

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ CENTRO DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA DE FASES EM UMA LIGA FE-30NI PROCESSADA POR METALURGIA DO PÓ

Nathália Cândido Figueiredo

Fortaleza – CE Fevereiro de 2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ CENTRO DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA DE FASES EM UMA LIGA FE-30NI PROCESSADA POR METALURGIA DO PÓ

Nathália Cândido Figueiredo

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais como parte dos requisitos para a obtenção do título de Engenheira Metalurgista.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva

Fortaleza – CE Fevereiro de 2013

NATHÁLIA CANDIDO FIGUEIREDO

CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA DE FASES EM UMA LIGA FE-30NI PROCESSADA POR METALURGIA DO PÓ

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará como requisito para obtenção do título Engenheiro Metalurgista.

Aprovada em 15/02/2013

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Jose Gomes da Silva (Orientador)

Universidade Federal do Ceará

Rich Smil

Prof. Dr. Ricardo Emílio F. Quevedo Nogueira Universidade Federal do Ceará

Prof. Msc. Cândido Jorge de Sousa Lôbo Universidade Federal do Semi-Árido

"Você não pode ensinar nada a um homem, você pode apenas ajudá-lo a encontrar a resposta dentro dele mesmo". (Galileu Galilei)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

Aos meus pais Maria e Raimundo, pelo apoio incondicional e por sempre estarem presentes em minha vida.

Aos meus irmãos Lia e Vinicius, que sempre me apoiaram e me incentivaram através de seu amor, e vibraram comigo, compartilhando a alegria nas conquistas.

À minha irmã Norma e meu cunhado Antônio pelo suporte e encorajamento nos momentos em que fraquejei e também por vibrarem comigo nos momentos de alegria.

Ao Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva, pela orientação, confiança e amizade durante os anos de trabalho no Laboratório de Caracterização de Materiais - LACAM.

Ao Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu e Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo, pelos valorosos ensinamentos, contribuições e por sempre ajudar quando necessário.

Ao Prof. Mestre Cândido Jorge de Sousa Lôbo, pela orientação e contribuição na realização deste trabalho e pela amizade.

Ao técnico de Laboratório de Tratamentos Térmicos da Universidade de Fortaleza, Karlisbênio Tarso, pela valiosa contribuição na confecção do molde e realização dos ensaios de compactação e sinterização.

Aos bolsistas e colegas do LACAM, Giovani Gonçalves e Mirela Castro pela disponibilidade e ajuda na realização dos ensaios.

Aos engenheiros Everton Nunes e Pedro Helton pela amizade, ajuda e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas de curso, em especial, Cléber lury, Thiago Ivo, Necy Alves, Émerson Miná, Abraão Danilo, Eduvânio Machado, Thiago Pontes, Emanuel Seixas, Úrsula Cid, José Robério, Luis Fernando e todos que iniciaram essa jornada comigo e compartilharam uma saudável convivência ao longo destes 5 anos de engenharia.

RESUMO

Os produtos feitos de ferro puro contendo Ni expandiram enormemente as aplicações de produtos sinterizados, incluindo a fabricação de peças que suportam altas cargas em automóveis tais como transmissões. O diagrama de equilíbrio Fe-Ni para composições percentuais de Fe-30Ni, demonstra a presença de fases como FeNi e FeNi₃, as transformações de fases necessitam de uma satisfatória homogeneização química, obtidas por processos convencionais de fabricação de ligas por submissão dos componentes ao estado líquido. Já a sinterização por fase sólida facilita a formação de aglomerados, uma vez que as partículas se unem sem mudança de estado, o que implica em regiões cuja composição química difere bastante da composição global. Deste modo, este trabalho pretende contribuir com um estudo direcionado a identificação de fases em uma liga Fe-30Ni sinterizada a 1100°C, de forma a avaliar: a interface dissimilar formada entre os elementos, analisar os fenômenos encontrados na mesma, identificar características metalúrgicas após a sinterização, inclusive a possível transformação martensítica. O estudo apresenta a construção do diagrama de equilíbrio utilizando o programa termodinâmico Thermocalc, utilização de técnicas de termoanálises, microscopia eletrônica de varredura, difração e fluorescência de raios-X. Foram analisadas as formas, dimensões e composições químicas dos pós. Após a sinterização, através da análise de composição química, foi possível distinguir duas fases: uma rica em ferro e outra com a composição global da liga (70% de Fe e 30% di Ni). Com o auxílio da difração de raio-X associada ao resultado do diagrama de fases buscou-se identificar cada fase presente. Contudo, como os picos de difração das possíveis fases são muito próximos, não foi possível obter uma resposta decisiva.

Palavras-chave: Ligas Fe-Ni, metalurgia do pó, difração de raio-X

ABSTRACT

Products made of pure iron containing Ni greatly expanded the sintered products applications, including the manufacture of automobiles parts that support high loads, such as broadcasts. The equilibrium diagram Fe-Ni for percentage of Fe-30Ni compositions demonstrates the presence of phases as FeNi and FeNi₃, phase transformations require a satisfactory chemical mixing, obtained by conventional processes of manufacture of alloys by submission of components to the liquid state. Solid phase sintering already facilitates the formation of clusters, once the particles come together without change of state, implying in regions whose chemical composition differs greatly from the overall composition. Therefore, this work intends to contribute to a study aimed at identification of phases in Fe-30Ni sintered alloy to 1100° C, in order to assess: the dissimilar interface formed between the elements, analyze the phenomena found in the same metallurgical characteristics identify after sintering, including possible martensitic transformation. The study presents the determination of the equilibrium diagram thermodynamic using software ThermoCalc, thermo-analysis techniques, scanning electron microscopy, x-ray diffraction and x-ray fluorescence. Were analyzed the shape, size and chemical compositions of powders. After sintering, through the analysis of chemical composition, it was possible to distinguish two phases: one rich in iron and another with the overall composition of the alloy (70%-Fe and 30%-Ni). With the aid of x-ray diffraction associated with the result of the phase diagram sought to identify each phase present. However, as the diffraction peaks of the possible phases are very close, it has not been possible to obtain a decisive response.

Key-words: Fe-Ni alloys, powder metallurgy, X-ray diffraction.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	5
RESUMOABSTRACT	6 7
ÍNDICE	i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	iv
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 - Problemática e Motivação	
1.2 - Objetivos	3
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	4
2.1 – Metalurgia do Pó	4
2.1.1 - Classificação e Aplicações da Metalurgia do Pó	5
2.2 - Os pós metálicos	
2.2.1 - Técnicas e processamentos de pós metálicos	
2.2.1.1 – Métodos químicos e físico-químicos (Redução)	
2.2.2 – Influência das características dos pós	10
2.3 – Etapas do Processo	11
2.3.1 – Compactação	11
2.3.2 - Sinterização	12
2.3.2.1 – Temperatura de Sinterização	13
2.3.2.2 - Sinterização por fase sólida	14
2.3.2.3 – Sinterização por fase líquida	14
2.3.2.4 – Processo de difusão	14
2.4 – Ligas Ferro - Níquel	15
2.4.1 – Elemento de Liga - Níquel	15
2.4.2 – Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Ni	16
2.4.3 - Transformação Martensítica nas ligas Fe-Ni	17
Capítulo 3 - Materiais e métodos	19
3.1 - Materiais de consumo	19
3.2 - Equipamentos utilizados	19
3.2.1 – Caracterização dos pós metálicos	19
3.2.2 - Equipamentos para compactação e sinterização dos corpos de prova	19
3.2.3 - Preparação e caracterização microestrutural de amostras dos corpos de prova	20
3.3 - Metodologia	21
3.3.1 - Etapa 1: Estudo Termodinâmico do Sistema Fe-Ni	21
3.3.2 - Etapa 2: Compactação e Sinterização	22

3.3.3 - Etapa 3: Caracterização microestrutural	22
3.2.2.1 – Análise dos Pós	22
3.2.2.2 – Análise Térmica	22
3.2.2.3 - Preparação das amostras	23
3.3.2.4 – Caracterização Microestrutural da Liga Sinterizada	23
3.3.2.5 – Microscopia de força atômica (AFM)	23
3.3.2.6 - Espectroscopia dispersiva de raios-X	24
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	25
4.1 - Caracterização Microestrutural	25
4.1.1 – Análise do Diagrama de Equilíbrio	25
4.1.2 – Análise dos Pós	26
4.1.3 – Termoanálises	28
4.1.3 – Caracterização Microestrutural da liga sinterizada	30
Capítulo 6 - Conclusões	
Capítulo 7 – Sugestões para trabalhos futuros	
Capítulo 8 - Referências bibliográficas	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração das diversas formas de partículas a) Fibroso; b) Dendrítico; c)
Poligonal; d) Flocos; e) esférica; f) irregular10
Figura 2. Comportamento da densidade relativa X pressão aplicada: a) proposta por
Heckel; b) Proposta por Helle11
Figura 3. Diagrama de Equilíbrio do Sistema Ferro-Níquel. (Gallas, 1992 apud
Swartzendruber, 1991.)16
Figura 4. Fase martensita presente em ligas Fe-Ni-Co
Figura 5. Martensita induzida por tensões nas ligas Fe-Ni-C18
Figura 6. Molde cilíndrico para compactação de corpos de prova20
Figura 7. Fluxograma das etapas realizadas no trabalho
Figura 8. Diagrama obtido através do THERMOCALC de uma liga binária Fe-Ni25
Figura 9. Micrografias das partículas de pó de Fe puro obtidas pelo MEV. Magnitude
500X, 1000X e 2000X
Figura 10. Micrografias das partículas de pó de Ni puro obtidas pelo MEV. Magnitude
500X, 1000X e 2000X27
Figura 11. Micrografia das partículas de Ni puro obtidas no MEV com aumentos maiores.
Figura 12. Curvas das análises termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial
(DTA) para a mistura de Fe-30%Ni29
Figura 13. Aspecto do corpo de prova após a compactação
Figura 14. Micrografia da liga obtida no MEV após a sinterização. Magnitude 500X30
Figura 15. Micrografia obtida no MEV mostrando as regiões onde foram realizados o
EDX
Figura 16. Resultado do EDX das regiões 1 e 2, respectivamente, indicadas na Figura
15
Figura 17. Micrografia obtida no MEV indicando a região onde foi medida a composição
química traçando um perfil de linha (seta amarela)
Figura 18. Resultado do perfil de linha de composição química obtido por EDX
Figura 19. Imagem da amostra sinterizada a 1100°C obtida no AFM. Área: 10µm x
10µm
Figura 20. Picos de difração de raios-X da liga Fe-30%Ni sinterizada a 1100°C34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produtos Sinterizados, aplicações e propriedades	7
Tabela 2. Temperatura e Tempos de Sinterização	. 13
Tabela 3. Composição química do pó de Fe obtida por FRX	. 28
Tabela 4. Composição química do pó de Ni obtida por FRX	. 28
Tabela 5. Quantificação da composição química identificada pelo EDX pontual indica	ado
na Figura 15	. 31
Tabela 6. Picos de difração das possíveis fases de acordo com o diagrama de equilíb	orio
para o sistema Fe-Ni (radiação de Co, λ= . 1,78897 Å)	. 35
Tabela 7. Comparativo entre os picos de difração obtidos com o esperado para ca	ada
fase. (Tubo de Co, λ= 1,78897 Å)	. 35

Capítulo 1 - Introdução

1.1 - Problemática e Motivação

Estudos recentes apontam para preocupações cada vez mais aparentes com uma série de aspectos que vão desde a concepção e criação de produtos que proporcionem maior conforto e menor esforço físico, passando pela utilização mais racional e econômica dos recursos materiais e energéticos disponíveis e, culminando com a preservação do meio ambiente em que vivemos. Dentro do universo dos processos de fabricação, a técnica da metalurgia do pó (M/P) vem ganhando grande destaque e espaço em razão de suas vantagens e características particulares que vão ao encontro de requisitos cada vez mais exigentes do mercado globalizado.

Para atender os vários aspectos mencionados anteriormente, pesquisadores, universidades e grandes empresas em todo o mundo (principalmente nos Estados Unidos e Japão) têm investido em pesquisas de ligas sinterizadas devido ao seu alto aproveitamento energético (eficiência de 97% de matéria prima e energia desprendida na fabricação), alta produtividade, bom acabamento superficial, buscando por produtos cada vez mais eficientes, práticos, baratos, de fácil fabricação e ecologicamente corretos.

A M/P permite obter formas mais complexas e que atendam as exigências técnicas do projeto. Cada vez mais, a indústria automotiva e seus fornecedores são alvos de esforços e estudos, substituindo componentes feitos por processos tradicionais pela metalurgia do pó, como componentes de motores projetados com elevada precisão.

A grande dificuldade envolvendo esses componentes é relacionada à combinação de propriedades a serem desenvolvidas que atendam aspectos como alta resistência mecânica e o menor custo possível. A produção de peças mecânicas sinterizadas tem crescido anualmente a uma alta taxa de desenvolvimento ainda não suficiente para responder às necessidades de mercado e desenvolvimento de novas tecnologias de produção no respectivo processo.

Aços sinterizados a base de cobre e níquel são os mais utilizados para a fabricação de peças estruturais. O níquel, por possuir uma baixa taxa de difusão no ferro, pode ser adicionado na mistura para posterior formação da liga durante o processo de sinterização.

Os produtos feitos de ferro puro contendo Ni parcialmente difundido expandiram enormemente as aplicações de produtos sinterizados, incluindo a fabricação de peças que suportam altas cargas em automóveis tais como transmissões e suspensão.

A sinterização de ligas utilizando materiais pré-ligados, por exemplo, Fe-Cr, Fe-Ni-Cu, Fe-Cr-C, Fe-Mo-Si, adicionados ao pó de ferro para formação de liga, têm sido estudados por Kawata (2003) para uso em inserto de assento de válvula de exaustão.

Pós pré-ligados Fe-4Ni-0,5Mo, com adições suplementares de níquel e cobre, foram pesquisados por Tsutsui (2008) para utilização em peças com elevada resistência mecânica, como engrenagens. O níquel é estabilizador da austenita, e no plano da metalurgia do pó, forma uma solução sólida com o ferro.

Muito embora objeto de inúmeros experimentos científicos, não existe ainda uma teoria universalmente aceita para explicar os mecanismos envolvidos na Metalurgia do Pó, como sinterização, compactação e microestruturas resultantes. Estas variáveis dependem muito da característica física do material e das condições de processamento. As ligas Ferro-Níquel possuem características de difusão bastante lentas em altas temperaturas, onde o gradiente desta difusão pode retardar a interação entre os átomos e consequentemente resultar em uma densificação ineficiente.

Os diagramas de equilíbrio apresentam as transformações de fase possíveis em um material no qual os componentes foram levados ao estado líquido para a formação da liga, o que favorece uma melhor homogeneização da mistura. Já a sinterização por fase sólida facilita a formação de aglomerados, uma vez que as partículas se unem sem mudança de estado, o que implica regiões cuja composição química difere bastante da composição global.

Deste modo, este trabalho pretende contribuir com um estudo inovador na fabricação de uma liga Fe-Ni, de forma a avaliar: a interface dissimilar formada entre os elementos, metalúrgicas após a sinterização, inclusive a possível transformação martensítica, o que melhora substancialmente as propriedades mecânicas da mesma.

1.2 - Objetivos

Este trabalho tem como objetivo avaliar as transformações de fases ocorridas em uma liga 70%Fe- 30%Ni fabricada por Metalurgia do Pó.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Identificar as fases presentes na liga, comparando com os diagrama de equilíbrio obtido por meio do programa comercial termodinâmico ThermoCalc, a fim de obter as fases formadas;
- Avaliar a interface entre os pós dos componentes Fe-Ni, de forma a correlacionar a difusão entre os mesmos e as características metalúrgicas resultantes.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 – Metalurgia do Pó

A Metalurgia do Pó (MP) é seguramente um dos processos de fabricação mais antigos que se tem conhecimento. Os primeiros grandes processamentos dessa técnica são datados de 6000 a.C., onde se evidencia grandes peças de ferro obtidos através da mistura de minério e carvão de lenha.

Os Egípcios já fabricavam ferramentas de aço através da MP 3000 a.C., antes mesmo de se imaginar a fundição de ligas metálicas. Os Incas na antiguidade também utilizavam essa técnica para fabricação de adereços e joias a partir de pós de pedras preciosas.

Embora pesquisas arqueológicas mostrem que o homem já produzia armas, lanças e ferramentas a partir de aglomerados de ferro, há cerca de 6000 anos a.C., somente no século XIX foram dados os primeiros passos para o desenvolvimento da moderna metalurgia do pó.

O ano de 1829 representa um marco na história deste processo, pois data desse período a produção de peças de platina maleável, material que até então não podia ser processado por fundição normal, em razão do seu alto ponto de fusão (1.770°C).

Os primeiros produtos considerados mais modernos fabricados pela MP só foram concebidos no início do século XX quando surgiram os primeiros filamentos de Tungstênio para lâmpadas elétricas incandescentes. Com o avanço de outras técnicas e processos como a usinagem por exemplo, a MP foi importante no processo de obtenção de ferramentas de corte ou estampos. As primeiras ferramentas feitas de carbonetos de Tungstênio e Titânio vieram na década de 20 e tinham como objetivo promover um avanço nas possibilidades de materiais usinados visto que por esse método se tinha a limitação da dureza.

No início do século XX, foram desenvolvidos processos para obtenção de peças de tungstênio (fusão = 3410°C) e de molibdênio (fusão = 2610°C) por metalurgia do pó. Mas a produção só se expandiu mesmo após a Segunda Guerra Mundial, para atender à demanda da florescente indústria automobilística. Hoje são inúmeras as aplicações industriais de peças produzidas por este processo (MORO & AURAS, 2007).

Esta tecnologia, comparada à metalurgia convencional, tornou-se competitiva tanto por razões tecnológicas quanto por razões econômicas. Onde for preciso produzir grandes quantidades de peças, de formas complexas ou com material base de alto ponto de fusão, sempre haverá espaço para a metalurgia do pó. Este é um processo moderno, mas os avanços científicos e tecnológicos aliados ao desenvolvimento de novas ligas não param, e andam a passos cada vez maiores. Isso influencia tanto na indústria quanto na sociedade (MORO & AURAS, 2007).

Os principais avanços ocorreram no início do século XX, com o domínio dos processos de fabricação dos pós por redução e eletrólise a busca de uma técnica que permitisse a fabricação de peças com materiais refratários de alto ponto de fusão como o Tungstênio e o Molibdênio, até então limitados pelos processos já existentes. Assim os primeiros produtos que marcaram o desenvolvimento do processo por M/P tinham o Tungstênio como metal de base tais como os filamentos de lâmpadas elétricas e contatos elétricos (RAMAKRISHNAN, 1980).

2.1.1 - Classificação e Aplicações da Metalurgia do Pó

A Metalurgia do Pó (MP) se apresenta no cenário atual como alternativa dentro dos processos de fabricação. Schaerer (2006), define MP como o ramo da indústria metalúrgica direcionado à produção de peças a partir de pós metálicos ou não metálicos, através de etapas importantes como obtenção do pó, compactação e tratamento de sinterização, em temperaturas abaixo do ponto de fusão do material de base, resultando em produtos com dimensões altamente precisas e com propriedades mecânicas desejadas.

A Metalurgia do pó objetiva transformar, sem fusão efetiva, pós metálicos e não metálicos usando pressão e calor, através de um tratamento térmico de sinterização que substitui a fusão clássica e que se realiza a uma temperatura menor que a temperatura de fusão da maioria dos materiais envolvidas (70%), permitindo obter peças com formato final ou próximo.

É considerado um processo de conservação de energia, pois cerca de 97% da matéria prima inicial e energia permanecem após a sinterização, levando grande vantagem em relação aos processos de fabricação convencionais.

Segundo Palmeira et al (2007), os produtos obtidos pela metalurgia do pó podem ser divididos em dois grandes grupos:

- o daqueles que por suas características próprias ou pelas propriedades finais desejadas, só podem ser obtidos pela técnica de compactação e sinterização, a partir de pós;
- ii. o dos produtos que, embora possam ser fabricados pelos processos metalúrgicos convencionais, têm na M/P uma produção com mais eficiência, (facilidade de automação) e economia (extrusão de tubos sem costura).

No primeiro grupo incluem-se:

- metais refratários (W, Mo, Ta, Nb);
- metais duros (tais como carbonatos de W, Ti, Ta, e Nb associados a um metal aglomerante, do grupo do Fe, no caso o Co são duros à Temperatura ambiente, mantendo-se duro a alta temperaturas;
- materiais porosos para aplicação em filtros, buchas auto lubrificantes para mancais e placas de baterias alcalinas;
- materiais de fricção constituídos por um metal base (Cu ou Fe), um ou mais pós abrasivos (Al₂O₃ - Ox. Al; SiC - carboneto de Si; SiO₂ - Silica; siliceto de Fe) e um ou mais pós lubrificantes (grafita, Pb e o MoS - sulfeto de Mo);
- materiais para contato elétrico do tipo metalgrafita e materiais compostos:
 - a grafita se presta a contatos elétricos de baixa densidade de corrente com baixa perda mecânica. Para aumentar a capacidade de transporte de corrente e dissipação de calor se adicionam Cu (bronze) e Ag que possuem alta condutibilidade mas possuem alto coeficiente de atrito;
 - os materiais compostos procura-se combinar as propriedades do Cu e Ag com as características de alta resistência ao calor, ao desgaste e à formação de arcos de metais refratários como o Tungstênio e o Molibidênio.
- as ligas pesadas(W-Cu, W-Ni-Cu, W-Ni-Fe);

No segundo grupo incluem-se:

 os materiais estruturais nos quais o processo só se torna vantajoso, economicamente, no caso da produção seriada em grande número de peças, devido ao alto custo da matriz de compactação.

Com exceção das peças estruturais todos os produtos listados só podem ser obtidos através dessa técnica.

O setor de metalurgia do pó vem experimentando desenvolvimento tecnológico significativo no sentido de otimizar as propriedades dos materiais e a sua performance em serviço, a fim de atender indústrias altamente sofisticadas como aeroespacial, eletrônica e nuclear.

Os principais avanços incluem desde os novos processos de consolidação, às recentes técnicas para produção de pós, e superligas com propriedades superiores àquelas fabricadas pelos processos metalúrgicos tradicionais.

A Tabela 1 demonstra as aplicações por cada grupo de materiais utilizados na Metalurgia do pó.

Produtos	Aplicações	Material	Propriedades
Peças Estruturais	 Veículos motorizados Veículos ferroviários Máquinas agrícolas Eletrodomésticos 	 Ligas de Fe puro Fe-Cu-Ni Fe-Cu-Ni- Mo Fe-Cu-P 	 Boa resistência mecânica
Peças Porosas	 Filtros metálicos Mancais e buchas autolubrificantes Condensadores Eletrodomésticos 	 Ligas de Cu e Ni Ligas ferrosas inoxidáveis 	 Alta tensão de capilaridade
Materiais de Fricção	 Freios e embreagens para veículos automotivos e aviões Peças para barcos, guindastes, locomotivas, máquinas industriais e motores elétricos. 	 Ligas de Cu e Fe-Cu com adições de SiC, SiO2 e Al2O3. 	 Alto coeficiente de fricção; Boa resistência mecânica ao desgaste Boa condutividade térmica
Contatos Elétricos Metal Duro	 Reguladores de voltagem Interruptores de ignição Relés, disjuntores Peças para a indústria automobilística Ferramentas para mineração e perfuração Ferramentas para laminação, trefilação e extrusão Matrizes e punções para estampagem, forja e compactação dos pós. 	 Ligas de Ag e W puros Ligas Ag-W, Ag-WC Ag-Ni, Cu- W e Cu-WC Ligas WC- Co 	 Boa resistência mecanica Boa condutividade elétrica e térmica Elevada dureza e resistência ao desgaste Boa resistência mecânica Alto ponto de fusão

Tabela 1. Produtos Sinterizados, aplicações e propriedades.

A partir da classificação de materiais utilizados na M/P, existe uma diversidade de aplicações para esse processo com as mais diversificadas características, podendo envolver aplicações de resistência ao calor, alta porosidade, resistência mecânica, materiais de compatibilidade biológica, entre outros.

Para Jesus Filho (2006), os insertos para assentos de válvulas na indústria automotiva são componentes fabricados por M/P. São fabricados a partir de diversos materiais, desde ligas de bronze – alumínio até ferros fundidos e aços de alta liga. Quanto ao processo de fabricação, inicialmente eram feitos por fundição, mas atualmente assentos preparados por metalurgia do pó são comumente encontrados no mercado.

A M/P é selecionada como rota de produção de peças industriais por duas razões básicas: menor custo do produto acabado em relação a outros processos; e ser o único processo de obtenção de determinados componentes. As principais vantagens na seleção de materiais na manufatura de componentes automobilísticos por M/P são:

- Economia proveniente da tecnologia "Near Net Shape":
 - Maior produtividade;
 - Maior facilidade de automação
 - Minimização do uso de matéria prima;
 - Menor número de sequências de usinagens complexas;
 - Possibilidade de produção de peças de média complexidade com uma estreita tolerância dimensional.
- Processos de junção não-convencionais
 - Possibilidade de montagem de vários componentes em um mesmo processo de fabricação.
- Projeto e controle das propriedades desejadas como função do ajuste da composição química, densidade, teor de pureza e controle do processo.

A aplicação mais importante, que responde por cerca de 70% do total das peças produzidas, é na indústria automotiva. Em 1999, as peças produzidas por M/P para aplicações em veículos leves familiares americanos estavam em tomo de 15,9 kg, o que representa aproximadamente 1% do peso total do automóvel.

Diversos tipos de pós metálicos são fabricados comercialmente, com destaque para o pó de ferro, com uma produção somente nos EUA de aproximadamente 560.000 t/ano, que representa cerca de 74% do total produzido. (MORO & AURAS, 2007).

2.2 - Os pós metálicos

2.2.1 - Técnicas e processamentos de pós metálicos

A necessidade cada vez maior de pós metálicos com características especiais tais como pureza elevada e baixo nível de inclusões, estrutura nanocristalina (técnicas de solidificação rápida) e tamanho médio de partículas abaixo de 50 µm, vem propiciando a retomada das pesquisas para o desenvolvimento de novas tecnologias de produção desses pós e o aprimoramento das técnicas em uso, principalmente com relação à redução dos custos de fabricação destas matérias primas.

Os vários processos de obtenção de pós metálicos podem ser agrupados nas seguintes classes:

- Processo eletrolítico
- Métodos químicos e físico-químicos (redução)
- Atomização de metais líquidos
- Melt-spinning
- Processamento mecânico

Uma das maiores limitações da tecnologia convencional para a fabricação de novos materiais é a afinidade de ligações entre alguns elementos na formação de ligas. Quando se trata de materiais cujos elementos possuem pontos de fusão bastante diferentes, as limitações são mais acentuadas prejudicando o desenvolvimento de peças ou componentes mecânicos mais resistentes. Na M/P essa limitação praticamente não existe, sendo possível a elaboração de ligas, por exemplo, à base de metais refratários como o tungstênio e o molibdênio com prata e cobre.

2.2.1.1 – Métodos químicos e físico-químicos (Redução)

Dentre os métodos de obtenção de pós metálicos por meio de reações químicas, o mais comum é a redução de óxidos pela da utilização de agente redutor gasoso (hidrogênio, amônia dissociada, gás natural, etc.), ou sólido (carvão ou grafite).

Os pós de Ferro e Níquel são os materiais com maior produção em escala comercial por esta técnica. O método utilizado é a redução de concentrados de magnetita após mistura com coque e calcário. Uma outra alternativa para a produção do pó de ferro é a redução de carepa de laminação por hidrogênio. Os pós obtidos são grosseiros, com tamanho médio de partícula na faixa de 70 µm

No caso de metais refratários como o tungstênio e o molibdênio, obtidos por precipitação química dos seus óxidos e posterior redução por hidrogênio, o tamanho médio de partícula varia entre 1 a 10 µm

2.2.2 – Influência das características dos pós

Entre as características mais importantes dos pós metálicos estão a forma e o tamanho das partículas individuais. Para o projeto de uma peça sinterizada, a distribuição granulométrica das partículas é outra informação importante. Os vários métodos de obtenção de pó metálicos conduzem a diversas formas, tamanhos, distribuição e outras características dos pós, sendo imprescindível o domínio do processo de obtenção e caracterização dos pós para se chegar a uma peça final que atenda os quesitos de engenharia (SCHAERER, 2006).

Forma geométrica das partículas: as formas mais comuns são acicular, dendrítica, angular, fibrosa, granular, porosa, nodular, irregular ou esférica. A Figura 1 mostra os diversos formatos de partícula.

Quanto mais irregular for a partícula maior será a área superficial específica livre para interação entre as moléculas na sinterização formando uma peça mais compacta e com melhores propriedades mecânicas.

Quanto ao tamanho, o diâmetro médio das partículas influencia algumas características do produto final. Por exemplo, uma partícula maior permite maior compactação, enquanto uma menor permite uma superfície com menor rugosidade.

Figura 1. Ilustração das diversas formas de partículas a) Fibroso; b) Dendrítico; c) Poligonal; d) Flocos; e) esférica; f) irregular



2.3 – Etapas do Processo

2.3.1 – Compactação

Os materiais em pó são definidos como sendo conglomerados de partículas, podendo ser secos ou úmidos. A consolidação do pó constitui uma importante etapa na fabricação de produtos na metalurgia do pó, consistindo na transformação de pós em peças resistentes, utilizando pressão e calor. Parte dessa transformação consiste na compactação de uma massa para a produção do compactado verde, que poderá ser submetido ao processo de sinterização para a obtenção de uma estrutura mais coerente, se necessário (PALMEIRA et al, 2007).

O processo de compactação é, geralmente, dividido em dois estágios. O primeiro estágio é caracterizado pelo rearranjo das partículas e crescimento localizado dos pescoços, apresentando baixa densidade relativa ($\frac{1}{2} < 0$; 9). No segundo estágio, com alta densidade relativa ($\frac{1}{2}$, 0; 9), observa-se o fechamento dos canais interconectados, com a formação de poros isolados, acarretando maior coesão entre as partículas (NUNES, 2003).

Alguns autores consideram a fase em que o pó se encontra solto no interior da matriz, antes da aplicação de qualquer carregamento, como o estágio zero do processo de compactação. A Figura 2 mostra duas curvas obtidas por Heckel (1961) (a) e por Helle et al., (1985) (b), que relacionam a densidade com a pressão aplicada e os estágios I e II do processo de compactação.



Figura 2. Comportamento da densidade relativa X pressão aplicada: a) proposta por Heckel; b) Proposta por Helle.

A densidade média do compactado possui uma relação muito estreita entre a pressão de compactação aplicada e a altura final do compactado. Özkan e Briscoe (1996) mostraram que a densidade a verde é função do logaritmo da pressão de

compactação para pós confinados e que a curva de compactação apresenta duas regiões distintas e aproximadamente lineares.

Essa relação, pressão aplicada – altura final do compactado, se dá após o ponto da pressão de união, e pode ser descrita de acordo com a Equação 1:

a)
$$\rho(h) = A + B \ln(\sigma(h))$$

b) $\sigma(h) = Pa * exp\left(-C * \frac{h}{D}\right)$ Equação 1

Onde $\sigma(h)$ é a tensão média em função da altura do compactado, Pa é a pressão de compactação e $\rho(h)$ é a densidade média ao longo do eixo axial na direção da altura do compactado (SCHAERER, 2006).

Briscoe e Rough, (1998), em seus experimentos utilizando pó de ferro encontraram os seguintes valores para os parâmetros A = 1943,9 kg/m³ e B = 87,0 kg/m³

2.3.2 - Sinterização

Existem dois tipos básicos de sinterização: a sinterização por fase sólida e a sinterização por fase líquida. A força motora para a ocorrência de qualquer tipo de sinterização é a diminuição da energia livre superficial do conjunto de partículas.

Esta diminuição ocorre por meio do desaparecimento da interface material/poro, que é substituída pela interface material/material, quando a porosidade desaparece. Estes dois tipos básicos de sinterização são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que com o primeiro tipo é possível se obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto que o fechamento total da porosidade é mais facilmente obtido através da sinterização por fase líquida. (BRITO, MEDEIROS & LOURENÇO, 2007).

Durante a sinterização, a porosidade da estrutura é fechada. Para isto, material deve ser deslocado para preencher os espaços vazios. É justamente o modo como este material é deslocado que indica o tipo de sinterização. Deste ponto de vista, a cinética de sinterização difere grandemente quando existe ou não um líquido presente na estrutura. Por isso, o processo de sinterização é divido nos tipos básicos citados anteriormente.

Na sinterização de uma mistura de pós de ferro deve ocorrer a difusão dos elementos de liga, com objetivo de formar uma liga com maior homogeneidade No entanto, cada um destes elementos apresenta um diferente coeficiente de difusão. Normalmente, a taxa de difusão é baixa, portanto, a homogeneização da microestrutura é lenta, se comparada com outros fenômenos, como por exemplo, a formação dos pescoços durante a sinterização. A homogeneidade da sinterização depende da difusividade dos constituintes, da área de contato entre os elementos de liga e do tamanho das partículas de ferro.

Dentro destas classes básicas, existem muitas variações de cinética de sinterização, bem como suas relações e as relações entre estas e os fatores geométricos significantes (tamanho e forma de partículas). Devido a isto, quando se deseja determinar a cinética de sinterização de dado sistema, a rigor, deve-se examinar criteriosamente o caso específico, usando as teorias como subsídio, ao invés de se tentar enquadrar o processo dentro das teorias existentes, como é usualmente feito (BRITO, MEDEIROS & LOURENÇO, 2007).

2.3.2.1 – Temperatura de Sinterização

Normalmente a temperatura especificada de sinterização é da ordem de 2/3 a 3/4 da temperatura de fusão da liga considerada. No caso do Ferro, por exemplo, a temperatura de sinterização varia entre 1000°C e 1150°C. As temperaturas e tempos de sinterização usualmente empregadas em M/P estão indicados na Tabela 2. O tempo indicado é o de permanência da peça no patamar de temperatura de sinterização (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009)

Material	Temperatura (°C)	Tempo (Min)
Alumínio	595-625	10-30
Bronze	760-860	10-20
Cobre	840-900	12-45
Latão	840-900	10-45
Ferro / Ferro Grafita	1000-1150	8-45
Níquel	1000-1150	30-45
Aço Inox	1090-1290	30-60
Imãs Alnico	1215-1300	120-150
Metal Duro	1425-1480	20-30

Tabela 2. Temperatura e Tempos de Sinterização

2.3.2.2 - Sinterização por fase sólida

Na sinterização por fase sólida, material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. Existem diversas formas de transporte de material: por fluxo viscoso (caso dos vidros, materiais amorfos e também cristalinos, submetidos à pressão), por difusão atômica (os cristais) ou por transporte de vapor (materiais com alta pressão de vapor).

Em todos estes casos, material é transferido para a região de contato entre partículas vizinhas. Outras formas de transporte, até mais eficientes do que estas citadas, devem ser consideradas porque envolvem deslocamento de partículas inteiras, como deslizamento e rotação de partículas, e não deslocamento de átomos individuais.

Sejam quais forem os mecanismos atuantes, rigidez e densificação são conseguidas pelo aumento da área de contato entre as partículas e o melhor empacotamento de matéria. Outros mecanismos podem ser encontrados em sistemas particulares.

2.3.2.3 – Sinterização por fase líquida

A sinterização por fase líquida acontece devido à formação de líquido na estrutura. Este líquido pode ser causado pela fusão de um dos componentes do sistema ou pode ser o resultado de uma reação entre, pelo menos, dois dos componentes do sistema.

A ocorrência deste líquido tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e do aspecto final da estrutura sinterizada. A sinterização com fase líquida é um modo bastante atraente de consolidação de materiais dificilmente sinterizáveis por fase sólida e para a obtenção de materiais compósitos.

2.3.2.4 – Processo de difusão

A difusão é um fenômeno de transporte de matéria por meio de movimentação atômica. Para ocorrer a difusão de um átomo via lacuna, duas condições devem ser obedecidas: 1) existir um sítio adjacente vazio e, 2) o átomo possuir energia para quebrar as ligações atômicas, que o unem aos átomos vizinhos.

Na sinterização de uma mistura de pós de ferro deve ocorrer a difusão dos elementos com objetivo de formar uma liga com maior homogeneidade No entanto, cada um destes elementos apresenta um diferente coeficiente de difusão. Normalmente, a taxa de difusão é baixa, portanto, a homogeneização da microestrutura é lenta, se

comparada com outros fenômenos, como por exemplo, a formação dos pescoços durante a sinterização

A homogeneidade da sinterização depende da difusividade dos constituintes, da área de contato entre os elementos de liga e do tamanho das partículas de ferro.

Na sinterização em estado sólido a homogeneização é, normalmente, incompleta, enquanto na sinterização com a presença de fase líquida, promove maior homogeneidade. A situação mais favorável para homogeneização é obtida quando os elementos de liga fundem-se e molham as partículas de ferro.

A utilização de pós finos diminui a distância de inter-difusão (difusão interatômica) e aumenta o grau de homogeneização (SETTI).

2.4 – Ligas Ferro - Níquel

Caracterizadas por terem boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, as ligas Ferro-Níquel possuem uma vasta aplicação em componentes mecânicos. Pós pré-ligados Fe-4Ni-0,5Mo, com adições suplementares de níquel e cobre, foram pesquisados por Tsutsui (2008), para utilização em peças com elevada resistência mecânica, como engrenagens. O níquel é estabilizador da austenita, e no plano da metalurgia do pó, forma uma solução sólida substitucional com o ferro, devido à semelhança entre esses elementos, no que se refere ao raio atômico.

2.4.1 – Elemento de Liga - Níquel

O uso do níquel como elemento de liga, com formação de solução sólida substitucional com o ferro melhora a resistência mecânica e preserva a ductilidade. Como normalmente ligas de ferro-níquel são obtidas a partir de pós elementares é comum, em função do tipo de pó de níquel utilizado, que ocorram heterogeneidades e a permanência de áreas ricas em níquel. Isto não é totalmente prejudicial, podendo contribuir para o aumento da ductilidade e da tenacidade, pois das ligas sinterizadas a base de ferro, as ligas ferro-níquel, são as que apresentam os maiores valores de alongamento e de energia absorvida (SETTI).

De acordo com Neves (2005) a adição do pó de níquel aumenta a quantidade de austenita retida no sinterizado de pó de ferro, uma vez que este elemento, como o carbono, é estabilizante da γ' .

2.4.2 – Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Ni

Uma importante ferramenta na visualização das fases presentes e determinação das propriedades mecânicas em função das quantidades de fases presentes das ligas metálicas é o diagrama de equilíbrio. A figura 5 mostra o diagrama de equilíbrio do sistema Ferro-Níquel, baseado numa seleção de dados experimentais que demonstram várias transformações importantes. GALLAS (1992).

Figura 3. Diagrama de Equilíbrio do Sistema Ferro-Níquel. (Gallas, 1992 apud Swartzendruber, 1991.)



As fases em equilíbrios são:

- a) Fase Líquida (L);
- b) Fase (δ), CCC, Solução sólida em altas temperaturas;
- c) Fase (γ), CFC, Solução sólida;
- d) Fase (α), CCC, Solução sólida em baixas temperaturas;
- e) Composto Intermetálico FeNi3, abaixo de 517°C.

2.4.3 - Transformação Martensítica nas ligas Fe-Ni

Apesar da especificação do diagrama na Figura 3, as ligas Fe-Ni que são trabalhadas à temperatura ambiente experimentam uma forma metaestável ($\alpha_2 e \gamma$)'ou as duas, dependendo da composição, e não a mistura das duas fases em equilíbrio, α e FeNi₃, que seria o resultado da transformação eutetóide.

A obtensão do equilíbrio envolve altas taxas de difusão, contudo, para a temperatura de 600°C a taxa é $D=10^{-22}$ m² /s, caindo consideravelmente em temperaturas mais baixas. Consequentemente são necessários tempos muito longos para se estabelecer o equilíbrio GALLAS (1992).

Para Gallas (1992), ligas Fe-Ni compostas por até 27%p de Ni se resfriadas a partir de 577°C experimentam essa transformação martensítica. A fase α_2 é uma solução supersaturada tendo a mesma composição da fase γ da qual ela se formou. É importante ressaltar que a estrutura da fase α_2 é CCC e não Tetragonal como a Martensita do diagrama Fe-C, porém existe muita similaridade na microestrutura das duas martensitas devo ao modo que elas se transformam, vindas da fase γ .

Estudos foram realizados visando o entendimento e compreensão desta transformação, que até o momento não é bem compreendida. Foram observadas em estudos como Santos (2008) que investigava o volume e a forma da martensita em ligas Fe-Ni-Co. A Figura 4 mostra o aparecimento da fase martensítica com a variação de composição da liga.

Gates et al.(1999), usando um modelo teórico, estudaram uma liga Fe-20%Ni-0,8%C. Trata-se, neste caso, de martensita induzida por deformação conforme mostra a Figura 5.

Uma lamela de martensita cresce de um contorno de grão ao outro em cerca de 10 -7s, ou seja, a interface α_2/γ alcança velocidades perto da velocidade do som. A martensita se desenvolve independentemente da ativação térmica, apesar de algumas ligas Fe-Ni exibirem crescimento com características isotérmicas. A fração volumétrica da martensita aumenta pela transformação sistemática da austenita que fica entre as lamelas que já se transformaram.



Figura 5. Martensita induzida por tensões nas ligas Fe-Ni-C.



Capítulo 3 - Materiais e métodos

3.1 - Materiais de consumo

A fim de atingir os objetivos estabelecidos, os materiais utilizados neste trabalho foram pós de Ferro (99,8% puro com granulometria de 40 µm) e Níquel (99,2% puro com granulometria de 55 µm) fornecidos pela indústria IMASH (SP). Esses materiais serão caracterizados visando confirmar as informações fornecidas pelo fabricante.

3.2 - Equipamentos utilizados

Os equipamentos utilizados são listados nas seções subsequentes de acordo com as diferentes etapas do trabalho.

3.2.1 – Caracterização dos pós metálicos

- Equipamento para fluorescência de Raios X ZSX Mini II Rigaku
- Microscópio Eletrônico de Varrredura MEV
- Difratômetro modelo XPert Pro MPD Panalytical
- Equipamento para termoanálise- Shimadzu.

3.2.2 - Equipamentos para compactação e sinterização dos corpos de prova.

Para compactação do material foi utilizado um molde cilíndrico de 15 mm de diâmetro na cavidade de compactação, como mostra a Figura 6.

A compactação foi realizada em equipamento eletromecânico para ensaio de tração - Instron Modelo 4484.

A sinterização foi realizada em forno tipo Mufla sem proteção gasosa com temperatura máxima de 1400°C.



Figura 6. Molde cilíndrico para compactação de corpos de prova

3.2.3 - Preparação e caracterização microestrutural de amostras dos corpos de prova.

- Serra de fita
- Lixadeira rotativa
- Politriz
- Soprador térmico
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) equipado com dispositivo de análise por energia dispersiva de raios-X (EDS)
- Microscópio de força atômica (AFM)
- Difratômetro modelo XPert Pro MPD Panalytical

3.3 - Metodologia

A metodologia seguida neste trabalho consistiu em três etapas principais: estudo termodinâmico do sistema, sinterização da mistura de pós e caracterização microestrutural. Detalhe da sequência e dos procedimentos realizados em cada etapa estão ilustrados no fluxograma da Figura 7.

Figura 7. Fluxograma das etapas realizadas no trabalho.



3.3.1 - Etapa 1: Estudo Termodinâmico do Sistema Fe-Ni

Utilizando um programa computacional termodinâmico comercial, THERMOCALC (banco de dados TCFE6), foi levantado o diagrama de fase com base nos teores dos elementos Fe e Ni com o objetivo de identificar as possíveis fases presentes com o resfriamento a partir de uma dada temperatura.

3.3.2 - Etapa 2: Compactação e Sinterização

Pós de Ferro e Níquel puros foram misturados na proporção 70:30, utilizando para tanto um moinho de bolas de baixa energia. A amostra foi deixada no misturador durante 2 horas.

O corpo de prova foi compactado em matriz de aço carbono, à pressão de 300 kPa utilizando uma prensa eletromecânica universal de ensaios mecânicos, marca Instron.

Segundo a literatura, a temperatura de sinterização deve ser cerca de 70% da temperatura de fusão do elemento de mais baixo ponto de fusão. A temperatura de fusão do níquel é 1455 °C e a do ferro é 1538 °C, dessa forma a partir de 1020 °C possível realizar a sinterização. Por outro lado, seguindo a Tabela 2, as ligas à base de ferro são sinterizadas em temperaturas no intervalo de 1000 °C a 1150 °C. Dessa forma, a sinterização foi realizada a 1100 °C em forno sem atmosfera controlada por 1h.

3.3.3 - Etapa 3: Caracterização microestrutural

3.2.2.1 – Análise dos Pós

Amostras dos pós puros foram submetidas à análise por composição química através da técnica de fluorescência de Raio-X. Os pós foram analisados por microscopia, no microscópio eletrônico de varredura (MEV) com o objetivo de verificar o formato das partículas de pó.

3.2.2.2 – Análise Térmica

Análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma atmosfera controlada. No caso da termogravimetria, a propriedade medida é a massa em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada.

Entre os objetivos das análises térmicas encontra-se o estudo de diagramas de fase e transformações. Neste campo, destaca-se a análise térmica diferencial (DTA), que é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura. O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico (concavidade de picos voltadas para baixo e para cima, respectivamente), reversíveis ou irreversíveis, entre outros. Este tipo de informação torna este método particularmente importante na determinação de diagramas de fase.

Uma amostra da mistura dos pós Fe-Ni submetida à termoanálise por gravimetria (TGA) e por análise térmica diferencial (DTA). A amostra foi exposta em forno até a temperatura de 1100°C, com uma razão de aquecimento de 10°/min, empregando como gás no interior do forno o ar atmosférico, com uma vazão de 40 mL/min. O material de referência empregado para obter a curva de DTA foi alumina em pó.

3.2.2.3 - Preparação das amostras

Uma amostra do corpo de prova sinterizado foi cortada para a preparação metalográfica utilizando uma serra de fita com fluido de corte para refrigeração.

A amostra foi lixada utilizando as granulometrias: 100, 220, 320, 400, 600 e 1200. Após o lixamento as amostras foram polidas com pastas de diamante sintético de 3 μ m e 1 μ m.

3.3.2.4 – Caracterização Microestrutural da Liga Sinterizada

O corpo de prova da liga sinterizada foi submetido à caracterização através de exames metalográficos, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), energia dispersiva de raios-X (EDS) e difração de raio-X.

3.3.2.5 – Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica que permite obter imagens reais, em três dimensões, da topografia das superfícies, com uma resolução espacial que se aproxima das dimensões atômicas. O microscópio de força atômica permite a caracterização das propriedades interfaciais dos materiais, possibilitando a observação direta da arquitetura da superfície. É efetuada a varredura da superfície da amostra utilizando uma sonda sensível à força que consiste numa ponta de dimensões atômicas integrada num braço em movimento.

A medida que a ponta se aproxima da superfície, os átomos da ponta interagem com os átomos e as moléculas da superfície do material, causando a deflexão do braço de AFM. Esta deflexão do braço de AFM é medida através da mudança de direção (angular) de um feixe laser emitido por um diodo de estado sólido e refletido pelo braço de AFM, sendo o feixe laser refletido captado por um fotodetector de fendas. A sonda de AFM segue os contornos da superfície. Durante o deslocamento da ponta pela superfície o computador analisa, em cada posição na superfície, a força de interação entre a ponta de AFM e a amostra e traça o diagrama das alturas, construindo a topografia da amostra.

Neste trabalho, a técnica foi empregada com o objetivo de distinguir diferentes as fases na microestrutura da liga após a sinterização, tomando como base as diferenças nas propriedades mecânicas. Realizou-se a técnica no modo não-contato.

3.3.2.6 - Espectroscopia dispersiva de raios-X

O EDS é uma técnica que faz a determinação semi-quantitativa da composição química do material, através da incidência de um feixe de elétrons na superfície da amostra. Esta incidência desloca os elétrons das camadas eletrônicas externas, provocando a emissão de raios X característicos que são quantificadas por um detector. Como cada elemento possui um deslocamento eletrônico de elétrons característico (quantizados), pode-se utilizar esta característica para determinar qualitativamente a composição do material. Esta técnica permite que seja estimada a maioria dos elementos metálicos, contudo, há limitações na quantificação de elementos como o C, N e O. Outra limitação da técnica é que o diâmetro do feixe normalmente utilizado entre 4 e 5 µm impede uma análise mais precisa de precipitados com diâmetros menores, devido ao feixe incidir também sobre a matriz. Apesar destas limitações o EDS é uma importante ferramenta na caracterização de estruturas e foi utilizado em diferentes regiões da microestrutura obtida na sinterização.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

4.1 - Caracterização Microestrutural

Neste capítulo, tem-se a avaliação dos aspectos referentes à transformações das fases FeNi-CCC e FeNi-CFC e precipitação do composto intermetálico FeNi₃.

4.1.1 – Análise do Diagrama de Equilíbrio

O diagrama de equilíbrio obtido no programa computacional termodinâmico mostra, para uma liga composta de Fe (70%p) e Ni (30%p), uma microestrutura CFC em sua totalidade à temperaturas acima de 600°C havendo uma transformação de fases em outras duas fases em temperaturas abaixo desse valor, composta por uma fase Cúbica de corpo centrado (CCC) e outra Cúbica de Face Centrada (CFC) conforme figura 11.

É importante ressaltar que esta configuração experimental foi obtida através de processamentos tradicionais de obtenção de ligas, o que trás ainda mais importância para verificação e comprovação através da metalurgia do pó, que por sua característica básica não leva os componentes à temperatura de fusão.



Figura 8. Diagrama obtido através do THERMOCALC de uma liga binária Fe-Ni.

4.1.2 – Análise dos Pós

A Figura 9 apresenta a micrografia do pó de Fe puro obtida no MEV. É possível observar que as partículas apresentam formas irregulares, que vão desde formas circulares definidas, a formas que se assemelham à dendrítica. Com respeito ao tamanho, também não é possível definir com precisão, uma vez que há partículas com tamanhos bem menores que 20 µm, por exemplo, e partículas maiores que 50 µm. Adicionalmente, a diversidade de formatos observados dificulta a medição das partículas com o auxílio apenas das imagens, a fim de obter uma estimativa do tamanho médio.

É importante ressaltar que um formato irregular, que atue de maneira a aumentar a área superficial interna da massa, é desejável para a sinterização, aliado também ao menor tamanho partícula possível.

Figura 9. Micrografias das partículas de pó de Fe puro obtidas pelo MEV. Magnitude 500X, 1000X e 2000X.





A Figura 10 apresenta a micrografia das partículas de Ni puro obtidas pelo MEV. Observa-se que as partículas apresentam um formato bastante irregular, em alguns locais, bastante indefinido, com a aparência de um aglomerado de partículas menores sobre uma partícula maior. Com relação ao tamanho, assim como nas partículas de Fe, não foi possível obter uma estimativa do tamanho médio com auxílio das imagens. Contudo, é possível notar que as partículas possuem um tamanho bem menor que as partículas de Fe, apenas com aumentos cada vez maiores é possível observar com mais detalhes a distribuição das partículas (Figura 11).

Figura 10. Micrografias das partículas de pó de Ni puro obtidas pelo MEV. Magnitude 500X, 1000X e 2000X.



Figura 11. Micrografia das partículas de Ni puro obtidas no MEV com aumentos maiores.



Na Tabela 3 e na Tabela 4 tem-se a composição química dos pós obtidas através da técnica de fluorescência de raio-X. Verifica-se que houve uma divergência entre o que foi informado pelo fabricante e o que foi obtido pela análise, em que o Fe teria um teor de pureza de 98% e o Ni de 99%, mas na verdade, de acordo com a análise, corresponde a

99,5% e 99,1%, respectivamente. Observa-se que a impureza com teor mais elevado no Fe é o elemento silício (0,26%), seguido pelo manganês. No caso do Ni, o Fe é a impureza com teor mais elevado (0,5%), seguido Si, Cr e Co, sendo estes, com teores relativamente semelhantes.

Elemento	% em massa
Fe	99,479
Si	0,2558
Mn	0,1696
Cr	0,0580
Са	0,0378
Total	100,00

Tabela 3. Composição química do pó de Fe obtida por FRX.

Tabela 4. Composição química do pó de Ni obtida por FRX.

Elemento	% em massa
Ni	99,106
Fe	0,4081
Si	0,1828
Cr	0,1618
Со	0,1410
Total	100,00

4.1.3 – Termoanálises

A partir do gráfico da Figura 12 é possível observar que houve um aumento da massa da amostra com o aumento da temperatura na faixa entre 450 °C e 900 °C. Devido ao elevado teor de ferro na mistura associado à sua exposição ao ar atmosférico, uma vez que o ensaio não foi realizado em atmosfera controlada, conclui-se que houve a formação de óxido, o que explica o ganho de massa observado. Este resultado também se confirma na curva derivada, curva de DrTGA (em azul).

Observa-se ainda no gráfico da Figura 12 a curva de DTA, que apresenta vários picos e vales que indicam a ocorrência de eventos associados à mudança de temperatura. Os picos com concavidade voltada para baixo indicam a ocorrência de uma reação exotérmica, do contrário, a reação é endotérmica. Assim, os picos, cujas

temperaturas estão mostradas no gráfico, indicam a ocorrência de uma reação exotérmica, reforçando o indicativo da oxidação da mistura. Por outro lado, o pico na temperatura de 930°C, representa um evento endotérmico, situando-se na região onde não há mais uma alteração significativa na massa da amostra, indicando assim, que esta ocorrência deve estar relacionada a outro evento, como por exemplo, uma mudança de fase.

Uma vez que as ligas foram misturadas em condições de baixa energia, com o objetivo apenas de homogeneizar a amostra, deve-se levar em consideração as mudanças de fase dos pós puros, pois na condição de baixa energia não há interação efetiva entre as partículas de pó. No diagrama de fase da liga Fe-Ni (Figura 8), observase que para o ferro puro há uma mudança de fase na temperatura de 912 °C, na qual há a transformação alotrópica do Fe-α CCC para o Fe-γ CFC. Já para o níquel, nenhuma mudança é observada até a sua temperatura de fusão (1455 °C). Assim, pode-se associar o evento endotérmico associado ao último pico como a transformação alotrópica do ferro.





4.1.3 – Caracterização Microestrutural da liga sinterizada

A Figura 13 apresenta a amostra após a compactação. É possível observar que não há defeitos na superfície externa da amostra, como trincas ou rachaduras, mostrando que foi possível realizar uma compactação, e remoção do compactado da matriz, livre de defeitos.



Figura 13. Aspecto do corpo de prova após a compactação.

A Figura 14 apresenta a micrografia obtida no MEV após a sinterização. É possível distinguir regiões em relevo aglomeradas sobre a matriz. Para tentar identificar estas regiões, foi feita a medida de composição química pontual em cada região. A região sobre a qual se apresentam os aglomerados foi chamada de região 1 e os aglomerados de região 2.

Figura 14. Micrografia da liga obtida no MEV após a sinterização. Magnitude 500X.



A Figura 15 apresenta a micrografia obtida no MEV indicando as regiões onde foram feitas as medidas de composição por EDX. Na Figura 16 encontram-se os picos

identificando os elementos presentes nas regiões. A Tabela 5 apresenta a quantificação dessas medidas. Segundo essa quantificação, a região 1 possui uma composição de Fe e Ni parcialmente balanceada, com os teores de cada elemento próximos de 50%, sendo o teor de Fe um pouco maior. Por outro lado, a região 2, região em relevo, apresenta uma composição majoritária de Fe, com um teor de Ni aproximadamente 2%. Como o teor de Fe na mistura é bem maior que o que Ni, era de se esperar que houvesse regiões onde o Ni não conseguisse se misturar.







Tabela 5. Quantificação da composição química identificada pelo EDX pontual indicado na Figura 15.

Elemento	Fe (%p)	Ni (%p)
Região 1	53,94	46,06
Região 2	98,03	1,97

Para verificar o resultado da composição química pontual, foi realizada uma análise química em forma de perfil de linha na região mostrada na Figura 17. O resultado pode ser visto na Figura 18, onde na matriz a composição de é semelhante à composição da liga, com o teor de Fe variando de 80 a 70% e o de Ni entre 20 e 30%. Por outro lado, na região de relevo, o teor de Fe aumenta para valores próximos de 100%, confirmando o que foi obtido anteriormente.

Figura 17. Micrografia obtida no MEV indicando a região onde foi medida a composição química traçando um perfil de linha (seta amarela).





Figura 18. Resultado do perfil de linha de composição química obtido por EDX.

A Figura 19 apresenta as imagens obtidas no AFM. A mudança de propriedade que caracteriza distinção entre fases é verificada observando a topografia da imagem (coluna à esquerda). Adicionalmente, nas imagens de fricção (coluna da direita), observam-se regiões claras e escuras, devido à diferença de atrito causada quando o material é heterogêneo (as cores clara e escura da imagem diferenciam rugosidade).

Nestas imagens, observa-se o aparecimento em destaque de uma faixa larga, de 10 µm de altura e cerca de 1 µm de largura em direção perpendicular ao lixamento, de coloração distinta do restante da amostra. Em geral, este fato é um indicativo de heterogeneidade de propriedade mecânica, que pode ser verificado ao medir a rugosidade da região.

Figura 19. Imagem da amostra sinterizada a 1100°C obtida no AFM. Área: 10µm x 10µm.



A Figura 20 apresenta o resultado da difração de raio-X (tubo de Co λ =1,78897 Å) da liga sinterizada, no qual os picos de difração estão identificados pela posição segundo o ângulo de Bragg (20). Este parâmetro foi comparado com os picos de difração das possíveis fases presentes, de acordo com o digrama de equilíbrio para esta liga (Figura 8). Segundo o diagrama essas fases seriam: uma fase FeNi com estrutura CFC, uma fase Fe com estrutura CCC e com composição do elemento Ni variando entre 7-10% em massa, e um composto intermetálico FeNi3 com estrutura CFC. Conforme discutido anteriormente, ainda é possível a formação da fase martensítica FeNi com estrutura CCC e com a composição global da liga.

Os parâmetros destas fases estão resumidos na Tabela 6. Observa-se que os picos da fase FeNi (CFC) e FeNi₃ (CFC) são idênticos, impossibilitando assim, a distinção entre estas fases, mas com o auxílio do diagrama de fase, possivelmente conclui-se que corresponde à fase FeNi₃. Adicionalmente, observa-se que também há uma sequência de picos compatível tanto com a fase Fe puro com a fase FeNi (CCC). Contudo, com auxílio da composição química é possível sugerir entre uma delas. Conforme a análise por EDX, foi verificada a presença de uma região onde não houve difusão do níquel, na qual a composição do Fe se aproximava de 100%. Por outro, conforme observado no resultado de EDX (Tabela 5), não foi encontrada uma composição de liga com o percentual de Ni entre 7-10%, indicando que estes picos podem ser referentes tanto à fase Fe- α como à fase FeNi na estrutura martensitica (FeNi – CCC) com a composição da liga. De acordo com o comparativo da Tabela 7, estes picos aproximam-se mais da fase FeNi, deve-se considerar também a possível presença desta fase (que neste caso, seria martensítica), uma vez que a presença da fase Fe- α já era um resultado esperado e foi confirmado com a análise de composição química.





Tabela 6. Picos de difração das possíveis fases de acordo com o diagrama de equilíbrio para o sistema Fe-Ni (radiação de Co, λ = . 1,78897 Å)

	20				
FeNi (CFC)	50,940	59,595	89,549	113,433	
FeNi ₃	50,940	59,595	89,549	111,366	
FeNi (CCC)	52,293	77,100	99,504	-	
Fe	52,849	77,440	99,728	124,650	

Tabela 7. Comparativo	entre c	os picos	de	difração	obtidos	com	0 6	esperado	para	cada	fase.
(Tubo de Co, λ= 1,78897 Å).	•										

	Pico	Pico	Diferença entre
Fase	Observado	Esperado	os picos
	(20)	(2 θ)	(20)
	50,996	50,940	0,056
FeNi	59,543	59,595	0,052
03-1017	89,404	89,549	0,145
	111,423	113,433	2,010
	50,996	50,940	0,056
FeNi₃	59,543	59,595	0,052
(CFC) 23-0297	89,404	89,549	0,145
	111,423	111,366	0,057
FeNi	52,262	52,293	0,031
(CCC)	76,946	77,100	0,154
(65-7753)	99,491	99,504	0,013
Fe	52,262	52,849	0,587
(CCC)	76,946	77,440	0,494
01-1267	99,491	99,728	0,237

Capítulo 6 - Conclusões

As conclusões sobre o estudo das transformações de fases resultantes da sinterização de uma liga Fe-30%Ni fabricada por metalurgia do pó são apresentadas a seguir.

- As partículas de pó apresentaram formatos distintos para cada material. O pó de Fe apresentou partículas tanto com formatos circulares quanto formatos semelhantes ao dendrítico. As partículas de Ni apresentaram formatos bastante irregulares, com formas complexas dificultando a sua definição.
- Com respeito ao tamanho, não foi possível determinar um tamanho médio com base apenas na medição através da imagem. No caso do pó de Fe, as partículas variam de tamanhos dede menores que 20 µm até bem maiores que isto. Já as partículas de Ni apresentam granulometria mais fina, sendo melhor observadas apenas em aumentos bastante elevados. A distribuição bastante irregular destas partículas dificultou a estimativa de uma faixa para as suas dimensões.
- Foi verificada a presença de silício, manganês, cálcio, cromo e cobalto como impurezas presentes nos pós. O silício é a impureza de maior teor no pó de Fe (0,3%p). Já o ferro é a impureza de maior teor no pó de Ni (0,4%p).
- A análise termogravimétrica mostrou um ganho de massa pela mistura submetida ao aumento de temperatura indicando a ocorrência de oxidação.
- A análise térmica acusou a ocorrência de eventos exotérmicos que foram associados à oxidação. Esta análise também mostrou a ocorrência de um evento endotérmico, que foi associado a transformação alotrópica do Fe-α para Fe-γ.
- Foi possível realizar a compactação, e consequentemente a desmoldagem, livre de defeitos.
- O estudo termodinâmico mostrou que na temperatura de sinterização há a presença de uma fase FeNi com estrutura CFC, que com o resfriamento há uma transformação de fases em uma fase Fe cúbica de corpo centrado (CCC), com baixo teor de Ni, e outra fase FeNi3 cúbica de face centrada (CFC).
- As análises químicas por EDX permitiram diferenciar duas regiões: uma com elevado teor de Fe (98%) e regiões com a composição próxima a da liga (70%Fe-30%Ni).
- A análise por AFM indicou a presença de fases distintas, a partir de um perfil de rugosidade medido. Foi observada ainda a presença de um perfil diferenciado nas imagens, que indica a presença de uma fase com propriedades mecânicas bastante distinta das demais.

- O resultado de difração apresentou picos da fase FeNi (CFC) e FeNi₃ (CFC).
 Como eles são idênticos, impossibilitando assim, a distinção entre estas fases.
- No resultado de difração, observou-se que também há uma sequência de picos compatível tanto com a fase Fe puro como com a fase FeNi (CCC). Como estes picos aproximam-se mais da fase FeNi, deve-se considerar também a possível presença desta fase (que neste caso, seria martensítica), uma vez que a presença da fase Fe-α já era um resultado esperado e foi confirmada com a análise de composição química.

Capítulo 7 – Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar ensaio de sedigrafia para determinar o tamanho das partículas de pó.
- Realizar ensaio de BET para determinar a área superficial ativa das partículas de pó.
- Identificação e quantificação das fases formadas através da técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD).
- Realizar ensaios para avaliar as propriedades de resistência mecânica das fases nas diferentes regiões, como microdureza.
- Realizar a mistura dos pós em moinho de alta energia com o objetivo de favorecer a difusão do Ni no Fe.
- Realizar a sinterização em atmosfera controlada com o objetivo de evitar a ocorrência de oxidação.

Capítulo 8 - Referências bibliográficas

- 1. ASM Handbook Vol 3 Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, 1990.
- 2. BRISCOE, Brain J. e ÖZKAN, Necati, 1997. Compaction behavior of agglomerated iron powders. Powder Technology, vol. 90, pp. 195–203.
- BRITO, F. Iran Gomes de; MEDEIROS, Catarine F.; LOURENÇO, Jorge Magner. Um estudo teórico sobre a Sinterização na Metalurgia do Pó. Holos, Rio Grande do Norte, v. 3, n., p.01-08, 01 mar. 2007.
- GALLAS, Márcia Russman. Efeito das Altas Pressões, Temperatura e Bombardeamento lônico em Ligas INVAR FeNi. 1992. 137 f. Tese (Doutor) - Departamento de Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1992. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/29706/000055679.pdf?sequence=1>. Acesso em: 12 mar. 2012.
- 5. GATES, J. D., KELLY, P.M., ZHANG, M. –X.. A model of stress induced martensitic in Fe-Ni-C alloy. Materials Science and Engineering A273–275 (1999) 251–256.
- GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ. A Metalurgia do Pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental. 1ª edição São Paulo: Metallum Eventos Técnicos, 2009. 320 p.
- 7. HECKEL, R. W., 1961. An analysis of powder compaction phenomena. Transsactions of the Metallurgical Society of AIME, vol. 221, Outubro, pp. 1001–1008.
- 8. HELLE, A. S., EASTERLING, K. E. e ASHBY, M. F., 1985. Hot–isostatic pressing diagrams: new developments. Acta Matallurgica, vol. 33, n. 12,pp. 2163–2174.
- JESUS FILHO, Edson Souza de. Processamento, Usinagem e Desgate de Ligas Sinterizadas para aplicações automotivas. 2006. 162 f. Tese (Doutor) - Curso de Doutorado em Ciências, Departamento de Tecnologia Nuclear e Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN, São Paulo, 2006.
- 10. KAWATA, H. & Fujitsuka, H. Development of Co- and Pb-free Exhaust Valve Seat Insert Material. Hitachi Powdered Metals Technical Report, vol.2, 2003. p.18-24.
- 11. KAKESHITA, T. et al. Time-dependent Nature of displacive transformation in Fe-Ni and Fe-Ni-Mn Alloys under magnetic field and hidrostatic pressure. Materials Science And Engineering, Osaka-jpn, v. 312, n., p.219-226, 25 abr. 2000.
- 12. KOZELKOVA, I. et al. Kinects of Austenite to Martensite transformations in Iron-Nickel-Carbone Alloys during their coling or tensile testing. Journal de Physique Iv, Paris, v. 5, p.

323-328, 01 dez. 2005.NILSSON, J.-O.; Super duplex stainless steels. Materials Science and Technology. v. p. 685-700, out. 1992.

- 13. MARIOTTO, Sabrina de Fátima Ferreira. Fabricação e Caracterização Microestrutural de Sólidos Celulares de Aço Inoxidável 316L Austenítico por meio do Processo de Metalurgia do Pó para aplicações Biomédicas. 2009. 86 f. Tese (Doutor) - Curso de Doutorado em Engenharia Biomédica, Departamento de Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José Dos Campos, 2009.
- MORO, Norberto; AURAS, André Paegle. Processos de Fabricação: Metalurgia do Pó e o futuro da Indústria. Revista Tecnológica do Instituto Federal de Santa Catarina, Florianópolis,p.01-28, 01 set. 2007.
- 15. NEVES, Maurício Davi Martins. SINTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE PÓS DE LIGAS DE FERRO PARA APLICAÇÕES AUTOMOTIVAS. Tese de doutorado. – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.
- 16. NUNES, Raul Almeida. Metalurgia do Pó. In: NUNES, Raul Almeida. Conformação de Materiais. 1ª edição Rio de Janeiro-RJ: Det, 2003. Cap. 3, p. 60-70.
- 17. ÖZKAN, Necati; BRISCOE, Brian J. Characterization ofdie–pressed green compacts. Journal of the European Ceramic Society, vol. 17, pp. 697–711, 1996.
- 18. RAMAKRISHNAN, P. History of Powder Metallurgy. Indian Journal Of History Of Sciences, Bombay, v. 18, n. 1, p.109-114, 19 jan. 1980.
- ASPECTOS CRISTALOGRÁFICOS DA 19. SANTOS, Cláudia Nazaré Dos. TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA DE UMA LIGA Fe-27%Ni. 2008. 120 f. Tese Disponível (Doutor) Ime. Rio de Janeiro, 2008. em: <http://www.ime.eb.br/arquivos/teses/se4/cm/Claudia_Nazare_dos_Santos.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2012.
- 20. SCHAERER, Magna Maria Monteiro. ANÁLISE NUMÉRICA DO COMPORTAMENTO DE DENSIFICAÇÃO DE PÓS METÁLICOS RESULTANTE DO PROCESSO DE COMPACTAÇÃO UNIAXIAL. 2006. 89 f. Tese (Doutor) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- 21. SETTI, D., ZARA, A.J. Estudo das propriedades mecânicas das ligas Fe-2Ni-P em relação às ligas Fe-2Ni-C produzidas por sinterização. 17° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, 2006.
- 22. TSUTSUI, Tadayuki. Technical Trends in the development of structural Materials and Outlook for the Future. Disponível em: <www.hitachi-pm.co.jp/tec/tec2008_e_03.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2012.