ser diferente de D_{ap} determinado segundo a norma ASTM B 212 ou similar. Os valores obtidos dependem do rearranjo, mas também há uma imprecisão intrínseca ao processo de regressão linear, quando as pressões utilizadas são elevadas (maiores que 10MPa), para a determinação das curvas de compressibilidade. Por exemplo, a figura 23 mostra as linhas para um nível de confiança de 95% para análise de regressão para o pó AISI M2.

Como discutido anteriormente, o parâmetro B deve representar a densidade do pó no início da compactação.

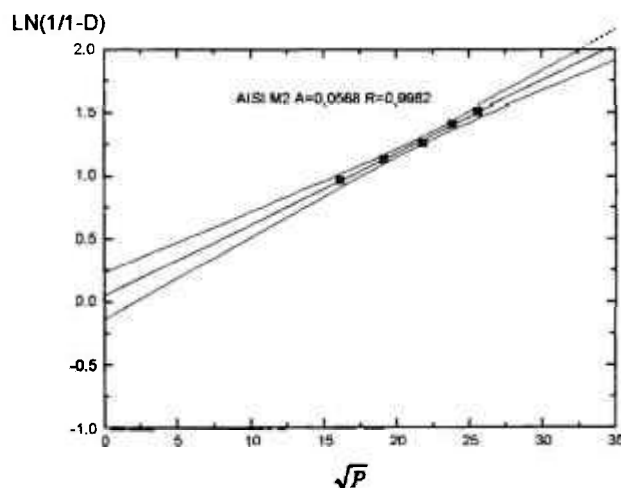


Figura 23- Análise de regressão para o pó AISI M2 com as bandas de 95% de confiança. Onde P é a pressão aplicada [MPa] e D é a densidade relativa do compactado.

Assim, a equação proposta apresenta, simultaneamente, as seguintes características que não são satisfeitas por outras equações que pretendem representar o fenômeno de compactação:

1. Bom ajuste com os dados experimentais. Um coeficiente de correlação maior que 0,99 é considerado para este fim;
2. Fácil aplicação, não necessitando outros parâmetros além da pressão e da densidade relativa do compactado;
3. Permite uma descrição quantitativa do processo de compactação, possibilitando a caracterização do comportamento do pó durante esse processo.

4.4- Aplicação da equação proposta à compactação do compósito AISI M2 + 10%vol. NbC processado por MA [42]

4.4.1- Procedimento experimental e resultados

O procedimento experimental para produção do compósito AISI M2 + 10%vol. NbC é o mesmo que foi utilizado para a realização o teste 8 da seção 3.6.1. Este teste foi escolhido justamente por conter variáveis que, como mostrado anteriormente, têm maior efeito na alteração do tamanho médio de partícula. Foram preparadas amostras com diferentes tempos de moagem (1; 2,5; 5; 7,5; 12,5; 15 horas), que foram compactadas, gerando curvas de compressibilidade. A equação (6) foi utilizada para ajustar os dados experimentais de compactação.

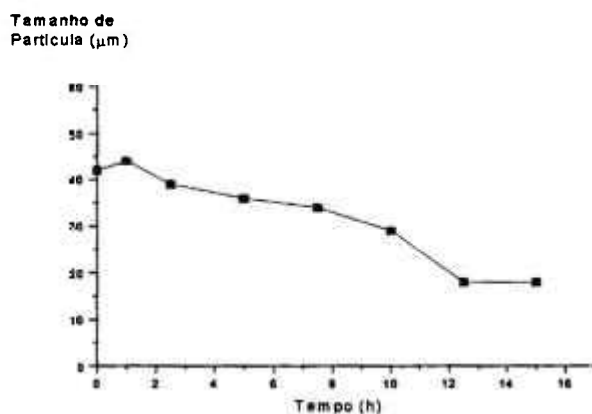


Figura 24- Tamanho médio de partícula em função do tempo de moagem.

A figura 24 mostra o tamanho médio de partícula em função do tempo de moagem.

A tabela 10 mostra a densidade geométrica relativa dos compactados em função da pressão aplicada, para diferentes tempos de moagem. Os resultados apresentados nesta tabela correspondem somente aos pós processados por MA a partir de 1h, instante no qual as partículas de NbC já se encontram encravadas nas partículas de aço. Portanto, após 1h de processamento o pó já pode ser considerado um composto, figura 13.

Tabela 10- Densidade do compactado em função da pressão aplicada para diferentes tempos de moagem

Tempo (h)	Pressão Aplicada (MPa)				
	260	365	474	579	655
1h		5,32	5,58	5,80	5,97
2,5h		5,20	5,41	5,61	5,76
5h	4,95	5,28	5,33	5,52	5,66
7,5h		5,15	5,29	5,41	5,50

Composito	Pressão Aplicada (MPa)				
M2-10% de NTC	260	365	474	567	655
12,5h		4,83		5,26	
15h	4,96	5,10	5,20	5,32	5,39

Os dados apresentados na tabela 11 são resultantes do ajuste da equação (6) aos dados experimentais apresentados na tabela 10. R é o coeficiente de regressão linear.

Tabela 11- Ajuste da equação (6) para as amostras de pós.

Tempo	Equação (6)	R
1h	$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = 0.0425\sqrt{P} + 0.2765$	0,999
2.5h	$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = 0.0346\sqrt{P} + 0.3821$	0,998
5h	$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = 0.0272\sqrt{P} + 0.5177$	0,985
7.5h	$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = 0.0202\sqrt{P} + 0.6454$	0,998
12.5h	$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = 0.0170\sqrt{P} + 0.6866$	1,000
15h	$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = 0.0145\sqrt{P} + 0.7176$	0,996

4.4.2- Discussão

A tabela 11 mostra um bom ajuste entre a equação (6) e os dados experimentais. A mesma tabela também mostra que o parâmetro A decresce e o parâmetro B cresce conforme o tempo de processamento aumenta. Estes resultados podem ser discutidos

com base nos fenômenos de coalescimento e fragmentação associados a encruamento e mudança de morfologia do pó, que ocorrem durante o processamento em MA, complementando a análise estatística já realizada.

O parâmetro A da equação (6) mede a capacidade do pó de densificar-se por deformação durante a compactação. Portanto, um decréscimo do parâmetro A , à medida em que o tempo de processamento aumenta, é esperado. Há um progressivo encruamento durante o processamento de MA, que é causado pelos sucessivos impactos do meio de moagem sobre as partículas de compósito. Este fato pode ser concluído observando-se o aumento da dureza média do pó com a evolução do tempo de processamento, como mostrado na tabela 12.

Tabela 12- dureza de partícula em função do tempo de processamento.

<i>Tempo de processamento [h]</i>	<i>Dureza média das partículas [HV(0,01)]</i>
0	254
1	378
2,5	425
5	618
7,5	680
15	839

A figura 25 mostra o gráfico do parâmetro A versus tempo de processamento. Nota-se um decréscimo da taxa de encruamento conforme o tempo de processamento aumenta. Este efeito também era esperado, já que o encruamento por deformação plástica é mais difícil se o metal já se encontrar previamente deformado. Pelo ajuste dos

dados experimentais mostrados na figura 25 por uma função exponencial, a equação (7) é obtida, mostrando uma diminuição no decréscimo do parâmetro A para tempos de processamento mais elevados, levando a uma condição de equilíbrio.

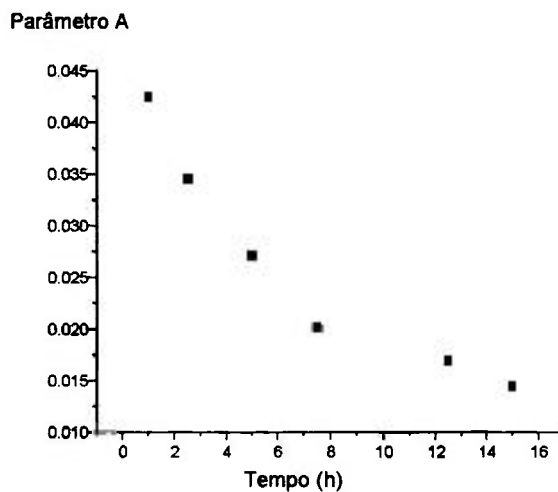


Figura 25- Parâmetro A em função do tempo de processamento.

$$A = 0.046 t^{-0.400} \quad R = -0.9815 \quad (7)$$

Além do encruamento, outros parâmetros como o tamanho e a forma das partículas de compósitos, que alteram-se dinamicamente, influenciam a deformação plástica durante a compactação.

O parâmetro B da equação (6) fornece uma estimativa da densidade no início da compactação. O valor do parâmetro B cresce conforme o tempo de processamento aumenta e este comportamento pode ser explicado com base nas alterações das características do pó.

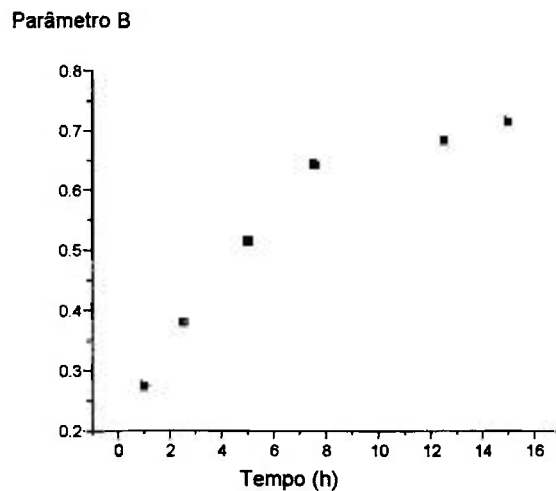


Figura 26- Parâmetro B como função do tempo de processamento.

No início do processamento, o pó assume uma morfologia lamelar (figura 11) alterando-se para irregular, conforme o processo avança (figura 12). Ao mesmo tempo, o tamanho médio de partícula diminui, alterando o fator de empacotamento do pó e elevando o valor de B , como mostrado na figura 26. Se os dados contidos na figura 26 forem ajustados a uma função exponencial, a equação (8) é obtida. O parâmetro B também tende a um valor estável.

$$B = 0.281t^{0.365} \quad R = 0.9901 \quad (8)$$

Nas equações (7) e (8) os expoentes de t são similares em módulo, o que pode indicar uma correlação entre os parâmetros A e B , induzida pelo processo de MA. Plotando-se B versus A , figura 27, esta correlação é confirmada. O encruamento do metal causa uma predominância de fragmentação do compósito durante o processamento e mudanças no tamanho e morfologia do pó. Entretanto, o encruamento leva a um decréscimo do valor do parâmetro A e as mudanças nas características do pó compósito levam a um crescimento do valor do parâmetro B .

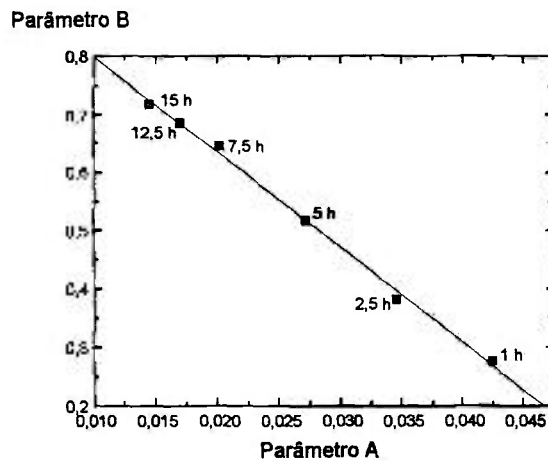


Figura 27- Parâmetro *B* em função do parâmetro *A*.

Os pontos no gráfico da figura 27 tendem a se aproximar conforme o tempo de processamento aumenta. Alterações nos parâmetros *A* e *B* são menos evidentes, conforme o tempo de moagem aumenta, indicando que o pó tende a uma condição de equilíbrio durante o processamento por MA.

4.4.3- Conclusões

- 1- A compactação do pó de AISI M2 + 10%vol. NbC pode ser quantitativamente

descrita pela equação proposta $\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = A\sqrt{P} + B$;

- 2- Os parâmetros *A* e *B* caracterizam as mudanças ocorridas no pó durante o processo de MA. As alterações observadas nos parâmetros *A* e *B* indicam que o pó tende a uma condição de equilíbrio durante o processamento por MA, confirmando os resultados obtidos na literatura (figuras 8 e 9);
- 3- O pó de AISI M2 + 10%vol. NbC sofre endurecimento durante o processo de MA por dispersão de segunda fase (NbC) e por encruamento (deformação plástica). Este endurecimento provoca a queda da compressibilidade do pó compósito e é

representado pelo decréscimo do valor do parâmetro A da equação proposta, com o aumento do tempo de processamento de MA;

- 4- O pó de AISI M2 + 10%vol. NbC sofre mudança de morfologia durante o processo de MA, passando de lamelar no início do processo para irregular. Esta mudança é representada pelo aumento do valor do parâmetro B da equação proposta, com o aumento do tempo de processamento.

5. SINTERIZAÇÃO

5.1- Aspectos da sinterização

O fenômeno denominado sinterização ocorre quando um agregado de pós é aquecido a uma temperatura absoluta superior à metade do seu ponto de fusão, havendo formação de ligações entre as partículas por mecanismos de difusão. Os potenciais termodinâmicos envolvidos na sinterização, na ausência de pressão ou tensão externa, são o gradiente de concentração entre as fases presentes no sistema e a diminuição da energia livre por redução de superfície [45].

Quantitativamente, o potencial termodinâmico devido à redução de superfície específica pode ser descrito como:

$$\Delta G_s = \gamma \cdot \left(\frac{dA}{dV} \right) \quad (9)$$

onde γ é a energia de superfície específica e dA é a diminuição superficial associada à variação de volume [45, 46]. Este potencial pode permitir a redução da porosidade apenas se os processos de transporte de massa estiverem atuando. Pode-se concluir que o potencial termodinâmico para redução de superfície é inversamente proporcional ao tamanho de partícula do pó. As maneiras de aumentar-se o grau de densificação são: pelo aumento da temperatura de sinterização ou através do aumento da difusividade pelo contorno de grão por ação de ativadores ou introdução de fase líquida entre as partículas de pó.

5.1.1- Sinterização com fase líquida

Na sinterização com fase líquida há, em alguma etapa do ciclo térmico, a coexistência do material particulado sólido e uma fase líquida obtida, no caso de mistura de pós elementares, por fusão de um dos componentes do sistema ou formação de um eutético, e em pós pré-ligados, a fase líquida ocorre quando o aquecimento se dá a temperaturas entre as linhas liquidus e solidus.

A utilização da fase líquida como mecanismo de densificação e homogeneização, além de prover microestruturas que oferecem boas propriedades físicas e mecânicas, permite que a sinterização seja realizada em menores temperaturas e tempos em relação à sinterização em estado sólido, devido à maior velocidade de difusão atômica no líquido que no sólido. A densificação do compactado é aumentada pela ação de forças de atração, devido ao fenômeno de capilaridade. Além disso, o líquido também reduz o atrito entre as partículas sólidas, ajudando no seu rearranjo e permitindo um empacotamento mais eficiente [46].

A figura 28 representa esquematicamente um sistema típico onde ocorre a sinterização com fase líquida. A mistura de componentes A e B é aquecida e ocorre a interdifusão dos elementos. Em condições ideais, A se dissolve em B, formando a fase α , mas pouco ou nenhum A é dissolvido em B. Quando a composição na área de interdifusão alcança a linha solidus, ocorre fusão local e a fase líquida formada dissolve rapidamente mais B até alcançar a composição de equilíbrio c_L e a fase sólida de composição c_B começa a se precipitar. Eventualmente, a condição de equilíbrio de líquido com

composição c_L e a solução sólida β de concentração c_β é obtida e mantida durante a sinterização [45].

Basicamente, o tempo de permanência da fase líquida está associado à composição média da liga (c_0). Na figura 28 verifica-se que para a temperatura de sinterização T_s a fase líquida estará sempre presente (fase líquida permanente), se c_0 estiver no campo $L + \beta$ e a fase líquida extingue-se no meio do processo de sinterização devido à homogeneização por difusão, se c_0 estiver no campo onde a fase β é estável (fase líquida transiente) [45, 47].

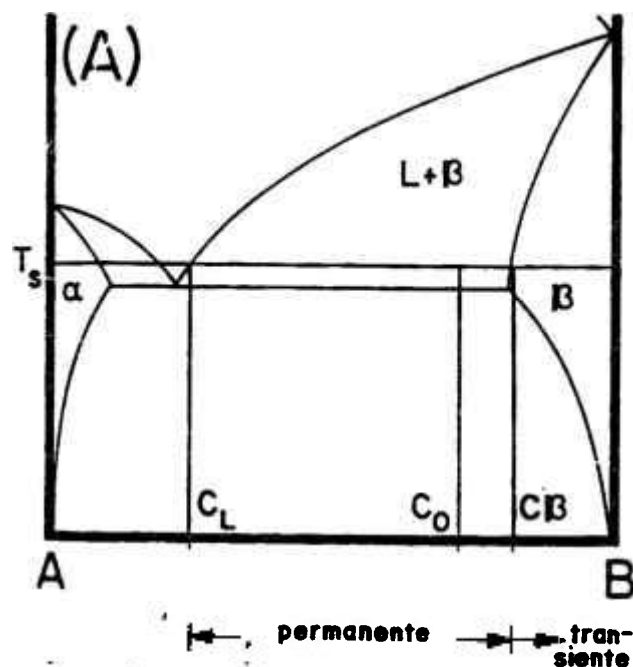


Figura 28- Diagrama de fase para uma mistura de pós elementares A e B, mostrando a faixa de composição para que ocorra a sinterização com fase líquida permanente e transiente [12].

5.1.2- Estágios da sinterização

Com a finalidade de examinar-se a sinterização com presença de fase líquida optou-se por dividir os fenômenos em três estágios fundamentais que podem ser acompanhados em um gráfico de densificação versus tempo, como mostrado na figura 29 [45]. Estes estágios são:

- (i) Escoamento líquido e Rearranjo,
- (ii) Solução-reprecipitação e
- (iii) Sinterização no Estado Sólido

A representação esquemática, figura 30, mostra as características de cada etapa para o caso de uma mistura de pós onde é inserido um aditivo de baixo ponto de fusão (a) e para a sinterização super - sólida (b) [45].

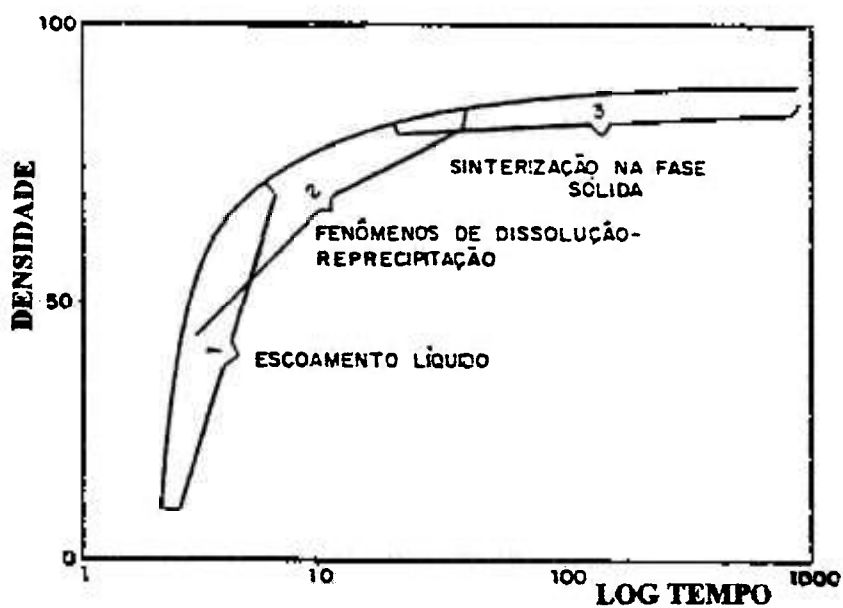


Figura 29- Estágios envolvidos na sinterização com fase líquida, mostrando a superposição dessas etapas [49]

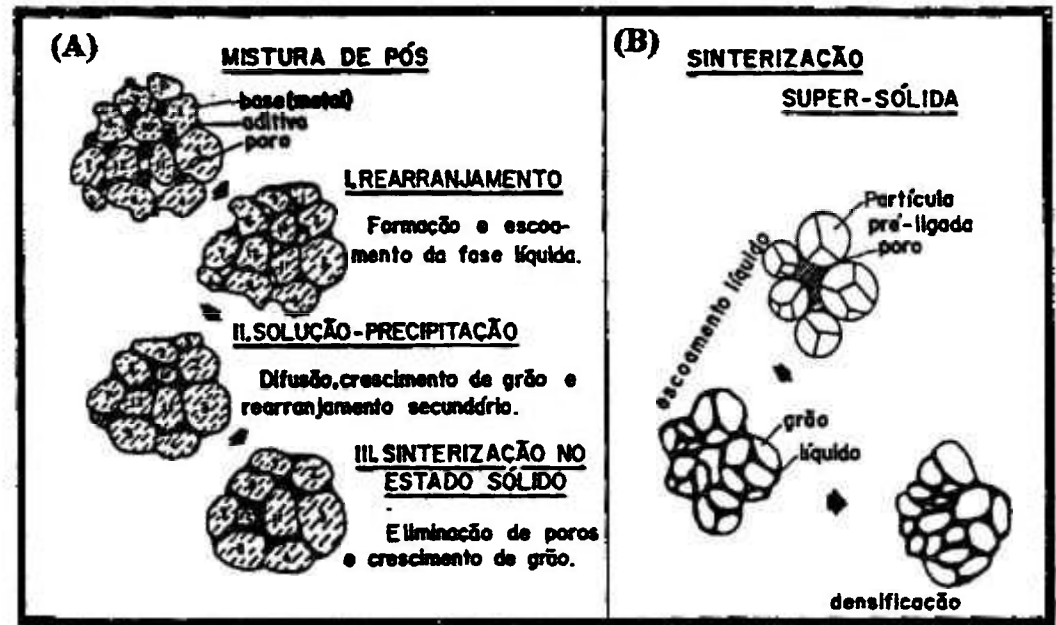


Figura 30- Etapas da sinterização com fase líquida para: (A) aditivo com baixo ponto de fusão e (B) sinterização super-sólida [45].

No estágio inicial (escoamento líquido e rearranjo) há a formação de determinada quantidade de fase líquida, seja por fusão do aditivo ou por formação de fases eutéticas que, dependendo da molhabilidade e solubilidade entre a fase líquida e sólida, podem molhar os contornos de partículas e penetrar nos contornos de grão, promovendo o rearranjo do sistema devido a forças de capilaridade e formando contatos entre partículas. Por outro lado, se a molhabilidade e a solubilidade forem inadequadas, o líquido formado pode induzir o sistema ao inchamento, pois nem sempre a existência de fase líquida é garantia de alta densificação do material. Portanto, a permanência de porosidade no material irá depender do balanço de energias de superfície das fases envolvidas.

O segundo estágio se caracteriza pelo crescimento de grão, dissolução de grãos pequenos, arredondamento de grão, formação de um esqueleto rígido da fase sólida e densificação.

O processo predominante é o de solução-reprecipitação, que tem como potenciais termodinâmicos o gradiente químico e a diminuição da área de superfície específica por dissolução das partículas menores, e através da difusão no líquido, seus elementos químicos são reprecipitados nas partículas maiores. Este mecanismo possibilita uma maior densificação, pois a velocidade de transporte de material pela fase líquida é maior que no estado sólido sendo, portanto, necessário que haja solubilidade da matriz no líquido [6].

O terceiro estágio tem como características principais o crescimento de grão, coalescimento de precipitados e o fechamento de poros dispersos na matriz, sendo quase que uma extensão do processo de solução - reprecipitação, mas agora o transporte de material ocorre no estado sólido por difusão volumétrica e através dos contornos de grão e, portanto, a taxa de densificação é bem menor que nas outras etapas [43].

5.1.3- Variáveis da sinterização com fase líquida [12]

A sinterização com presença de fase líquida é um fenômeno complexo, onde o número de variáveis torna praticamente impossível generalizações, sendo que na maioria das vezes cada sistema é tratado de forma particular.

Os fatores que agem no sentido de promover a densificação do material podem ser separados, para efeito de estudo, em características dependentes dos materiais, como a composição química, grau de pureza das superfícies dos pós, intersolubilidade e

interdifusividade dos elementos presentes, a molhabilidade do sólido pelas fases líquidas formadas no decorrer da sinterização, o volume e viscosidade desta fase líquida. Por sua vez, estas variáveis são dependentes de condições de processamento, tais como: tamanho das partículas, velocidade de aquecimento, densidade a verde, temperatura e tempo de sinterização [46].

Conceituar molhabilidade e solubilidade é importante, que são alguns dos principais parâmetros para o entendimento das possíveis relações entre as fases sólida e líquida durante a sinterização.

O termo molhabilidade está ligado às energias de interface presentes no sistema, mais precisamente engloba os conceitos de ângulo de contato e ângulo diédrico [45].

O ângulo de contato θ , figura 31A, é uma relação entre as energias de superfície sólido - líquido (γ_{sl}), sólido - gás (γ_{sv}) e líquido - gás (γ_{lv}), dada pela equação [45]:

$$(\gamma_{lv}) \cos \theta = (\gamma_{sv}) - (\gamma_{sl}) \quad (10)$$

sendo que o líquido molha a superfície do sólido quando $\cos \theta > 0$, isto é: $(\gamma_{sv}) > (\gamma_{sl})$, portanto, há o total preenchimento dos poros quando o ângulo de contacto é próximo a zero e a permanência dos mesmos quando a molhabilidade é diminuída. Nota-se que θ baixo leva a um estado de tensões de tração, fazendo com que os centros das partículas se aproximem, figura 31B [46].

O ângulo diédrico ϕ (figura 32A) é uma relação entre a energia de superfície sólido - líquido γ_{SL} e os contornos de grão γ_{SS} , dada por:

$$\phi = 2 \arccos \left[\frac{\gamma_{SL}}{(2\gamma_{SS})} \right] \quad (11)$$

se a razão entre as energias ($\gamma_{SS} / \gamma_{SL}$) for maior que 2, então o ângulo diédrico será zero e o líquido irá penetrar nos contornos de grão da fase sólida. No entanto, se esta relação for baixa, o ângulo diédrico é grande e não há possibilidade de penetração dos contornos de grão pela fase líquida, figura 32B, [46].

Conclui-se que tanto um baixo ângulo de contato, quanto um baixo ângulo diédrico, favorecem a molhabilidade entre líquido e sólido, levando à densificação do compactado. Sistemas de má molhabilidade (elevados θ e ϕ) podem levar a um inchamento e até mesmo à exudação, pelo fato de ser termodinamicamente desfavorável a formação de interfaces entre o líquido e o sólido.

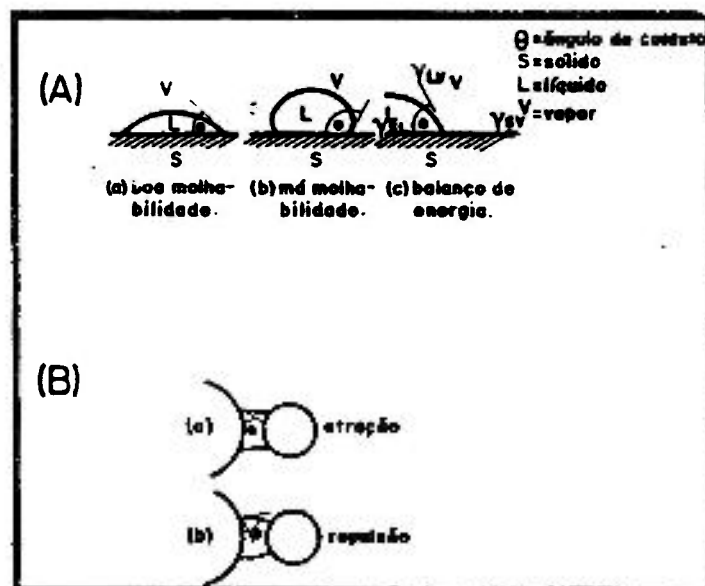


Figura 31- (A) Representação esquemática do ângulo de contato, mostrando (a) boa molhabilidade, (b) má molhabilidade e (c) relação entre o ângulo de contato e as

energias interfaciais [45]. (B) Efeito de valores extremos do ângulo de contato (a) boa molhabilidade ocasiona força de atração e (b) má molhabilidade ocasiona forças de repulsão [45].

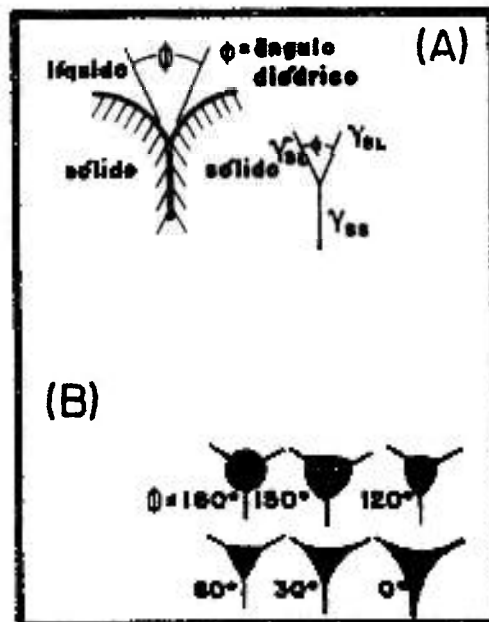


Figura 32- Representação esquemática do ângulo diédrico (a) relação entre as energias interfaciais de dois grãos com uma fase líquida parcialmente penetrante e (b) efeito do ângulo diédrico sobre a forma do líquido na intersecção de três grãos [45].

A solubilidade entre a partícula sólida e o líquido presente é outro fator importante no que se refere à densificação do sistema. Quando ocorre a dissolução de parte da matriz no líquido, ou seja, quando a razão de solubilidade entre o material base e o aditivo for superior a 1 ($S_B / S_A > 1$ - figura 33B), o rearranjo é intensificado pelo aplainamento das superfícies e deslizamento das partículas, resultando em maior densificação. Entretanto, se houver uma alta solubilidade do líquido na matriz ($S_B / S_A < 1$ - figura 33A), a densificação fica prejudicada devido ao consumo da fase líquida,

podendo ocorrer formação de poros secundários (poros de dimensões similares ao tamanho de partícula de aditivo), conforme esquematizado na figura 32C. A eliminação desses poros nem sempre ocorre nos estágios subseqüentes e estes acabam diminuindo sensivelmente as propriedades mecânicas do sinterizado [45, 48].

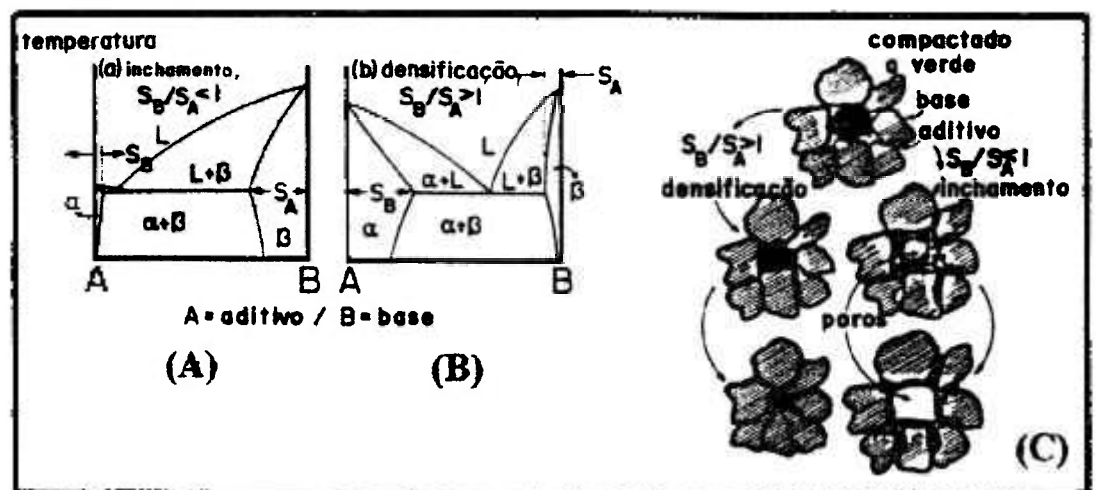


Figura 33- Aspectos dos diagramas de equilíbrio que afetam a densificação devido à relação de solubilidades. (A) inchamento, (B) densificação, (C) possíveis evoluções da microestrutura devido às distintas relações de solubilidade [12].

5.2- Mecanismo de sinterização com fase líquida do aço rápido M2 [12]

A sinterização de aços rápidos recai no tipo de sinterização super-sólida, sendo que os mecanismos de sinterização são intensificados pela grande quantidade de fase líquida formada.

Takajo [48] relata que a quantidade de líquido necessária para atingir-se a densidade teórica no aço rápido AISI M2 é de aproximadamente 5%, e que evidências

metalográficas sugerem que esta fase líquida é obtida a partir da reação eutética: austenita + carbonetos \Rightarrow líquido, onde o M_6C é a fase com participação mais provável, mas não está excluído o envolvimento do carboneto MC.

A figura 34 apresenta o mecanismo para sinterização super-sólida dos aços rápidos. Durante o aquecimento ocorre difusão no estado sólido, formando-se um esqueleto rígido. Com o aumento da temperatura até o intervalo entre as linhas solidus e liquidus, há a formação de um filme líquido que penetra pelos contornos de partícula e de grão, fazendo com que o esqueleto seja desintegrado em grãos individuais. Estes grãos se rearranjam devido a fenômenos de capilaridade, seguindo-se uma rápida densificação.

Na última etapa da sinterização há o crescimento de grão, pelo processo de solução-reprecipitação, onde o transporte de material ocorre por difusão através do líquido. Durante o resfriamento, a fase líquida se decompõe em austenita e carbonetos, estando estes carbonetos localizados principalmente nos contornos de grão. Posteriormente, há uma precipitação adicional de carbonetos a partir da austenita, caracterizada por carbonetos finos no interior dos grãos.



Figura 34- Esquema do mecanismo de sinterização do aço rápido M2 [12].

5.3- Ciclo de sinterização adotado

Para sinterizar as amostras foi utilizado um ciclo térmico baseado na Patente US 4,063,940 que possibilita a sinterização de aços a temperaturas mais baixas. Este ciclo consiste em:

1. Utilizar uma pressão sub-atmosférica de pelo menos 10^{-3} torr;
2. Aquecer as peças a uma temperatura entre 200 e 600° C por 0,5 a 2 h para remoção de qualquer tipo de lubrificante adicionado ao pó, para melhorar a compressibilidade;
3. Aquecer a uma temperatura entre 75 e 150° C abaixo da temperatura de sinterização mantendo por 0,5 a 2 h com objetivo de desoxidar o compactado. Para pós contendo até 2000 ppm de oxigênio são alcançados níveis de até 400 ppm;
4. Aquecer até a temperatura de sinterização, que deve ser no mínimo a temperatura solidus, e manter por 0,5 a 4 h.

Como exemplo do abaixamento da temperatura de sinterização utilizando o ciclo proposto pela patente, temos:

Um pó de aço rápido com a seguinte composição: 1,2% C, 6% W, 5% Mo, 4% Cr, 2% V, >0,2% Mn, >0,03% S e >0,03 P foi seco, recozido e misturado com lubrificante e carbono. O pó foi compactado em uma prensa mecânica usando-se uma pressão de 540 MPa. Os compactados tinham uma densidade relativa de 75 a 80% da teórica e a composição química era: 0,85% C, 6,0% W, 5,0% Mo, 4,0% Cr, 2,0% V. A redução no teor de carbono ocorreu durante o recozimento, onde também ocorreu desoxidação. Esta composição é semelhante à do aço rápido AISI M2, que apresenta um intervalo de sinterização de $1245^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ [11].

A sinterização foi realizada a vácuo e a pressão foi mantida em 10^{-4} torr. Após remover o lubrificante e proceder à desoxidação como descrito anteriormente, os compactados foram sinterizados a uma temperatura de 1217° C, a qual foi mantida por um período de 3 horas, com precisão de $\pm 1,5^{\circ}$ C. Os sinterizados apresentaram densidade superior a 98% da densidade teórica. O teor de oxigênio encontrado era inferior a 150 ppm.

5.4- Experimentos de sinterização

5.4.1- Procedimento experimental e resultados

Os experimentos de sinterização consistiram em ensaiar as seguintes amostras, formadas a partir de pós cujas composições químicas constam da tabela 6:

- 1- Aço rápido AISI M2 + 0,30% peso de Grafite;
- 2- Compósito AISI M2 + 10%vol. NbC processado por mistura simples;
- 3- Compósito AISI M2 + 10%vol. NbC + 0,20% peso em grafite processado por MA durante 5 h e 15 h, segundo os parâmetros utilizados no teste 8 da seção 3.6.1. O grafite foi adicionado em operação posterior ao MA por mistura simples, como ilustra a figura 6.

Todas as amostras foram compactadas uniaxialmente com uma pressão de 650 MPa, obtendo-se as densidades geométricas e as densidades relativas a verde calculadas apresentadas na tabela 13.

Tabela 13 - Densidade relativa a verde e densidade geométrica dos compactados

Amostra	Densidades geométricas [g/cm ³]	Densidade relativa a verde
AISI M2 + C	6,4	0,79
AISI M2 + 10%vol. NbC mistura simples	6,3	0,79
AISI M2 + 10%vol. NbC + C MA 5h	5,6	0,71
AISI M2 + 10%vol. NbC + C MA 15h	5,3	0,67

Após a compactação as amostras foram sinterizadas sob vácuo de 10^{-4} torr segundo o seguinte ciclo: aquecimento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 500°C com patamar de 0,5h; aquecimento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 1150°C com patamar de 1h; aquecimento a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até T_s com patamar de 1h seguido de resfriamento dentro do forno.

As temperaturas de sinterização, T_s , foram 1150°C , 1170°C , 1185°C , 1200°C , 1210°C , 1220°C , 1230°C , 1240°C , 1250°C , 1260°C , 1270°C e 1280°C . A curva de densidade hidrostática versus temperatura de sinterização está apresentadas na figura 35.

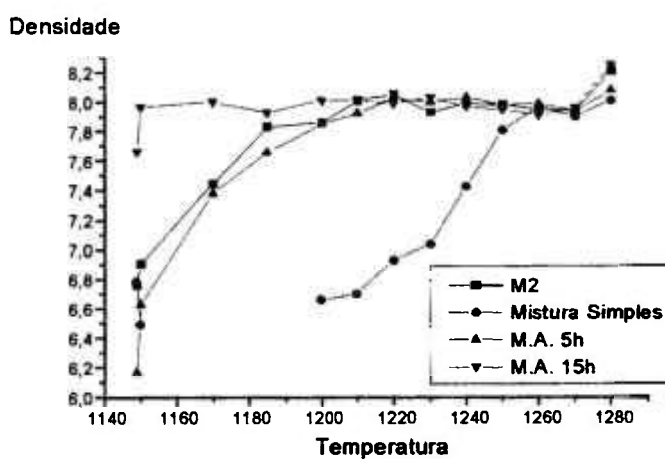


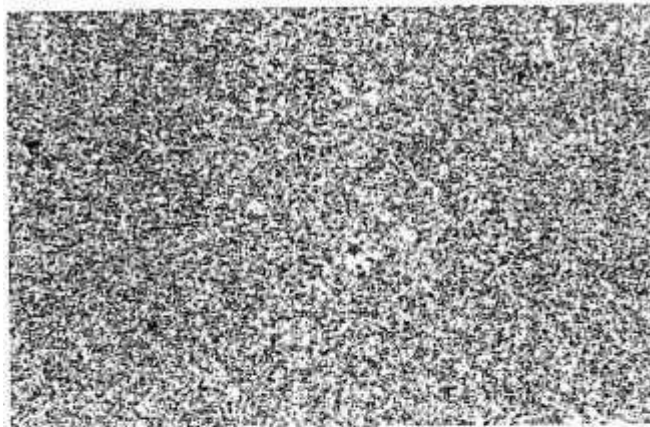
Figura 35- Densidade hidrostática [g/cm³] versus temperatura de sinterização para as ligas estudadas.

O teor total de carbono das amostras antes e após tratamento de sinterização é mostrado na tabela 14.

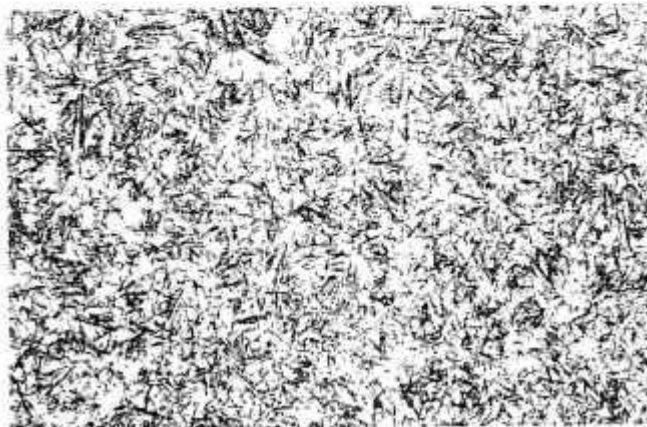
Tabela 14- Teor de carbono do compactado e do sinterizado [% em peso].

Amostra	%C projetada para o compactado	%C real no compactado	%C real no sinterizado
AISI M2	1,10	1,11	0,81
MS M2+NbC mistura simples	1,85	1,78	1,55
M2+NbC MA+C 5h	2,10	2,48	1,98
M2+NbC MA+C 15h	2,10	3,10	2,61

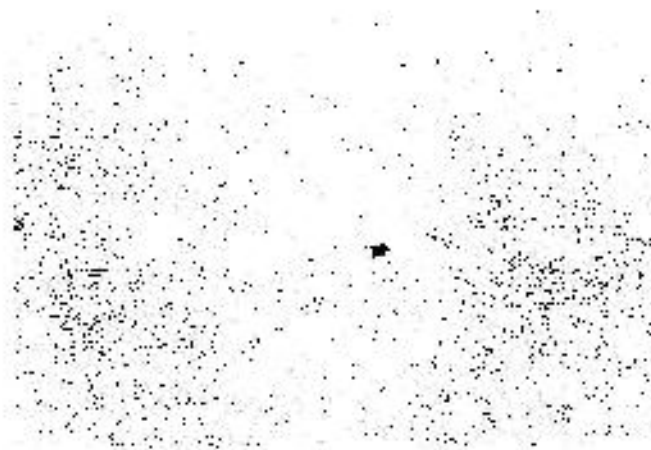
As figuras a seguir ilustram as microestruturas obtidas nos compósitos sinterizados.



(A)

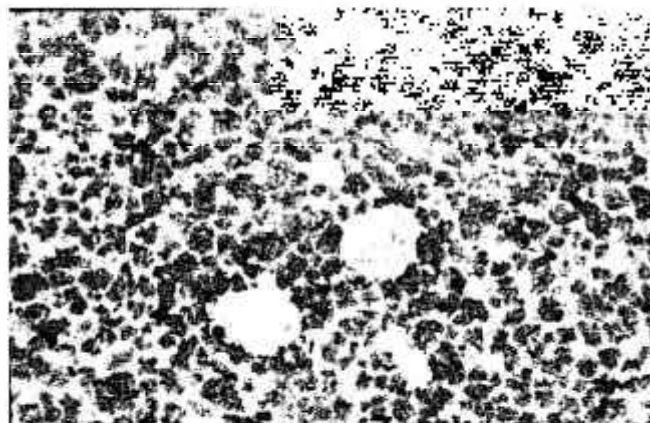


(B)



(C)

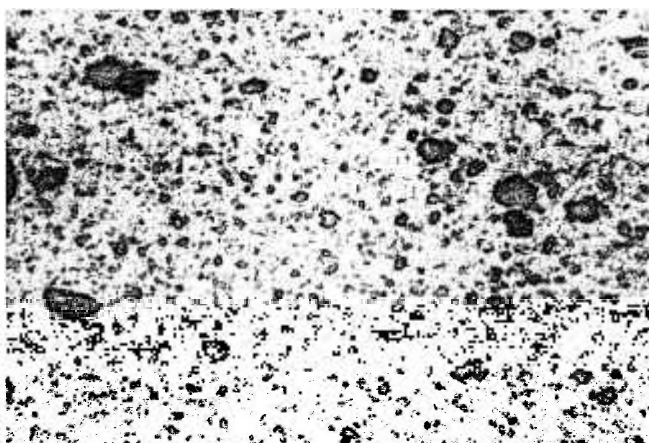
Figura 36- Estrutura do aço AISI M2 + C sinterizado a 1210°C, (A) 100x e (B) 500x, ataque Marble e (C) 50x, sem ataque. Mostrando uma microestrutura constituída de martensita e austenita retida.



(A)

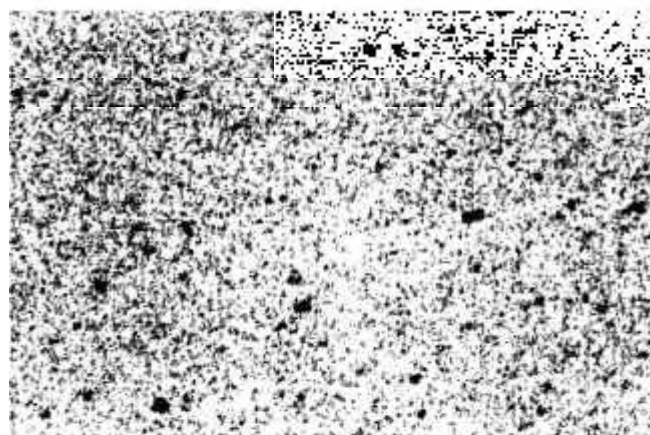


(B)

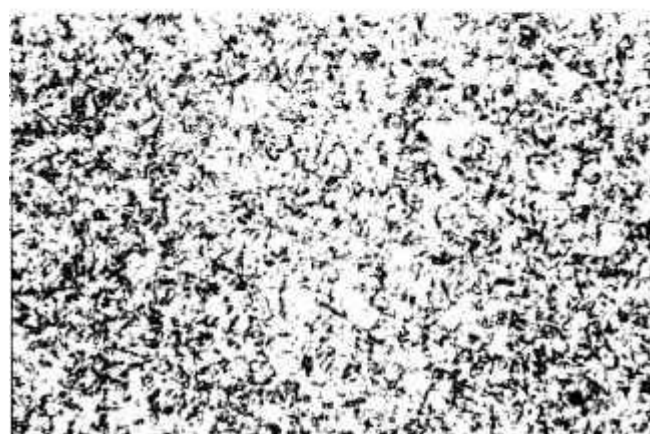


(C)

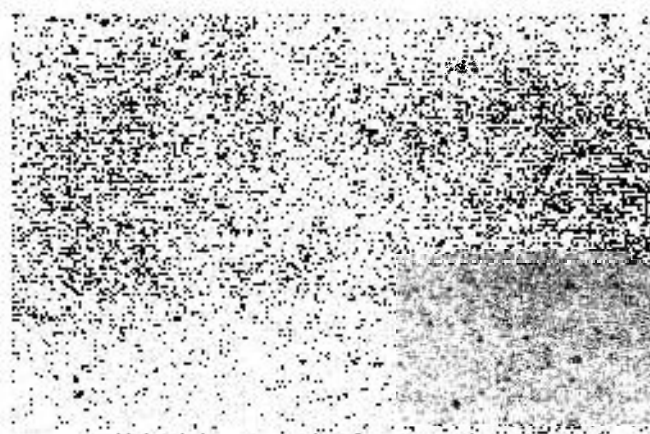
Figura 37- Estrutura do aço M2+NbC, obtidos por mistura simples e sinterizado a 1260°C, (A) 100x e (B) 500x, ataque Marble e (C) 50x, sem ataque. Mostrando uma microestrutura constituída de martensita, austenita retida e NbC aglomerado.



(A)

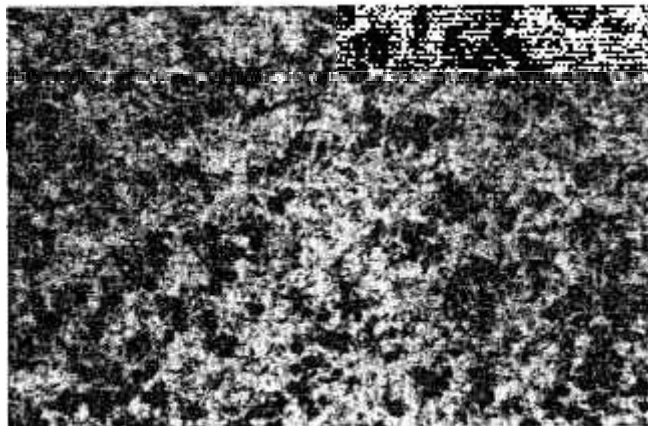


(B)



(C)

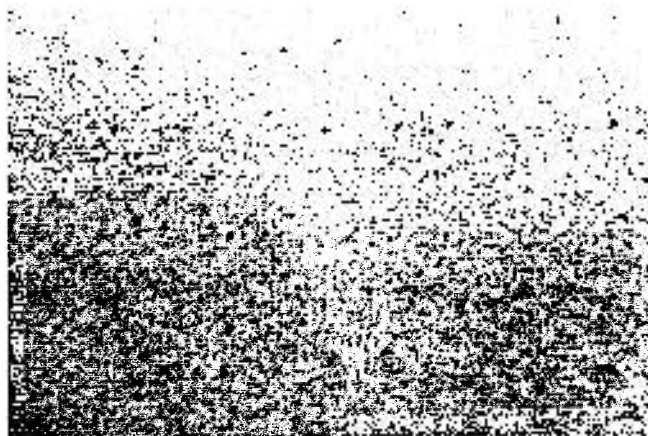
Figura 38- Estrutura do aço M2+NbC+C, obtidos por MA por 5h e sinterizado à 1210°C, (A) 100x e (B) 500x, ataque Marble e (C) 50x, sem ataque. Mostrando uma microestrutura constituída de martensita, austenita retida e NbC.



(A)



(B)



(C)

Figura 39- Estrutura do aço M2+NbC+C MA, obtidos por 15h e sinterizado a 1150°C, (A) 100x e (B) 500x, ataque Marble e (C) 50x, sem ataque. Mostrando uma microestrutura constituída de austenita retida, perlita e NbC.

5.4.2- Discussão

Pela análise da tabela 14, observa-se que os teores de carbono das ligas processadas por MA encontram-se acima do valor projetado, mostrando a ocorrência de contaminação durante o processamento no moinho atritor. Esta contaminação é proveniente do polietileno do recipiente utilizado no moinho atritor. Este aumento no teor de carbono projetado dificulta a análise das curvas de sinterização dos pós processados por MA, pois a elevação do teor de carbono diminui a temperatura de início de formação da fase líquida e, conseqüentemente, aumenta a quantidade de líquido presente no sistema durante a sinterização [12]. Portanto, a temperatura de sinterização é abaixada, mascarando qualquer efeito que o MA pudesse ter sobre a mesma. Porém, cada 1% de carbono adicionado causa a redução de 111°C na temperatura solidus do aço AISI M2 [4]. Assim se considerarmos a temperatura em que ocorre a sinterização para a liga AISI M2 + NbC processada apenas por mistura simples de 1260°C como referência e tentarmos prever a temperatura de sinterização das ligas processadas por MA através de uma regra de três obteremos os dados da tabela 15:

Tabela 15- Temperaturas de sinterização calculada e medida

Amostra	Temperatura de sinterização calculada	Temperatura em que ocorre a sinterização
AISI M2 + C		1210°C
AISI M2+NbC mistura simples		1260°C
M2+NbC+C MA 5h	1212°C	1210°C
M2+NbC+C MA 15h	1142°C	1150°C

A temperatura calculada está muito próxima da que ocorre sinterização e podemos supor que o processamento por MA não deve alterar a temperatura de sinterização do compósito AISI M2+NbC+C e o abaixamento da temperatura de sinterização deve ter ocorrido pelo aumento do teor de carbono.

Conseguiu-se sinterizados de compósitos AISI M2 + 10%vol. NbC de alta densidade processados tanto por mistura simples quanto por MA. No entanto, a microestrutura obtida por MA apresenta partículas de NbC mais homogeneamente distribuídas na matriz (figuras 38 e 39), quando comparada com as obtidas por mistura simples (figura 37). A maior homogeneidade deve propiciar propriedades relacionadas à tenacidade superiores.

5.4.3- Conclusões

1. A contaminação de carbono ocorrida nas ligas processadas por MA não possibilita a completa análise do efeito do processamento por MA na sinterabilidade do compósito. Entretanto uma análise levando-se em conta o abaixamento da temperatura liquidus pelo aumento do teor de carbono, é possível sugerir que o abaixamento da temperatura de sinterização deu-se pelo aumento do teor de carbono no material e não houve influência do MA na temperatura de sinterização.
2. O MA promove maior homogeneidade microestrutural.

6. COMENTÁRIOS FINAIS

É possível empregar-se as rotas de processamento para a produção de compósitos de matriz metálica utilizadas neste trabalho, figura 6, para a preparação de compósitos de matriz ferrosa.

O processamento dos pós de AISI M2 e NbC por MA para a produção de um compósito, introduziu características no material que afetam o seu comportamento nas etapas subseqüentes de compactação e sinterização em relação ao mesmo compósito processado por mistura simples.

Durante o MA o pó de AISI M2 + 10%vol. NbC é repetidamente deformado, aglomerado e fraturado o que leva a uma perda de compressibilidade. Esta característica é evidenciada pela queda no parâmetro A da equação (6) estudada na seção 4.4.2.

Pode-se dizer que no MA, enquanto a taxa de coalescimento (aglomeração mais deformação plástica) for maior que a taxa de fragmentação (fratura mais desaglomeração) há possibilidade de ocorrer um efetivo cravamento das partículas frágeis nas partículas duras, concomitantemente a uma mudança de morfologia por deformação plástica. Experimentalmente observou-se, no sistema estudado, que tempos de processamento da ordem de 30 minutos eram suficientes para que as partículas de NbC fossem encravadas nas partículas de AISI M2; enquanto que a taxa de fragmentação só se tornou maior que a de coalescimento para tempos de processamento entre 5 e 7,5 horas. Vale salientar que para o processamento por mistura simples esta incrustação nunca ocorre e as partículas de AISI M2 e NbC permanecem justapostas. O tempo de MA pode, então, ser otimizado, de tal forma que se use o mínimo tempo para a produção do compósito, procurando-se diminuir o encruamento do pó.

Este encruamento um maior desgaste da matriz, exige a aplicação de pressões maiores para obter-se uma determinada densidade do compactado e favorece a delaminação do compactado ao ser extraído da matriz. Em alguns casos, pode ser necessário o recozimento do pó antes da compactação.

Durante o MA ocorreu uma intensa abrasão do recipiente de moagem, fabricado em polietileno, levando a uma contaminação do material em processamento pelo material do recipiente. No entanto, como o compósito é baseado em ferro, pode ser utilizado um recipiente de liga de ferro, o que deve diminuir muito a contaminação, ou mesmo torná-la desprezível. Esta contaminação dificultou a avaliação dos resultados dos experimentos de sinterização. Porém, através das análises efetuadas no capítulo 5, sugeriu-se que o processamento via MA afetaria pouco a temperatura de sinterização do compósito AISI M2 + 10%vol. NbC. Poderia-se levantar a hipótese de que os defeitos produzidos pela ação do MA na estrutura cristalina do compósito (lacunas, discordâncias e interfaces) poderiam catalisar os mecanismos de transporte de massa. Todavia, a sinterização do compósito AISI M2 + 10%vol. NbC ocorre em temperaturas superiores a de recristalização do AISI M2 e conseqüentemente a estrutura está recristalizada na temperatura de sinterização. Além disso, o transporte de massa ocorre em fase líquida e assim o transporte de massa em fase sólida, que é influenciado por defeitos na estrutura cristalina, teria pouco efeito

Foram obtidos sinterizados de alta densidade por mistura simples e por MA. A temperatura de sinterização deve ser otimizada para cada composição e condição de cada etapa do processamento, da mesma maneira que foi realizada neste trabalho. Mostrou-se que, mesmo com baixas densidades a verde, altas densidades sinterizadas foram obtidas.

A microestrutura do sinterizado obtida por MA apresenta partículas de NbC mais homogeneamente distribuídas na matriz. Sugere-se que o desempenho dos sinterizados seja quantificado por meio de ensaios (dureza, ensaios de flexão, tenacidade à fratura, desgaste) de amostras obtidas por ambos os métodos. Em função das características desejadas para o compósito, pode ser suficiente o uso da rota de mistura simples estudada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- CESCÓN, T. *Desenvolvimento e caracterização de aço rápido contendo nióbio a partir da matriz do aço M2*. São Paulo, 1990. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 2- CRUCIBLE MATERIALS CORP. *Tool steel and specialty alloy selector*. Camillus, NY, 1993.
- 3- HUTCHINGS, I. M. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. Edward Arnold, Great Britain, 1992.
- 4- VARDAVOULIAS, M.; JOUANNY-TRESY, C.; JEANDIN, M. C. Sliding-wear behaviour of ceramic particle-reinforced high-speed steel obtained by powder metallurgy. *Wear*, v. 165, p. 141-149, 1993.
- 5- THÜMMLER, F.; GUTSFELD, C. Mechanical alloyed sintered steels with hard phase content. In: PM'90 International Powder Metallurgy Conference. *Proceedings...* London, 1990, 25-30.
- 6- QUEENEY, R. A.; BELTZ, R.J.; DANKOFF, J. D. Mechanical behaviour of ceramic reinforced high speed tool steels. In: PM'90 International Powder Metallurgy Conference. *Proceedings...* London, 1990, p. 107-112.
- 7- BELTZ, R. J. et al. Microstructure and properties of high speed steels produced from solid state microbleded powders. In: PM'92 International Powder Metallurgy Conference. *Proceedings...* San Francisco, 1992, p. 369-381.
- 8- KIM, Y. -J. Process and properties of mechanically alloyed high speed tool steels. In PM'92 International Powder Metallurgy conference. *Proceedings...* San Francisco, 1992. p.383-386.

- 9- GUSTFELD, Ch. **Herstellung und Eigenschaften Mechanisch Legierter Interstahle mit Hartstoffeinlagerungen**. Karlsruhe, 1991, p. 121, Phd Thesis, Universitat Karlsruhe.
- 10- KÖHLER, E.; GUSTFELD, C.; THÜMMLER, F. Sintered steels with dispersed oxide phase through mechanical alloying. *Powder Metallurgy International*, v. 22, nº 3, p. 11-14, 1990.
- 11- HOYLE, G. *High Speed Steel*. Cambridge, Butterworths, 1998.
- 12- DE ARAÚJO, E. *Influência das adições de NbC e ligas a base de fósforo na sinterização do aço rápido M2*. São Paulo, 1993. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 13- DIETER, G. E. *Metalurgia Mecânica*. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1976.
- 14- CAHN; R. W., *Physical Metallurgy*. EUA, John Wiley & Sons Inc., 1965.
- 15- MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. *Princípios de Metalurgia Mecânica*. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1982.
- 16- AGUSTO DE SOUZA, S. *Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos - Fundamentos Teóricos e práticos*, São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 5ª edição, 1987.
- 17- ASM METALS HANDBOOK, 10ª ed., Metals Park, ASM, 1991, v.7.
- 18- BENJAMIN; J. S. Fundamentals of mechanical alloying. *Materials Science Forum*, vols. 88-90, 1992, p. 1-18.
- 19- MAURICE, D. R.; COUTNEY, T.H. The Physis of Mechanical Alloying: A First Report. *Metallurgical Transactions A*, vol. 21A, 1990, p. 289-303.

- 20- PANELLI, R.; DE ARAUJO, E.; AMBROZIO FILHO, F. Estudo do Efeito de Variáveis de Processo na Mecano-síntese. *Metalurgia & Materiais*, v. 53, N° 471, 1997, p. 676-680.
- 21- BEJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metallurgical Transactions*. v. 1, 1970, p. 2943-2951.
- 22- FAIR, G. H.; WOOD, J. V. Mechanical Alloying of iron - aluminium intermetallics. *Powder Metallurgy*, v. 36, N° 2, 1993, p. 123-128.
- 23- FROES, F. H. et al. Synthesis of intermetallics by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering*. A192/193, 1995, p. 612-623.
- 24- New materials by mechanical alloying techniques. *The International Journal of Powder Metallurgy*. Vol. 25, n° 3, 1989, p. 253-255.
- 25- TAKIGAWA, H. et al. Properties of high speed steel produced by powder metallurgy. *Powder Metallurgy*, n° 4. p. 196-202, 1981.
- 26- HUANG, B.-L., LAVERNIA, E. J. Materials syntheses by mechanical alloying. *Journal of Materials Syntheses and Processing*. Vol. 3, n° 1, 1995, p. 1-10.
- 27- RAWERS, J. C. Study of mechanically alloyed nanocrystalline iron powder. *Journal of Materials Syntheses and Processing*. Vol. 3, n° 1, 1995, p. 69-79.
- 28- FECHT, H. J.; HELLSTERN, E.; FU, Z.; JOHNSON, W.L. Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling. *Metallurgical Transactions A*. vol. 21A, 1990, p. 2333-2337.
- 29- PONG, Z.; SURYANARAYANA, C.; FORES, F. H. Synthesis of metastable phases in Al - Nb powders by mechanical alloying. *Scripta Metallurgica et Materialia*. Vol. 27, 1992, p. 475-480.

- 30- LUI, Z. G. et al. Self-propagating high-temperature synthesis of TiC and NbC by mechanical alloying. *J. Mater. Res.* Vol. 10, nº 12, 1995, p. 3129-3135.
- 31- MATEAZZI P; CAER, G. L. Room-temperature mechanosynthesis of carbides by grinding of elemental powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 1991, p. 1382-1390.
- 32- CAER, G. L. et al. Mechanically driven syntheses of carbides and silicides. *Journal of Material Science.* 25, 1990, p. 4726-4731.
- 33- PATANKAR, S. N. et al. The mechanism of mechanical alloying of MoSi₂. *J. Mater. Res.*, vol. 8, nº 6, p. 1311-1316, 1993.
- 34- PANELLI, R; AMBROZIO FILHO, F. Estudo Estatístico do Efeito de Variáveis de Processo na Dispersão Mecânica de Compósitos de Matriz Ferrosa. In.: 2º Congresso Internacional da ABM. *Proceedings...*, São Paulo, 1997.
- 35- GOMES, U. U. *Tecnologia dos pós - fundamentos e aplicações*. Natal, Editora Universitária da UFRN, 1995.
- 36- PANELLI, R; AMBROZIO FILHO, F. A Compacting Equation and its Use to Describe the Powder Consolidation Behavior. *Powder Metallurgy*, v. 41, No. 2, p. 131-133, 1998.
- 37- BALSHIN, M. J. *Poroškovaja Metallurgija*, Moskva, 1948.
- 38- -D. GE, R. A further study of a new powder compaction equation. *Powder Metall. Sci. Technol.*, v. 6, p. 20-24, 1995.
- 39- KAWAKITA, K.; -H. LÜDDE, K. Some Considerations on powder compression equations. *Powder Technology*, v. 4, p. 61-68, 1970/71.
- 40- HECKEL, R. W. Density - pressure relationships in powder compaction. *Transaction of Metallurgical Society of AIME*, v. 221, p. 671, 1961.

- 41- -D. GE, R. A new powder compaction equation. *Int. J. Powder Metall.*, v. 27, p. 211-216, 1991.
- 42- PANELLI, R.; AMBROZIO FILHO, F. Compaction of AISI M2 + 10%vol. NbC processed by high energy mill, *Materials Science Forum*, vol. 299-300, p. 463-469, 1999.
- 43- GERMAN, R. M. *Liquid phase sintering*. New York, Plenum Press, 1985.
- 44- Niesz, D.E. A review of ceramic powder compaction, *Kona*, v. 14, p. 44-51, 1996.
- 45- KAR, P. K.; UPADHYAYA, G. S. Liquid phase sintering of P/M high-speed steel. *Power Metallurgy International*, v. 22, n. 1, p. 23-26, 1990.
- 46- DE ARAUJO, E.; AMBROZIO FILHO, F.; SOUZA, V. A. Sinterização de pó de aço rápido AISI M2. In: Seminário de metalurgia do Pó da ABM 3, *Proceedings...*, São Paulo, v. 2, 1991, p. 245-59, 1991.
- 47- BRANDIS, H.; HABERLING, E.; WIEGAND, H. Properties of high speed tool steel. In 109th. AIME annual meeting, Las Vegas, Nevada, *Proceedings*, p. 1-18, 1980.
- 48- TAKAJO, S.; NITTA, N. Observation of liquid phase sintering of a high speed steel powder. In: *Sintering'85*, Eds. G.C. Kuczynski, D. P. Uskokovic, H. Palmor III, M. M. Ristic, Plenum Press, New York, P. 189-196, 1987.
- 49- FREDEL, M. C. Componentes de alumínio sinterizado: tecnologia de fabricação e caracterização mecânico-estrutural. Florianópolis, 1990. 151p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina.