

**Universidade do Vale do Paraíba**  
**Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento**

**RODRIGO FERNANDES SANTOS**

**GELCASTING DE COMPÓSITO COM MATRIZ METÁLICA**  
**REFORÇADA POR DISPERSÃO DE ÓXIDOS (SISTEMA AÇO**  
**INOXIDÁVEL 316 L / ALUMINA)**

**São José dos Campos, SP**

**2006**

RODRIGO FERNANDES SANTOS

GELCASTING DE COMPÓSITO COM MATRIZ METÁLICA  
REFORÇADA POR DISPERSÃO DE ÓXIDOS (SISTEMA AÇO  
INOXIDÁVEL 316 L / ALUMINA)

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Vale do Paraíba, como complementação dos créditos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega.

São José dos Campos, SP

2006

S238g

Santos, Rodrigo Fernandes

Gelcasting de Compósito com Matriz Metálica Reforçado por Dispersão de Óxidos (Sistema Aço Inoxidável 316 L / Alumina)./ Rodrigo Fernandes Santos. São José dos Campos: Univap, 2006.

89f: il.; 30cm.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento – Universidade do Vale do Paraíba, 2006.

1. Metalurgia 2. Materiais compósitos 3. Moagem de alta energia 4. Metalurgia do pó  
I. Ortega, Fernando dos Santos, Orientador II. Título

CDU: 669

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, por processos fotocopiadores ou transmissão eletrônica.

  
Assinatura

data

30/Ago/2006

**“GELCASTING DE COMPÓSITO COM MATRIZ METÁLICA REFORÇADO POR  
DISPERSÃO DE ÓXIDOS (SISTEMA AÇO INOXIDÁVEL 316L/ ALUMINA)”**

Rodrigo Fernandes Santos

Banca Examinadora:

Prof. Dr. VERA LÚCIA ARANTES (UNIVAP) Vera Lúcia Arantes

Prof. Dr. FERNANDO DOS SANTOS ORTEGA (UNIVAP) F. J. Ortega

Profª. Dra. KÁTIA REGINA CARDOSO (UNIVAP) Katia Regina Cardoso

## **Dedicatória**

*Dedico este trabalho a minha Mãe.  
Sem seu apoio incondicional desde  
o princípio não tenho certeza se  
teria tido a coragem de iniciar esta  
jornada ou se teria condições de  
concluí-la.*

*Dedico ainda a minha Esposa, Lumi. Seu  
apoio próximo à conclusão de tudo isto foi  
fundamental e nunca poderei agradecer o  
suficiente.*

## **Agradecimentos**

*Agradeço todo o esforço de cada um dos professores que trilharam este caminho comigo, especialmente ao Fernando e Kátia, me inspirando e orientando ao longo de todo este tempo em suas especialidades.*

*Agradeço a Metalpó Ind. E Com. Ltda. pela doação do material utilizado como matriz nesta pesquisa, e em especial à Dr<sup>a</sup>. Maria Nazareth Perdigão pela sua cooperação em momentos de dúvida.*

*A CAPES pelo apoio financeiro em grande parte da pesquisa através de seus instrumentos de fomento a pesquisa.*

*Ao Dr. Janney cuja ajuda chegou no momento certo. Seu trabalho anterior e apoio foram muito importantes nesta pesquisa. Estarei sempre em dívida pelo seu tempo e cooperação.*

***"Inventing is a combination of brains and materials. The more brains you use, the less material you need."***

Charles F. Kettering

(American engineer, inventor of the electric starter, 1876-1958)

# GELCASTING DE COMPÓSITO COM MATRIZ METÁLICA REFORÇADA POR DISPERSÃO DE ÓXIDOS (SISTEMA AÇO INOXIDÁVEL 316 L / ALUMINA)

## Resumo

Este estudo está relacionado à compactação de pó metálico através de uma rota raramente explorada na metalurgia do pó, a fim de formar peças de geometrias complexas e próximas da geometria final. Amostras cilíndricas produzidas com o pó de aço inoxidável como recebido apresentaram tendência a formar alguma espuma, afetando seu acabamento superficial. O comportamento mecânico dos compactos a verde também foi afetado pela espuma formada na solução. Utilizando a moagem de alta energia, o pó metálico foi moído e reforçado por óxido de alumínio, incorporado em concentrações de 5% e 10% em massa, em relação ao material da matriz. Nenhum dos pós moídos apresentou formação de espuma, levando à hipótese de que agentes orgânicos presentes nos pós metálicos comercialmente disponíveis evaporaram, ou foram incorporados à matriz metálica, durante o processo. A incorporação de alumina ao pó levou a formação de uma liga ODS (*Oxide Dispersed Strengthened*). Compostos orgânicos foram retirados do pó como fornecido por tratamento térmico a 500°C. Amostras foram produzidas com este material calcinado. Apesar de nenhuma diferença na densidade a verde ter sido observada, estas amostras apresentaram melhores acabamento superficial e comportamento mecânico, como resultado da adesão melhorada entre as cadeias poliméricas e a superfície das partículas. Estes bons resultados se repetiram nas amostras produzidas por moagem de alta energia. Algumas amostras adicionais foram produzidas com geometrias complexas ainda utilizando o pó calcinado, apresentado boa reprodutibilidade da geometria e detalhes da superfície. Os resultados preliminares indicam que o processo gelcasting é capaz de proporcionar peças de pó metálico em geometrias complexas e forma próxima à definitiva mediante alguns cuidados.

Palavras chave: *gelcasting*; metalurgia do pó; moagem de alta energia; conformação fluida.

# GELCASTING OF METALLIC MATRIX COMPOSITE REINFORCED BY OXIDE DISPERSION (316L STAINLESS STEEL/ ALUMINA SYSTEM)

## **Abstract**

This study concerns the compaction of metallic powder through gelcasting, a scarcely explored route in powder metallurgy, to form complex geometry and near net shape parts. Cylindrical samples produced with as-supplied stainless steel powder displayed a trend to form some foam, affecting the surface finishing. The mechanical behavior of green compacts was also affected by the foam formed in the solution. Using mechanical alloying, the metallic powder was grinded and also aluminum oxide reinforcement was incorporated, in concentrations of 5wt.% and 10wt.%. None of the milled powders displayed foam formation, leading to the hypothesis that organic agents present in the commercially available metallic powder evaporated, or were incorporated to the metal matrix, during the process. The incorporation of alumina to the powder led to the formation of an ODS (oxide dispersed strengthened) alloy. Organic compounds in the as-supplied powder were removed by thermal treatment at 500°C. Samples were produced using this calcined powder. Although no difference in green density was observed, these samples displayed better surface finishing and mechanical characteristics, as a result of improved adhesion between the polymer network and particles' surface. These good results were also observed with the powder produced through mechanical alloying. Several additional parts with complex geometrical aspects were also produced with the calcined powder, displaying a good reproducibility of the geometry and surface details. The results, at this moment, indicate that the gelcasting process is able to produce near net shape complex parts of metallic powder, provided certain cares are taken.

Keywords: gelcasting; powder metallurgy; mechanical alloying; fluid forming.

## **SUMÁRIO**

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1	COMPÓSITOS.....	14
2.1.1	INTRODUÇÃO.....	14
2.1.1.1	Previsão das Propriedades.....	18
2.1.1.2	Controle de Qualidade da Microestrutura.....	19
2.1.1.3	Estabilidade Ambiental.....	19
2.1.2	ROTAS PARA A PRODUÇÃO DE MMCs.....	20
2.1.3	COMPÓSITOS REFORÇADOS POR PARTÍCULAS.....	22
2.1.4	INTERFACES.....	26
2.2	MOAGEM DE ALTA ENERGIA (MECHANICAL ALLOYING).....	28
2.2.1	HISTÓRICO.....	28
2.2.2	NOMENCLATURA.....	29
2.2.3	PRINCÍPIOS.....	29
2.2.4	PROCESSAMENTO DE SISTEMAS DÚTIL-FRÁGIL.....	32
2.2.5	VARIÁVEIS DE PROCESSO.....	33
2.2.6	AVANÇOS RECENTES.....	36
2.3	GELCASTING.....	38
2.3.1	HISTÓRICO DO PROCESSAMENTO POR GELCASTING.....	38
2.3.2	PRINCÍPIOS.....	39
2.3.3	MAXIMIZAÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS.....	39
2.3.4	PROCESSO.....	41
2.3.5	VANTAGENS / DIFICULDADES.....	44
2.3.6	GELCASTING DE PÓ METÁLICO.....	45
2.4	TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	46
2.4.1	PRÉ-QUEIMA.....	46
2.4.2	SINTERIZAÇÃO.....	47
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	49
3.1	MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	50
3.1.1	EQUIPAMENTO.....	50
3.1.2	REAGENTES E COMPONENTES.....	51
3.1.3	PROCESSO.....	52
3.2	GELCASTING.....	55
3.2.1	EQUIPAMENTO.....	55
3.2.2	REAGENTES E COMPONENTES.....	55
3.2.3	PROCESSO.....	57
3.3	TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	59
3.3.1	PRÉ QUEIMA.....	59
3.3.2	SINTERIZAÇÃO.....	60

3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	61
3.4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS AMOSTRAS .....	61
3.4.2	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS AMOSTRAS .....	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	62
4.1	SELEÇÃO DOS PARÂMETROS DE MOAGEM.....	62
4.2	FORMAÇÃO DE ESPUMA.....	64
4.3	PROCESSO DE DEGASEIFICAÇÃO .....	66
4.4	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS AMOSTRAS.....	69
4.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	75
4.6	DETERMINAÇÃO DE NOVA ROTA .....	77
5	CONCLUSÕES .....	79
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	81
	REFERÊNCIAS.....	82
	ANEXO A PROJETO DO JARRO DE MOAGEM.. .....	85
	ANEXO B ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DO AÇO 316L .....	87
	ANEXO C CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS DA ALUMINA.....	89

# 1 Introdução

Este trabalho foi desenvolvido de forma a apresentar três etapas distintas, sendo elas: moagem de alta energia, gelcasting e tratamentos térmicos.

A utilização da moagem de alta energia abre possibilidades no projeto específico das propriedades de um material a ser produzido desta forma. A primeira etapa deste trabalho aborda o reforço de uma matriz metálica pela dispersão de óxidos através deste processo.

Com relação à segunda etapa, os materiais cerâmicos, para os quais a técnica gelcasting foi originalmente desenvolvida, dificilmente podem ser moldados diretamente em geometrias complexas. A procura de tecnologias para a conformação destas peças passa freqüentemente pela conformação fluida, com vasta aplicação da ciência coloidal para otimização dos resultados.

Dentre as técnicas de conformação fluida, a utilizada nesta pesquisa se destaca pela possibilidade da confecção de peças com formas complexas não apresentando limitações com relação ao tamanho das secções a serem moldadas. A transposição desta técnica para a metalurgia do pó, no entanto apresentou novos desafios detalhados a seguir.

Na pesquisa bibliográfica foi percebida a falta de estudos com relação ao gelcasting de pós metálicos. Por conseqüência houve dificuldade em se obter evidências anteriores sobre qual seria a melhor abordagem com relação ao projeto a que nos propusemos. Além disso, a maior densidade e tamanho de partículas dos pós metálicos levam a altas velocidades de sedimentação, limitando a utilização de técnicas da ciência coloidal para otimização do processo. Se, por sua vez, isso se apresentou como uma grande dificuldade, por outro lado aumentou a relevância

inerente à pesquisa, assim como o desafio e o desejo de que esta se torne base para pesquisas futuras.

As etapas de tratamento térmico não são foco deste por seu estudo prévio já apresentado na literatura, sendo abordado de forma superficial neste trabalho.

Os objetivos principais deste trabalho, diante deste quadro, estão relacionados à etapa de gelcasting. Estes objetivos incluem a determinação da viabilidade do uso da técnica para a produção de peças metálicas, a influência dos principais parâmetros de processo desta etapa sobre as características do compacto a verde, o que possibilita serem otimizados, e a identificação de características desejáveis no pó a ser utilizado por esta via de processamento.

## **2 Revisão Bibliográfica**

### **2.1 Compósitos**

#### **2.1.1 Introdução**

A primeira pergunta ao se estudar os materiais compósitos é o porquê. Qual o motivo de se usar materiais de difícil reciclagem em uma época de tão grande preocupação ambiental? Por que usar um material de maior custo em uma época de tamanha competitividade? A razão está em suas propriedades únicas. A combinação dos pontos positivos de cada material que faz parte do compósito justifica os investimentos para desenvolver novas combinações e formulações deste tipo de material. É ainda importante enfatizar que os materiais compósitos são utilizados principalmente em componentes com longa vida útil, o que reduz, de certa forma, a quantidade de resíduos quando comparado com materiais de qualidade inferior.

Uma das definições de material compósito afirma que este é qualquer material multifásico que exhibe proporção significativa de propriedades de cada uma das fases constituintes, melhorando as propriedades encontradas em cada um destes isoladamente (CALLISTER, 2001).

Os materiais compósitos, apesar de serem um produto tecnológico recente, estão longe de serem exatamente uma novidade. Conforme a definição, além de materiais como o aço perlítico (composto de camadas finas de ferro e cementita), pode-se encontrar outros exemplos na natureza, como osso e madeira, que podem ser considerados como compósitos. O compósito no seu contexto tecnológico atual é um material multifásico, projetado segundo critérios da engenharia de materiais,

confeccionado com constituintes dissimilares que são separados por uma interface nítida.

É importante a definição do material que constitui a matriz, onde se dispersam os outros componentes. Ela determina o uso e propriedades principais do material. Conforme este critério, os compósitos podem ser classificados em:

Compósitos de Matriz Polimérica (PMCs): o mais comum dos compósitos, também conhecido como polímero reforçado por fibra. Esses materiais usam uma resina polimérica como matriz e uma ampla gama de reforços como: vidro, aramida ou carbono, entre outros.

Compósitos de Matriz Cerâmica (CMCs): usados em aplicações a altas temperaturas, esses materiais usam componentes cerâmicos como matriz incorporando reforços na forma de whiskers (fibras curtas monocristalinas) feitos de materiais como carbeto de silício ou nitreto de boro.

Compósitos de Matriz Metálica (MMCs): com sua aplicação se difundindo, principalmente na indústria automobilística, esses materiais têm uma matriz metálica como alumínio ou aço cujas propriedades são aprimoradas pela adição de materiais cerâmicos e / ou intermetálicos. É nesta classe de compósitos, especificamente em ligas ODS (oxide dispersed strengthened) formadas por moagem de alta energia, que está o foco deste trabalho.

Materiais Compósitos são também classificados conforme o tipo de reforço (como pode ser visto no esquema mostrado na Figura 2.1.1).

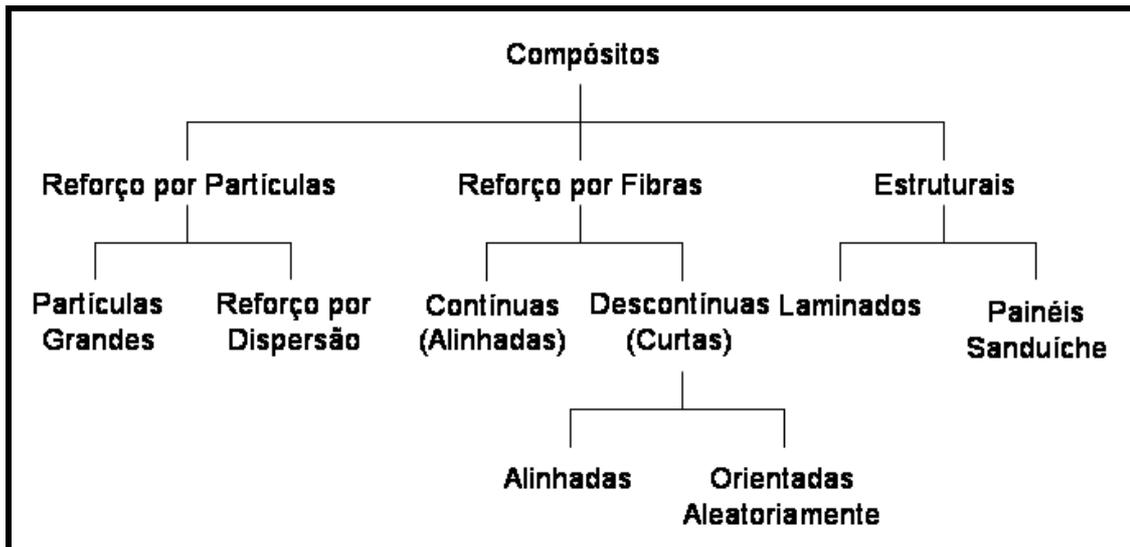


FIGURA 2.1.1: Classificação de compósitos tecnológicos segundo o tipo de reforço (CALLISTER, 2001).

O reforço por partículas se dá pela dispersão, na matriz, de uma fase secundária com todas as três dimensões semelhantes (coeficiente de aspecto de aproximadamente 1). Pode ainda ser novamente subdividida pelo tamanho das partículas dispersas. Uma outra subdivisão seria pelo tipo de interface matriz / reforço, levando a diferenças nos mecanismos microestruturais que levam a esse reforço. Esses mecanismos serão detalhados posteriormente.

Um exemplo de como o reforço por dispersão de partículas melhora a resistência à tração pode ser observado na Figura 2.1.2. A curva superior apresenta a liga de titânio  $Ti_6Al_4V$  reforçada por partículas de carbeto de silício, enquanto a curva inferior apresenta a mesma liga sem reforço.

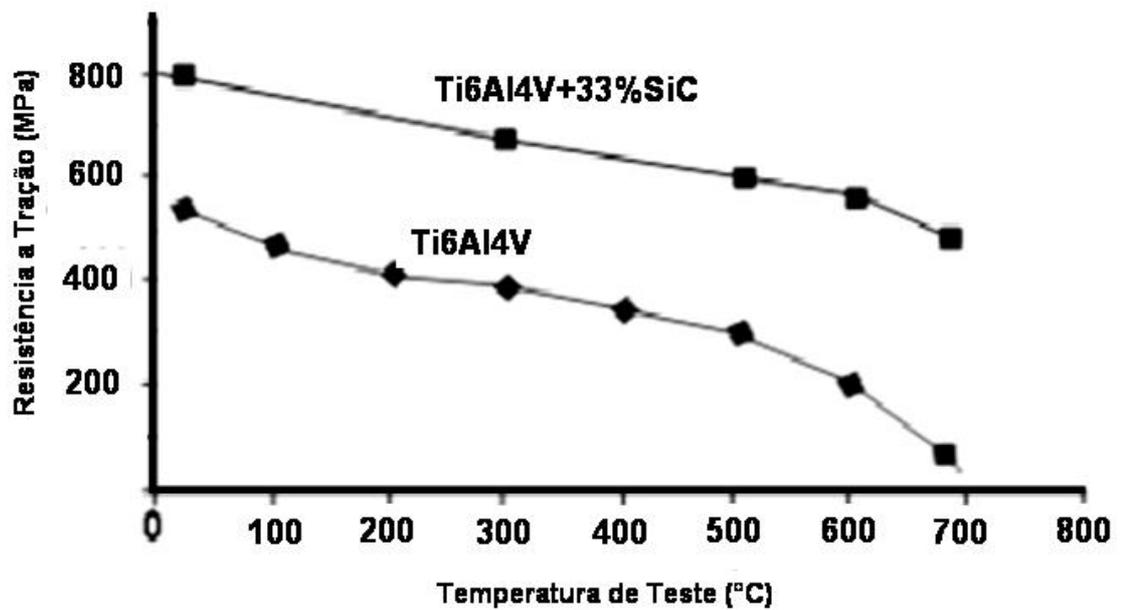


FIGURA 2.1.2: Comparação entre resistência à tração em diferentes temperaturas de uma liga de titânio com e sem reforço por dispersão de partículas (AZOM, 2003).

O reforço por fibras também se dá por dispersão, no entanto a fase dispersa possui uma das suas dimensões consideravelmente maior que as outras duas, resultando em um alto coeficiente de aspecto, podendo ser ainda subdividida conforme a razão entre suas dimensões e por sua orientação (preferencial ou aleatória).

O reforço estrutural busca uma melhoria das propriedades através do uso de camadas de diferentes materiais. Suas propriedades podem variar não só pelos materiais constituintes, mas também por sua geometria e disposição dos vários elementos estruturais. Enquanto elementos laminados são compostos de painéis bidimensionais e possuem uma direção preferencial com alta resistência mecânica, painéis sanduíche são constituídos por duas camadas externas de alta resistência separadas por um interior menos denso, conhecido como núcleo (CALLISTER, 2001).

### 2.1.1.1 Previsão das Propriedades

Modelos apropriados podem ser utilizados para se determinar previamente os limites superior e inferior de desempenho de uma dada combinação matriz / reforço. O uso de mapas com as propriedades de cada um dos componentes como eixos, e referenciado “índices de mérito”, também é executado na prática. No entanto estes mapas geram uma grande margem de erro. Mapas mais acurados vêm sendo desenvolvidos a fim de formar uma base de dados mais precisa e confiável (ASHBY, 2006).

O mapa de mérito apresentado na Figura 2.1.3 apresenta a relação entre módulo de Young e densidade para diversos materiais.

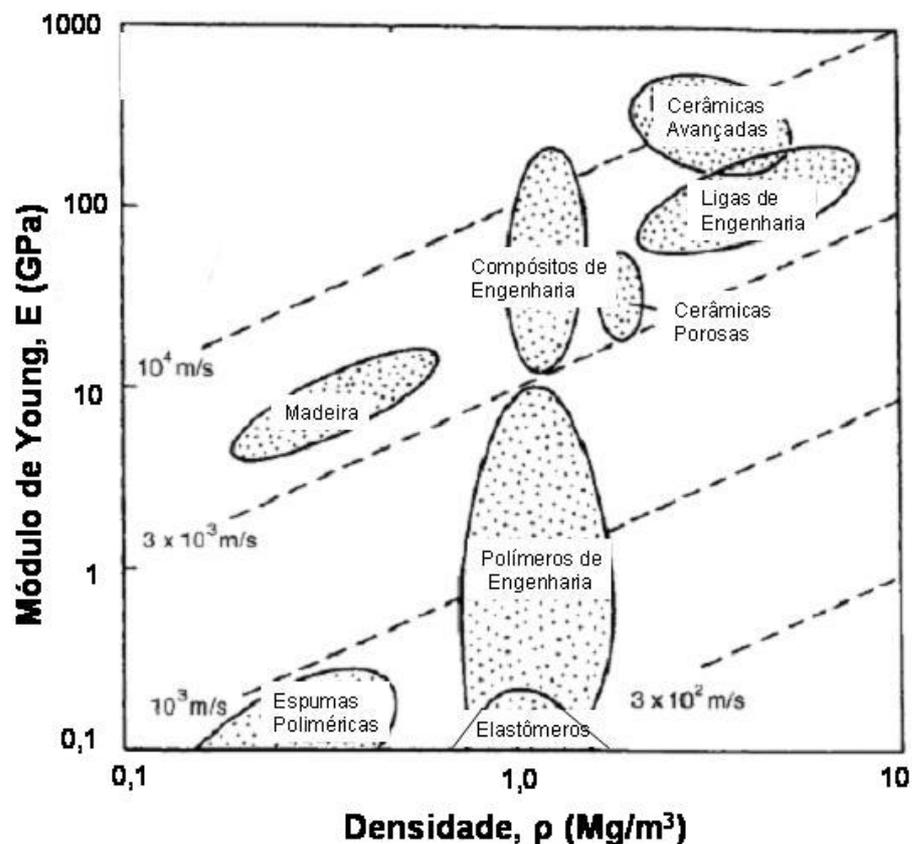


FIGURA: 2.1.3: Mapa de mérito relacionando o Módulo de Young e a densidade do material (ASHBY, 2006).

Durante a avaliação de viabilidade da produção industrial efetiva deste material, normalmente depara-se com a questão econômica. Embora os custos possivelmente diminuam após a tecnologia ser estabelecida, pode ser muito difícil encontrar projeções precisas ou garantias (CLYNE, 2003).

### **2.1.1.2 Controle de Qualidade da Microestrutura**

Um tema constante entre produtores de materiais compósitos de matriz metálica é a identificação de um método para controle de qualidade apropriado, especialmente em relação a suas características microestruturais. Algumas das técnicas podem ser adaptadas da produção dos materiais metálicos tradicionais (relativos a matriz) como níveis de impureza e porosidade.

Está estabelecido também que distribuições heterogêneas do reforço, particularmente a presença de clusters (gerando áreas ricas em material cerâmico), são prejudiciais para as propriedades mecânicas.

Propriedades que costumam ser prejudicadas pela adição de reforços são ductilidade e tenacidade (CLYNE, 2003).

### **2.1.1.3 Estabilidade Ambiental**

Existem grandes dificuldades para a reciclagem e disposição final da maioria dos materiais compósitos, assim como dos subprodutos gerados durante a manufatura. A forma de lidar com esses materiais compósitos de matriz metálica, assim como a sua estabilidade ambiental, é semelhante à do metal que constitui a matriz. Em alguns casos podem ocorrer reações gerando materiais higroscópicos ou efeitos galvânicos alterando sua estabilidade ambiental.

A maior dificuldade durante o processo de reciclagem é a presença da fase de reforço. Em geral não é possível se separar as partículas cerâmicas, ou fibras, do

metal fundido de forma que ele possa ser reutilizado. Recentemente mostrou-se a possibilidade de se reciclar esse metal contaminado na forma de espuma metálica (CLYNE, 2003).

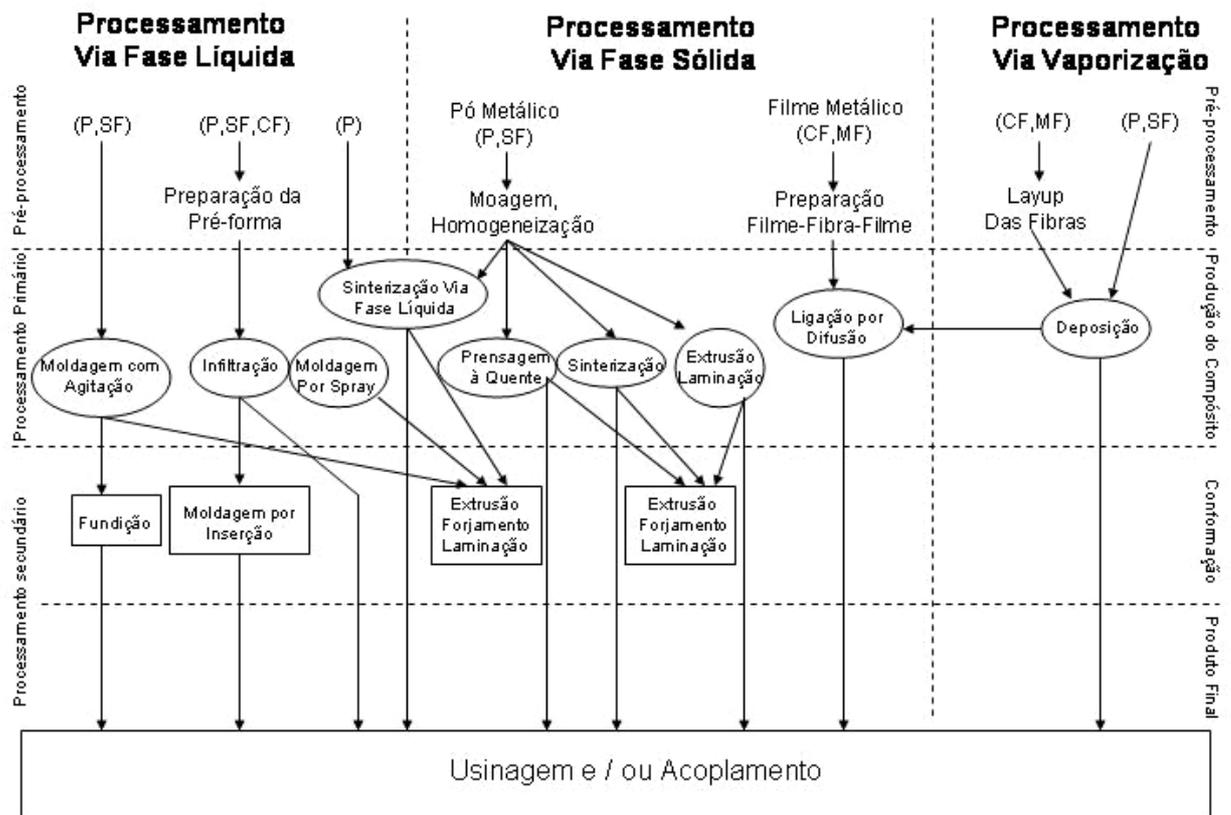
O uso de MMCs reforçados por partículas cerâmicas para a produção de espumas metálicas é particularmente interessante devido ao aumento de viscosidade do fundido provocado pela presença das partículas cerâmicas em suspensão, necessário para que as bolhas criadas pela evolução do gás não colapsem prematuramente. Essas partículas cerâmicas são responsáveis pelo aumento da viscosidade (CLYNE; JONES, 2003).

### **2.1.2 Rotas para a Produção de MMCs**

O diagrama apresentado na Figura 2.1.4 apresenta os processos convencionais para a produção de MMCs segundo Clyne (2001). Nesse tópico serão considerados cada um dos métodos apresentados.

#### Processamento Via Fase Líquida

- **Moldagem com agitação:** agitação do material fundido e reforços com a finalidade de homogeneização. Esse processo pode ser realizado com equipamento convencional de forma contínua, ou semicontínua. Podem surgir dificuldades com relação ao aumento da viscosidade advindo da incorporação de reforços sólidos e também do surgimento de heterogeneidades originadas de aglomerados da sedimentação.



P= Reforço por Partículas ; SF= Reforço por Fibras Curtas; CF= Reforço por Fibras Contínuas; MF= Monofilamento

FIGURA 2.1.4: Rotas para a produção de compósitos de matriz metálica (CLYNE, 2003).

- Infiltração sob pressão: metal líquido é injetado nos interstícios de um grupo de fibras curtas chamada pré-forma. As pré-formas são fabricadas usualmente pela sedimentação de fibras curtas a partir de uma suspensão. Altas pressões são freqüentemente necessárias para a injeção do fundido.
- Deposição por spray: o processo consiste no direcionamento de um jato de metal atomizado fundido sobre um substrato. Este processo apresenta usualmente distribuições não-homogêneas de partículas cerâmicas e porosidade girando entre 5 e 10%.
- Processamento reativo: este apresenta ao menos uma reação química durante a consolidação da mistura. O mesmo processo de infiltração

mencionado anteriormente pode ser aproveitado possibilitando a formação de peças com geometrias complexas próximas a sua forma final.

#### Processamento Via Fase Sólida

- Mistura de pós e consolidação: a homogeneização do pó metálico e reforços cerâmicos (fibras ou partículas) é, usualmente, seguida de etapas de compactação a frio, degasificação e consolidação a quente por prensagem ou extrusão.
- Ligação por difusão entre folhas: MMCs reforçados por monofilamentos são usualmente produzidos no esquema folha – fibra – folha ligados pela difusão entre as folhas ou pela evaporação de camadas relativamente espessas de material da matriz sobre a superfície da fibra.

#### Processamento Via Fase Gasosa

- Deposição física de vapor: todas as variações deste processo são relativamente lentas. No entanto o mais rápido entre eles é a evaporação – envolvendo a vaporização térmica dos espécimes alvo em um vácuo. Taxas de deposição típicas são da ordem de 5 a 10  $\mu\text{m min}^{-1}$ .

### **2.1.3 Compósitos Reforçados por Partículas**

Estes compósitos podem ser divididos em dois grandes grupos: partículas grandes e partículas dispersas. Materiais reforçados por partículas grandes, têm seu comportamento determinado por interações que não podem ser tratadas a nível atômico / molecular, tendo suas propriedades melhor descritas pela mecânica tradicional. Com freqüência o material disperso apresenta rigidez e dureza superiores às da matriz. Estas partículas tendem a restringir a movimentação da

matriz nas regiões imediatamente próximas à partícula. O grau de reforço, e correspondente melhora das propriedades mecânicas, dependem diretamente da força de ligação na interface matriz / reforço.

Os exemplos mais comuns para este tipo de material são os polímeros reforçados com cargas e o concreto. Alguns compósitos de matriz metálica também podem ser citados (Cermets), sendo usados como ferramenta de corte para aços endurecidos.

A Figura 2.1.5 mostra a microestrutura de um cermet (WC-Co) onde as áreas claras são a matriz de cobalto e as regiões escuras são partículas de carbeto de tungstênio. Não só podem-se notar as partículas grandes, como também a grande relação volumétrica entre as partículas de reforço e a matriz que ocupa uma minoria do volume (CALLISTER, 2001).

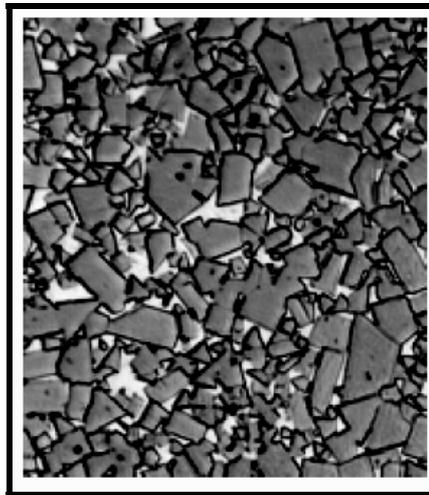


FIGURA 2.1.5: Microestrutura apresentando reforço por partículas grandes (Cermet) - Ampliação 100X (CALLISTER,2001).

Para compósitos reforçados por dispersão de partículas, a ordem de grandeza da fase dispersa é muito menor que as descritas anteriormente, variando de 10 a 100 nm. A interação dispersão-matriz, que leva ao reforço, ocorre a nível molecular. O processo de endurecimento por precipitação, muito utilizado em aços e outras ligas

metálicas, pode ser analisado no diagrama de equilíbrio Al-Cu apresentado na Figura 2.1.6. Tipicamente a fase precipitada durante o resfriamento se posiciona nos contornos de grão. Esse processo origina a microestrutura típica observada à direita, bem diferente da microestrutura ideal na qual a fase dispersa se encontra homogeneamente distribuída ao longo da matriz. A dispersão do reforço por moagem de alta energia, substituindo a precipitação, aproxima a microestrutura de sua forma ideal, mostrada no canto inferior esquerdo da Figura 2.1.6. Além disso, a segunda fase (dispersa) não entra em solução sólida com o aumento da temperatura, ao contrário do que ocorre no endurecimento por precipitação, o que torna as ligas ODS adequadas para trabalhar em temperaturas mais elevadas.

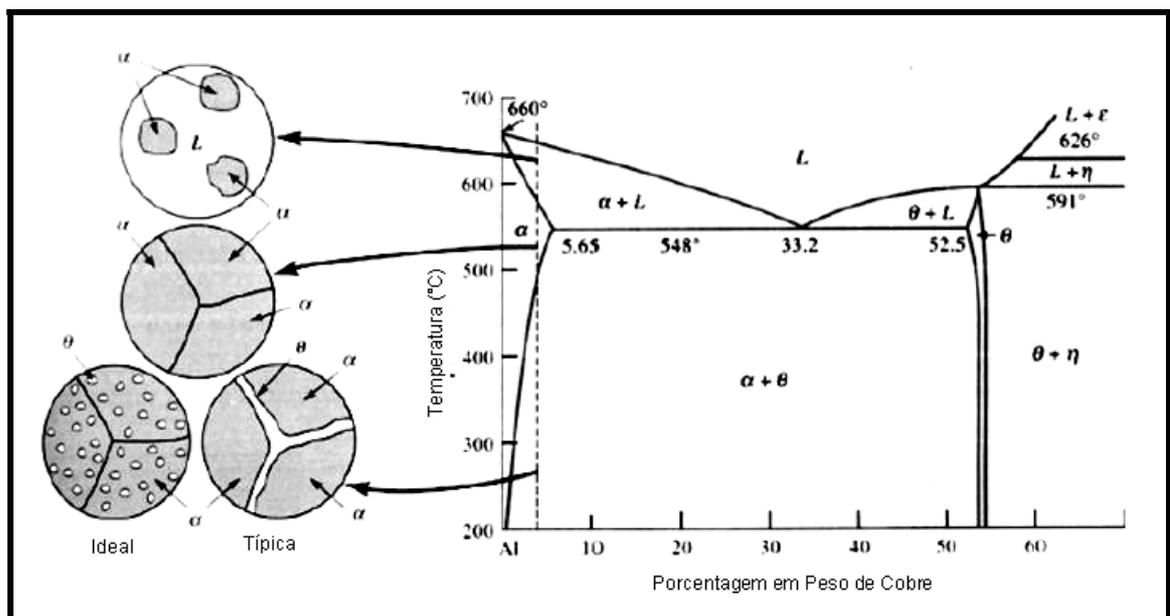


FIGURA 2.1.6: Análise das formas de dispersão da fase precipitada durante o resfriamento de uma liga Al-Cu (University of Colorado, 2006).

A Figura 2.1.7 ilustra a superioridade de ligas endurecidas por dispersão de óxidos em comparação com ligas endurecidas por precipitação, quando expostas a temperaturas moderadamente elevadas. A figura compara a estabilidade térmica da liga Al-Cu-Mg-Fe-Ni, usada no Concorde para aplicações de alta temperatura, e o

compósito AMC235 xe-T1 que consiste de alumínio 2124 reforçado com 35% SiC. Pode ser observado que a estabilidade térmica da liga reforçada por dispersão é superior à apresentada pela liga simples, reforçada por precipitados, que apresenta degradação da tensão de escoamento (AZOM,2003).

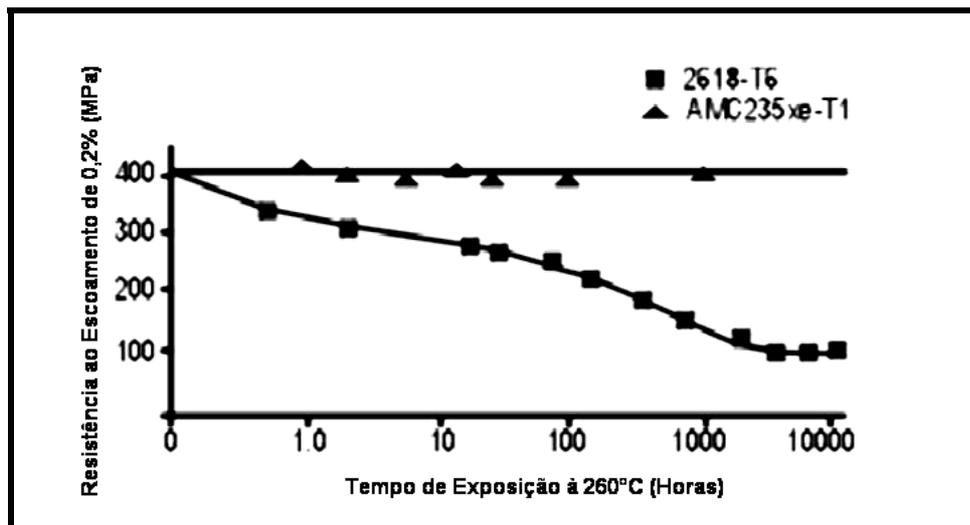


FIGURA 2.1.7: Estabilidade da resistência ao escoamento de uma liga reforçada por dispersão (AMC 235 xe-T1) comparada com outra liga endurecida por precipitação (2618-T6), ao longo do tempo com exposição à temperatura (AZOM, 2003).

Esse tipo de reforço se dá normalmente em metais ou ligas metálicas e é o objeto deste estudo. As partículas dispersas são normalmente muito duras e inertes, sendo que a fase dispersa pode ou não ser metálica (óxidos são freqüentemente utilizados). Em sistemas reforçados por precipitação ou dispersão o objetivo é impedir a movimentação das linhas de discordâncias, ancorando-as nas pequenas partículas distribuídas pela matriz através do mecanismo primeiramente identificado por Orowan. Nesse mecanismo, a tensão de escoamento é determinada pela tensão de cisalhamento necessária para curvar a linha de discordância entre duas partículas. A evolução desta curvatura pode ser visualizada na Figura 2.1.8 (DIETER, 1988).

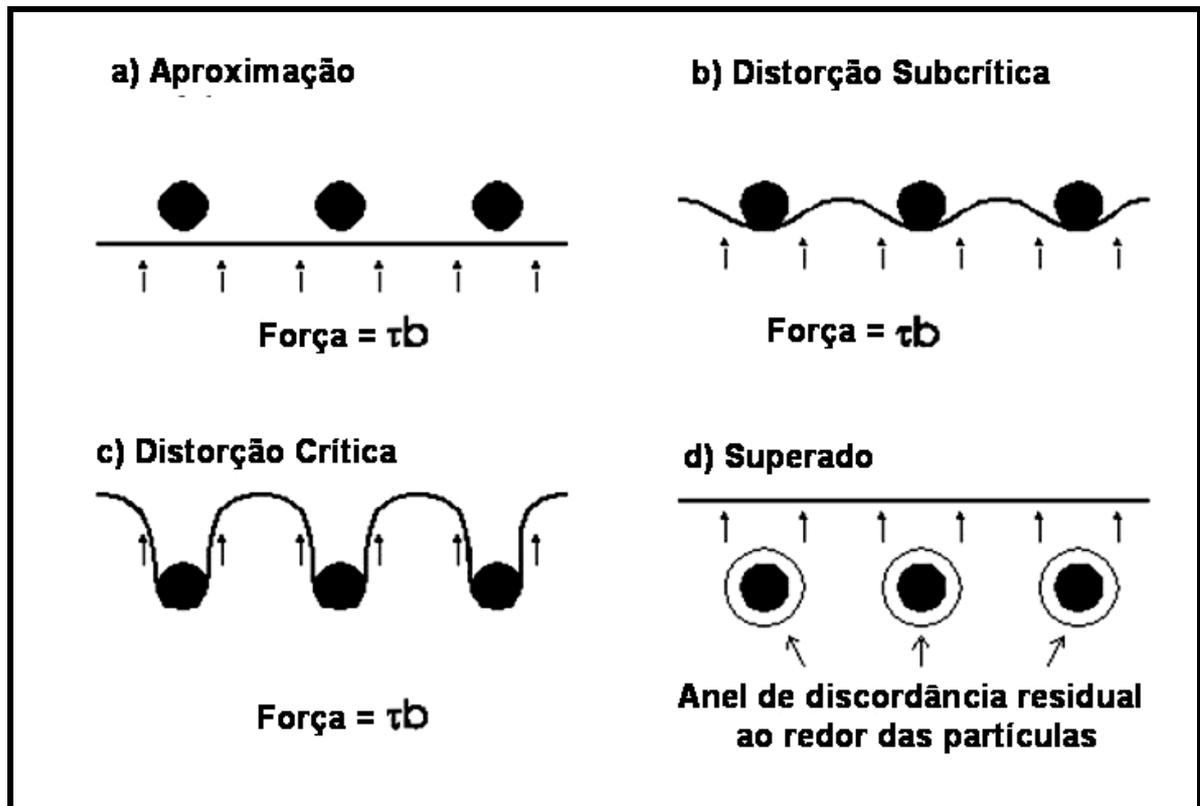


FIGURA 2.1.8: Mecanismo de Reforço Proposto por Orowan (DIETER, 1988).

#### 2.1.4 Interfaces

A interface entre matriz e reforço é muito importante em qualquer material compósito. Tipicamente, essa interface pode influenciar vários aspectos do desempenho desse material. Pode ser essencial para garantir que a carga seja transferida eficientemente entre os dois constituintes, assim como para garantir que o compósito suporte solicitações mecânicas mais críticas que o material puro da matriz. É importante ainda, para as características mecânicas da interface, que o material de reforço não forme solução sólida com a matriz. Isto proporciona uma interface capaz de desviar a direção de propagação de trincas dentro do material, dessa forma garantindo a absorção de energia e aumentando a tenacidade.

Uma outra característica que pode ser exigida da interface é alta resistência a ataques químicos ou espécies existentes no meio. Conseqüentemente, é difícil oferecer generalizações a respeito de uma estrutura ideal para a interface de materiais compósitos, uma vez que suas exigências são diferentes em cada sistema e aplicação. No entanto, é possível se identificar certos princípios, que podem ser aplicados no projeto de tipos específicos de material compósito.

MMCs têm por objetivo a otimização da rigidez, resistência à fluência ou desgaste, entre outros. Como requisito básico, temos a necessidade dessa melhoria ser alcançada sem uma redução significativa da tenacidade. Ligações fracas levam à falha prematura, por exemplo, por trinca interfacial ou cavitação. Ligações primárias na região interfacial possibilitam que alto grau de plasticidade possa ser induzido na matriz.

Outro fator significativo para muitos tipos de MMCs diz respeito a reações químicas interfaciais. O processamento para a produção desses materiais e componentes freqüentemente envolve altas temperaturas. Durante o processamento a altas temperaturas, a alta reatividade do metal resulta na produção de grossas camadas interfaciais (contendo compostos intermetálicos), que tendem a apresentar alta fragilidade e maior concentração de defeitos. Isso freqüentemente fragiliza e reduz a resistência mecânica do compósito como um todo.

Em geral, independentemente do tipo de compósito estudado, a interface matriz / reforço tem conseqüências profundas nas propriedades gerais do material. Geralmente é exigida boa estabilidade química dessa interface, refletindo em boa estabilidade ambiental. Em alguns casos, pode ser de interesse gerar regiões interfaciais mais extensas, tendo estrutura e propriedades diferentes daquelas da matriz – essa região é conhecida como “interfase”. Através de ligações fortes, a

chave para o bom desempenho dos MMCs é a manutenção da maior parte possível da plasticidade encontrada na matriz (CLYNE; JONES, 2003).

## ***2.2 Moagem de Alta Energia (Mechanical Alloying)***

### **2.2.1 Histórico**

Na década de 1960, dois processos começaram a ser desenvolvidos para a produção de materiais amorfos, nanocristalinos, com possibilidades semelhantes. Esses processos consistiam no processamento por solidificação rápida (RSP – Rapid Solidification Processing) e a moagem de alta energia (MAE).

O processo por solidificação rápida iniciou-se no começo da década, no meio acadêmico, tendo seu desenvolvimento acelerado pelo uso na indústria (AlliedSignal) para a produção de fitas ferromagnéticas amorfas.

A técnica de moagem de alta energia teve outra origem. Surgida na segunda metade da década de 60 por necessidades da indústria, foi inicialmente publicada por Benjamin e Volin (1974) quando na empresa International Nickel Company. O objetivo desse desenvolvimento foi a produção de superligas Fe / Ni reforçadas por dispersão de óxidos (ODS – Oxide Dispersion Strengthened) para uso na produção de turbinas a gás que exigem alta resistência mecânica a temperaturas elevadas (SURYANARAYANA; IVANOV; BOLDYREV, 2001).

Apesar de originalmente o processo ter sido chamado de “mistura por moagem” (milling mixing), um advogado de patentes da empresa utilizou o termo “mechanical alloying” (MA) para descrever o processo. Esse é o termo que veio a ser efetivamente utilizado na literatura (SURYANARAYANA,2001). Discussão mais profunda a respeito de nomenclatura pode ser encontrada na seção 2.2.2.

Durante a década de 80 o desenvolvimento da MAE para novas aplicações aumentou. Ainda que com os seus mecanismos pouco conhecidos, a pesquisa por fases metaestáveis e amorfização de materiais teve início (KOCH,1989).

Recentemente os esforços na área têm se concentrado na compreensão dos mecanismos de incorporação e sua modelagem matemática. A principal expectativa é a previsão da microestrutura e propriedades resultantes do processo.

### **2.2.2 Nomenclatura**

Na terminologia original, faz-se uma divisão dos processos de moagem de alta energia em função do seu uso, do processo para incorporação do reforço na matriz e da forma de transferência de material (difusão). No caso da transferência de material o processo é conhecido como “Mechanical Alloying”. No entanto, caso não haja transferência de material, pela moagem de um material único, apenas com a finalidade de reduzir o tamanho de partícula, o processo é conhecido como “Mechanical Milling”, ou ainda “Mechanical Grinding” apesar de menos indicado. Caso exista o interesse adicional de formar uma fase amorfa ou nanocristalina, o processo pode ainda ser conhecido como “Mechanical Disordering”.

Pode-se considerar ainda que “Mechanical Alloying” é um termo genérico usado também no caso de “Mechanical Milling / Grinding / Disordering” (SURYANARAYANA,2001). O termo em português (Moagem de Alta Energia) apresenta a mesma universalidade.

### **2.2.3 Princípios**

Segundo German (1994), moagem de alta energia pode ser definida como a formação de uma liga, em pó, pela moagem dos pós elementares por um tempo

prolongado, freqüentemente usado para criar pós amorfos ou reforçados por dispersão de óxidos.

Na verdade, a formação da liga não depende unicamente do tempo, mas sim da energia fornecida ao sistema. A MAE pode substituir o tempo por outros fatores, maximizando a energia transferida ao sistema por estes, como a velocidade de rotação ou a especificação dos meios de moagem.

A técnica de moagem de alta energia envolve o processamento unicamente no estado sólido, não apresentando as limitações impostas pelos diagramas de fase. Com isso, torna-se possível a mistura de elementos que são imiscíveis por qualquer outro processo (SURYANARAYANA; IVANOV; BOLDYREV, 2001).

Se durante a moagem típica temos a área de contato entre partículas permanecendo aproximadamente constante e uma taxa de difusão limitada, na moagem de alta energia temos um aumento muito grande na área de contato e, conseqüentemente, na reatividade química (devido à multiplicação dos defeitos existentes), facilitando a difusão, que não depende mais unicamente da temperatura. Uma mudança microestrutural depende não só do processo, mas também da dutilidade dos componentes. Em sistemas dúteis, um compósito de estrutura em camadas é formado nas partículas, a princípio. Com a evolução do processo, essa microestrutura é gradualmente refinada e homogeneizada (LU; LAI, 1995).

Durante o processo de moagem, existe um acúmulo de defeitos como contornos de grão, falhas de empilhamento e discordâncias que eventualmente levam a nanocristalinidade ou amorfização do material. Esse grande volume de defeitos, assim como a energia liberada pelos impactos, leva a dois processos contrários: a fusão a frio, pela difusão de sólidos na área de contato, e a fragilização do material,

pela sua deformação plástica. Conseqüentemente, todo o processo se baseia em um balanço entre soldagem a frio e fratura das partículas.

Três sistemas são possíveis devido a combinação de propriedades dos materiais a serem moídos.

- Sistema Dútil / Dútil: Esse sistema pode ser explicado em termos da competição entre a soldagem a frio e fratura. O processo pode ser dividido em cinco etapas com diferentes características e processos microestruturais (BENJAMIN; VOLIN, 1974). As etapas e processos predominantes podem ser visualizados na tabela 1:

TABELA 2.2.1: Etapas do processamento dútil-dútil

1°	- Micro forjamento pelo achatamento dos pós dúteis. - Fragmentação dos componentes mais frágeis em partículas mais finas.
2°	- Soldagem a frio formando a estrutura do compósito lamelar entre os componentes dúteis na forma de placas.
3°	- Diminuição da distância entre lamelas - Desaparecimento dos componentes elementares.
4°	- Convolução das lamelas - Soldagem de partículas sem orientação aumentando a homogeneidade.
5°	- Refino de Microestrutura - Estabilização da dureza do material em um máximo.

- Sistema Frágil / Frágil: os sistemas baseados apenas em componentes frágeis têm um processo diferenciado. Por apresentarem como princípio básico a difusão, este processo não ocorre sob refrigeração sendo necessário

o calor gerado pela moagem para otimizar o processo. A estrutura lamelar apresentada pelos outros sistemas não é encontrada na evolução do processo nesse sistema. Essa difusão leva à formação de compósitos homogêneos, justificando a denominação “mechanical alloying”, ainda que sob mecanismos diferentes.

Durante a moagem de materiais frágeis intermetálicos com componentes em comum com a matriz frágil pode-se observar o fenômeno da não distinção da interface formando-se uma liga homogênea e, freqüentemente, amorfa (KOCH, 1989).

- Sistema Dútil / Frágil: os sistemas em que parte dos componentes apresenta comportamento dútil, e o restante comportamento frágil, foram responsáveis pela primeira aplicação do processo. O maior exemplo desses sistemas são os compósitos ODS de matriz metálica (dútil). Este processo se constitui da incorporação, de forma homogênea, de partículas frágeis em uma matriz dútil assim como a difusão de curto alcance (só observada mediante suficiente solubilidade no estado sólido). Por este ser o sistema de interesse no desenvolvimento dessa pesquisa, seu sistema será analisado em maiores detalhes nas próximas seções (KOCH, 1989).

#### **2.2.4 Processamento de Sistemas Dútil-Frágil**

A principal dificuldade no processamento de ligas ODS (principais representantes do sistema dútil – frágil) está no fato de não poderem ser produzidas por técnicas convencionais, como processos via fase líquida. Quando extrudadas, estas ligas apresentam comportamento dependente da direção (anisotrópico), exigindo o processamento por metalurgia do pó.

A descrição do processo de MA de sistemas dútil / frágil foi feita de forma fenomenológica. A porção frágil dos materiais é fragmentada durante a moagem e os fragmentos incorporados à superfície das partículas dúteis. Seguindo o processo de moagem, temos a dinâmica de soldagem a frio, das superfícies impregnadas, e fratura, criando novas superfícies, responsáveis pela homogeneidade da dispersão da fase frágil. Essa homogeneidade se deve à constante formação de novas superfícies pela fratura e impregnação da nova superfície que passará ao interior da partícula pela soldagem de duas partículas com reforços na superfície. Esse processo se repete durante toda a moagem de alta energia.

A moagem de alta energia tem três fatores chaves responsáveis pelo seu controle. O primeiro é a energia de ativação para a formação de defeitos. O seguinte, a temperatura auxiliando na deformação plástica, deslizamento interpartículas e difusão. Por fim, o tamanho de grão, se o processo tiver por finalidade a formação de microestruturas nanocristalinas ou amorfas.

O controle da difusão pode se dar por dois meios, sendo o primeiro térmico, dependendo da temperatura e eventual aquecimento / resfriamento do sistema, e o segundo mecânico, dependendo do tamanho de partículas e microestrutura (LU; LAI, 1995).

### **2.2.5 Variáveis de Processo**

MAE é um processo complexo, onde diversas variáveis podem e devem ser otimizadas. Pode-se ainda fazer o ajuste dessas variáveis na busca por propriedades e / ou microestruturas específicas. Um fator importante a se notar é a relação entre as variáveis de processo fazendo com que ajustes em uma variável alterem outras.

- Tipo de moinho: existem vários tipos de moinho adequados para o processamento por MAE, variando em capacidade, velocidade de operação e controle sobre a temperatura durante o processamento. Sua seleção depende dos tipos de pó e da quantidade de pó e das características finais desejadas na mistura. Moinhos do tipo shaker, planetários e atritores se encontram entre os mais comuns para a função.
- Jarro de moagem: o jarro tem dois fatores de importância. O primeiro deles sua composição / tratamento, de forma que seja muito mais duro que os pós a serem moídos, evitando a contaminação do pó, assim como a incorporação de pó nas paredes do jarro. O segundo fator de importância é a geometria interna, ainda determinada de forma empírica, para a otimização do processo.
- Velocidade de moagem: apesar do senso comum dizer que o aumento indefinido de velocidade irá aumentar a energia do sistema, alguns modelos de moinho implicam em limitações para essa velocidade. Moinhos rotacionais tradicionais em velocidades muito altas irão ter pó, e meios de moagem, fixos nas paredes internas pela aceleração, não ocorrendo impactos. Outra limitação é que o aumento de velocidade, leva a um conseqüente aumento de temperatura. Apesar de vantajoso por auxiliar na difusão, pode levar a formação de fases metaestáveis ou decomposição de soluções sólidas que estejam supersaturadas.
- Tempo de Moagem: o tempo é a variável principal para ajuste do processo. O tempo deve ser suficiente para se alcançar o estado estacionário entre soldagem a frio e fratura e a microestrutura desejada. Qualquer tempo adicional colaborará apenas para a contaminação do material.

- Meio de moagem: a geometria (forma, peso e tamanho) do meio de moagem tem influência na transmissão da energia, pelos impactos, para os pós. A densidade deve ser alta o suficiente para gerar a energia adequada durante o impacto. É esperado ainda que sistemas utilizando meios de moagem de mais de um tamanho sejam mais eficientes que sistemas com um único tipo de meio.
- Relação entre peso de meio de moagem e pós: o equilíbrio dessa variável deve ser encontrado entre dois fatores. Com uma maior relação existe um menor tempo de moagem, porém com uma menor relação se apresenta uma maior chance de amorfização. Quando realizado em moinhos pequenos temos uma relação próxima à 10:1, tipicamente. Com moinhos maiores essa taxa cresce para valores como 50:1 a 100:1.
- Preenchimento do jarro: visto que a moagem depende de impactos entre meios de moagem e pó, é necessário espaço para pó e bolas se moverem livremente. Quanto menor o preenchimento, maior o caminho livre médio e conseqüente energia transferida pelo impacto. No entanto quantidades muito pequenas apresentam baixa produtividade. O valor típico para preenchimento é de 50% em volume.
- Atmosfera de moagem: sua principal influência é na contaminação do pó. No entanto pode ser utilizada para criação de reforços in situ. Por exemplo, temos a atmosfera de nitrogênio ou amônia para a criação de nitretos ou hidrogênio para a formação de hidretos. A moagem ao ar atmosférico tende a produzir nitretos e óxidos. A fim de evitar a oxidação do pó metálico a atmosfera de moagem mais adequada consiste em um gás inerte.

- Agentes de controle de processo: apesar de em sua maioria serem orgânicos, isso não é uma exigência. Têm como funções serem lubrificantes ou surfactantes. Tipicamente se têm teores de 1% a 5% de componentes como etanol, metanol, hexano ou ácido esteárico. Essa quantidade depende das características da soldagem a frio, estabilidade química e térmica do agente e relação em peso entre meio de moagem / pó. Esses componentes podem afetar a fase final, solubilidade sólida, faixa de formação de vidros e níveis de contaminação. Sua escolha deve ser feita em função da natureza do pó e pureza final desejada. Grande parte dos agentes se volatiliza com o aquecimento devido à moagem.
- Temperatura de moagem: apesar de não ser o único fator, tem influência no coeficiente de difusão, podendo influenciar a solubilidade dos componentes da liga e probabilidade de formação de fases nanocristalinas ou amorfas.
- Contaminação do pó: vários fatores como grande reatividade pelo surgimento de novas superfícies, desgaste dos meios de moagem e jarro, agentes de controle de processo, reação com a atmosfera de moagem podem ser responsáveis pela contaminação do produto final. Dois fatores devem ser otimizados para minimizar esse efeito: o tempo de moagem e a relação de dureza entre pó e meio de moagem / superfície interna do jarro. Além disso, a utilização de materiais semelhantes ao pó no meio de moagem e jarro pode minimizar o efeito da contaminação, apesar de não impedi-la (SURYANARAYANA, 2001).

### **2.2.6 Avanços Recentes**

Buscas recentes têm sido feitas na procura de uma modelagem matemática capaz de prever a microestrutura e propriedades do compósito.

Pesquisadores (WIECHERT; MOURNIER; HOPPE, 2000) estão desenvolvendo modelos matemáticos que ampliam os já conhecidos para o processo de moagem padrão. O modelo estatístico da moagem padrão considera a função seleção (probabilidade de fratura da partícula) e a função de fratura (probabilidade de um fragmento de tamanho  $x'$  ser produzido a partir da fratura de uma partícula de tamanho  $x$ ). Seu desenvolvimento leva em consideração a fusão entre partículas. Sua limitação é considerar a fusão entre apenas duas partículas de cada vez, visto que a soldagem simultânea de três partículas diferentes é um fenômeno raro e pode ser considerado como dois processos de fusão independentes. Note-se que esse grupo é formado por matemáticos, e não pessoas ligadas à área de pesquisa em materiais.

O *Oak Ridge National Laboratory* vem desenvolvendo novas formas de unir diferentes partes confeccionadas com ligas ODS. Três rotas diferentes estão sendo desenvolvidas com este objetivo. A soldagem inercial onde o foco é a compreensão e controle da distorção microestrutural causado pelo processo. A difusão por plasma que aparenta ser capaz de formar superfícies limpas no ponto de união. A terceira é ligação por transiente líquido de fase cujo principal foco de estudo tem sido a concentração de reforços no ponto de união e sua influência nas propriedades de liga (WRIGHT; PINT; MCKAMEY, 2006).

Badmos (1997) estudou a modelagem termodinâmica do processo de moagem por alta energia para a produção de ligas ODS. Para esse modelo foram utilizados algoritmos de inteligência artificial e redes neurais relacionando as propriedades mecânicas com diversas variáveis do processo.

## **2.3 Gelcasting**

### **2.3.1 Histórico do processamento por Gelcasting**

De acordo com Sigmund, Bell e Bergström (2000) o conceito para o processamento por gelcasting se originou na década de 1960, quando partículas metálicas em suspensão foram consolidadas pela primeira vez se utilizando a polimerização de monômeros.

O desenvolvimento do processo teve sua motivação originada nas dificuldades apresentadas pelo processo de injeção de materiais cerâmicos. Foi observado que a grande quantidade de ligantes orgânicos levava a um longo período para a eliminação dos mesmos, prolongando o ciclo de queima, diminuindo a produtividade e reprodutibilidade, e favorecendo o surgimento de diversos tipos de defeitos. Durante a década de 1970 procurou-se uma solução através de formas alternativas de conformação, buscando a eliminação dos problemas inerentes à injeção.

Em 1985 é alcançada a resistência mecânica necessária no gel através do uso de acrilatos funcionais, ainda usando solvente orgânico. Dois anos depois são desenvolvidos sistemas baseados em água utilizando o monômero acrilamida, notoriamente tóxico, mas que forneceu o maior sucesso até então. Um rotor de turbina é produzido na primeira tentativa de se utilizar desse sistema e o processo se mostra reprodutível (ORNL,2004).

A década de 1990 trouxe as primeiras patentes no gelcasting de materiais cerâmicos (1990: Sistema não-aquoso - Janney; 1991 e 1992: Sistemas aquosos – Janney e Omatete) e a primeira publicação a respeito, (YOUNG; OMATETE; JANNEY; MENCHHOFER, 1991) com um estudo limitado ao processamento da alumina, mas já prevendo seu uso para diferentes materiais cerâmicos.

Desenvolvimentos recentes por Lewis (2000) levaram a um processo de gelcasting alternativo baseado na formação de ligações cruzadas entre moléculas poliméricas solúveis em meio aquoso através da complexação de íons metálicos.

### **2.3.2 Princípios**

O processo de gelificação denota a transição do estado líquido (sol) para o estado sólido (gel) sem a remoção de fluido.

Nesse processo ocorre a formação de uma rede polimérica com ramificações e ligações cruzadas percolando toda a peça. A formação dessa rede leva a mudanças significativas nas propriedades viscoelásticas do sistema que passa gradualmente de uma suspensão viscosa para um sólido elástico. O ponto de gelificação coincide com a formação de um agregado tridimensional único, de dimensões e geometria próximas às da peça desejada (LEWIS, 2000).

O gel será responsável pela resistência a verde da amostra. Uma vez na forma gelificada, a amostra é retirada do molde, seca e queimada (YOUNG; OMATETE; JANNEY; MENCHHOFER, 1991).

O processo de gelcasting, cuja participação na produção de peças cerâmicas vem aumentando, tem seu uso em materiais metálicos mencionado rapidamente na literatura (JANNEY et al., 1998).

### **2.3.3 Maximização do Teor de Sólidos**

O processamento por suspensões é vastamente utilizado em materiais cerâmicos.

Apesar de esse estudo tratar de um compósito de matriz metálica, a técnica de processamento escolhida, através de uma suspensão de partículas em meio aquoso, é típica do processamento cerâmico. No processamento via gelcasting é importante que a suspensão apresente um alto teor de sólidos para diminuir a

retração durante a secagem, assim como minimizar a sedimentação das partículas. Outra vantagem do alto teor de sólidos é a boa microestrutura a verde, apresentando poucos poros e aglomerados, caso o sistema esteja adequadamente disperso. A fração volumétrica a partir da qual se considera o teor de sólido alto depende do processo e do pó precursor. Algumas características, no entanto, indicam esse valor. Viscosidades excessivamente altas, dificuldade em adicionar pó, dilatação e instabilidade, no caso de sistemas coloidais são algumas delas (JANNEY, 1999).

A maximização do teor de sólidos está diretamente relacionada à otimização do empacotamento de partículas no sistema. Segundo McGearry (1961) a definição clássica para empacotamento de partículas é "a correta seleção da proporção e tamanho adequado dos materiais particulados de forma que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente".

O controle da estrutura inicial da suspensão permite o controle microestrutural, e por consequência das propriedades da peça final. A partir do final da década de 1980, e durante a década de 1990, diversos pesquisadores como Lange (1989) estudaram o processamento coloidal enfocando, entre outras variáveis de controle de processo, a dispersão dos pós. Com isso procura-se não apenas melhores propriedades, mas também a reprodutibilidade de microestruturas e propriedades. Segundo Lange "se cerâmicas confiáveis devem ser produzidas, métodos devem ser desenvolvidos para garantir, com grande probabilidade, que heterogeneidades serão eliminadas dos pós e não serão reintroduzidas nos passos subseqüentes". No entanto, pós metálicos raramente alcançam o tamanho coloidal e conseqüentemente a abordagem da ciência coloidal tem uso restrito na metalurgia do pó.

Outros fatores, além do tamanho de partículas, influenciam o teor de sólidos. Entre eles podemos citar a morfologia das partículas e a existência de porosidade interna. Quanto à morfologia, pode-se afirmar que quando a forma da partícula se afasta da esférica, diminui a densidade de empacotamento do compacto, uma vez que a estrutura deste empacotamento se torna irregular. Além disso, ainda ocorre um aumento do atrito entre partículas, devido à rugosidade superficial, dificultando a acomodação destas no sistema. Poros internos não podem ser eliminados durante o processamento, devendo ser evitados ainda nas etapas iniciais de preparação da matéria prima, por exemplo, através da moagem.

A dispersão de partículas pode ser facilitada pela adição de um agente dispersante. A seleção de sistemas dispersantes ainda se dá, em grande parte, pelo método de tentativa e erro, embora o conhecimento dos mecanismos de estabilização seja importante na solução de problemas relacionados à dispersão de pós em líquidos. O objetivo dessa dispersão é aumentar o molhamento das partículas pelo solvente, promover a separação das partículas, impedir a reaglomeração das mesmas e proporcionar uma distribuição homogênea de pó na suspensão.

Uma fração volumétrica elevada torna a suspensão dilatante (viscosidade aumenta com o cisalhamento) devido à necessidade do sistema aumentar seu volume para permitir a passagem de partículas que se repelem passando próximas umas das outras (LANGE, 1989).

#### **2.3.4 Processo**

O processo por gelcasting consiste na imobilização das partículas em suspensão através da polimerização *in situ* de monômeros dissolvidos em meio aquoso após o preenchimento do molde. Uma característica do processo é que apesar da drástica alteração em seu comportamento reológico, a densidade da suspensão é

aproximadamente a mesma que a da peça gelificada. A Figura 2.3.1 apresenta o fluxograma do processamento via gelcasting.

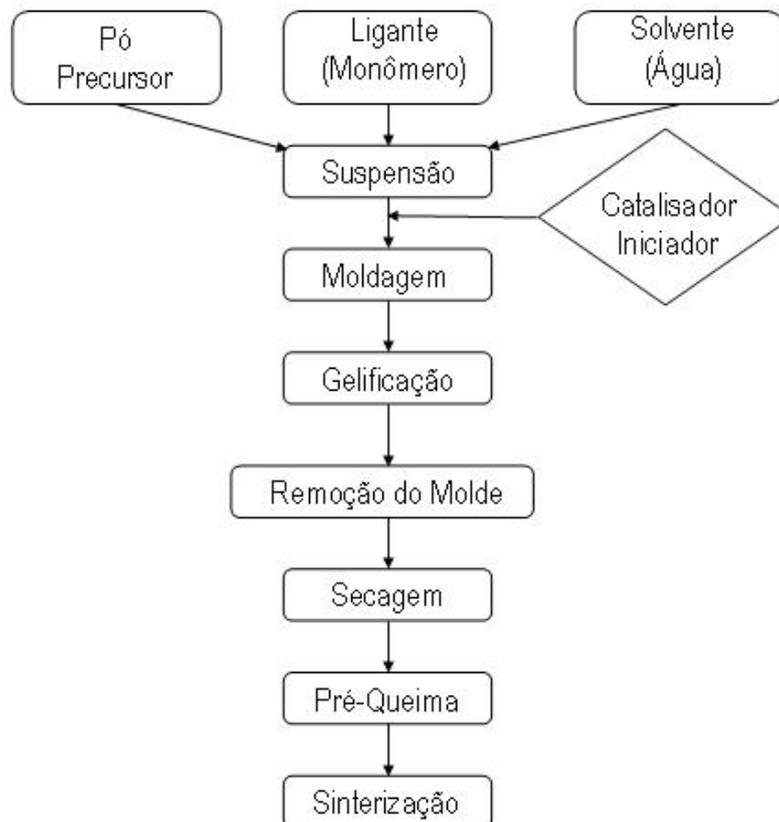


FIGURA 2.3.1: Fluxograma geral ilustrando as etapas do processo gelcasting para materiais cerâmicos (YOUNG; OMATETE; JANNEY; MENCHHOFER, 1991).

Embora existam sistemas baseados em outros solventes, a água é o solvente comumente utilizado. Dentre os diferentes tipos de monômeros que vêm sendo utilizados, destacam-se a Metacrilamida (MAM) e a Hidroximetil-acrilamida (HMAM). Como formadores de ligações cruzadas (agente reticulante) as escolhas mais comuns incluem o Metileno Bisacrilamida (MBAM) e o Poli (Etileno Glicol Dimetacrilato) (PEG-DMA).

Todos os componentes são misturados e homogeneizados, com exceção do iniciador, que é adicionado nos últimos instantes deste processo. Recomenda-se

que seja feita a desaeração da suspensão antes da moldagem. A suspensão resultante é vertida no molde onde gelifica, adquirindo o formato da peça (JANNEY et al., 1998).

Durante este processo existe pouca interação com as paredes do molde facilitando a extração da peça. Uma grande gama de materiais pode ser usada para a construção de moldes. No caso de moldes definitivos para uso industrial o material indicado é o alumínio anodizado. No entanto, em escala laboratorial, e durante a confecção de protótipos, o vidro e o PVC podem ser mais adequados apresentando maior versatilidade para o desenvolvimento dos trabalhos experimentais. Não existem limitações com relação ao tamanho e geometria da peça, assim como a secções de diferentes larguras.

Persulfato de Amônia (APS) é o iniciador típico, assim como Tetrametil-Etileno-Diamina (TEMED), o catalisador freqüentemente adicionado para acelerar a dissociação do APS e assim desencadear a polimerização via radical livre. A relação entre monômeros simples e formadores de ligação cruzada varia entre 2:1 a 6:1 influenciando na velocidade de gelificação e na rigidez da amostra gelificada.

Uma vez que as ligações cruzadas estão presentes em cerca de 20% da massa de material orgânico, o solvente pode ser retirado diretamente por uma etapa de secagem simples. Na peça seca, o polímero formador do gel pode ser retirado através do processo de pirólise térmica (queima do ligante). A porcentagem de polímero a ser eliminada após a secagem varia de 2 a 4% em relação a massa de pó, quando conduzida em atmosfera oxidante, teor semelhante ao encontrado em outros processos.

A não-existência de gradientes depende da perfeita homogeneidade da suspensão dispersa. Um fator que interfere nessa homogeneidade é a sedimentação,

responsável por gerar gradientes de compactação na direção vertical. O uso de partículas na faixa coloidal, menos propensas à sedimentação e de alto teor de sólidos na suspensão, tendem a minimizar este fator.

### **2.3.5 Vantagens / Dificuldades**

O processo gelcasting tem se mostrado versátil, uma vez que pode não só originar formas complexas, apresentando secções espessas e finas em uma mesma peça, como também permite produzir peças de grandes dimensões. Essa capacidade se dá pela fluidez da suspensão que possibilita o preenchimento de cada um dos detalhes do molde. Os componentes produzidos por este processo apresentam grande reprodutibilidade dimensional, devido à ausência de gradientes de concentração de pó no corpo a verde, assim como alto módulo de Weibull para resistência mecânica, se comparado com peças originadas por processos semelhantes.

Grande parte dos custos de peças de cerâmicas técnicas vem da etapa de usinagem devido à alta dureza dos materiais cerâmicos, exigindo o uso de ferramentas de diamante. Comportamento similar é esperado no caso de pós metálicos endurecidos por dispersão de óxidos. Através do processo de gelcasting a peça pode ser torneada antes da queima, após secagem, de forma mais rápida e utilizando ferramentas de menor custo. Isso possibilita modificações em pequenos lotes sem a necessidade de retrabalho do molde (ORNL, 2004).

Além das vantagens já citadas, podem ser destacadas ainda um ciclo rápido de produção, boa resistência mecânica em todas as etapas do processo, a possibilidade de uso de uma grande variedade de materiais diferentes e poucos, se existentes, defeitos formados durante a moldagem.

Os maiores desafios do processo se encontram na adequada dispersão do pó e na maximização do teor de sólidos na suspensão mantendo sua viscosidade em níveis baixos.

### **2.3.6 Gelcasting de Pó Metálico**

De acordo com o primeiro artigo publicado a respeito deste processo de conformação, gelcasting é uma técnica genérica que tem sido utilizada com sucesso para a produção de peças cerâmicas a partir de diferentes matérias primas com igual índice de sucesso (YOUNG et al, 1991).

No entanto, em seu primeiro artigo a respeito de gelcasting de materiais metálicos , o seguinte comentário é acrescentado por um dos autores do artigo mencionado anteriormente:

*“Esta aplicação apresentou diversos desafios não encontrados previamente nas cerâmicas. Em particular, problemas causados pelo grande tamanho de partícula e sua alta densidade. Problemas adicionais foram causados pela remoção do ligante”* (JANNEY,1995)

Uma das principais diferenças na gelificação de pós metálicos ocorre pelas diferenças de tamanho / densidade em relação aos pós cerâmicos. Vantagens que podem ser esperadas desse diferencial são: menor tendência à formação de aglomerados devido ao maior tamanho de partículas e a formação de canais mais largos, facilitando a secagem / queima do ligante. No entanto, podemos esperar dificuldades com relação à segregação originada da alta velocidade de deposição devido à maior densidade e tamanho das partículas. Esta segregação leva a uma maior tendência ao empenamento e defeitos de secagem. Além disso, devido ao maior tamanho das partículas, é esperado um comportamento reológico dilatante.

A formulação da solução utilizada para o gelcasting de pó metálico possui tipicamente os mesmos componentes usados para produzir peças cerâmicas, tendo variação apenas nas concentrações com a finalidade de aumentar a resistência mecânica a verde. O catalisador pode ser substituído por energia térmica conforme indicado em outro artigo de mesmo autor (JANNEY, REN, VISWANATHAN, 1996).

## **2.4 Tratamentos Térmicos**

O tratamento térmico das amostras conformadas por gelcasting apresenta duas fases distintas. Essas fases diferem em objetivo, faixa de temperatura, atmosfera adequada e resultados. Estudo realizado em fins da década de 1990 (SAKAMOTO, 1999) analisou as diferentes possibilidades com relação ao tratamento térmico de amostras metálicas produzidas por gelcasting.

### **2.4.1 Pré-Queima**

O processo de pré queima tem como objetivo a retirada do material orgânico utilizado para proporcionar a resistência mecânica do corpo à verde. A retirada deste material ocorre em temperaturas de até 500° C. Esta temperatura costuma ser suficiente para a remoção do material orgânico sem favorecer o processo de oxidação do aço inoxidável. A temperatura exata deste tratamento térmico é determinada por técnicas de caracterização térmica. Com isso se identifica a região onde ocorre a queima do material orgânico, caracterizada por picos exotérmicos, assim como o ponto onde se inicia a oxidação do material metálico, caracterizada por picos endotérmicos.

Tendo a finalidade de retirar o material orgânico (composto basicamente de carbono) da amostra é aconselhável a utilização de uma atmosfera oxidante. Desta forma o carbono será eliminado pela pirólise das cadeias poliméricas, seguida de oxidação,

gerando monóxido e dióxido de carbono (ambos gasosos). Atmosferas neutras ou redutoras levarão a uma menor eliminação do carbono na forma gasosa, retendo regiões de carbono calcinado sólido na amostra. German (1994) defende que a extração mais adequada do material orgânico se dá em atmosferas baseadas em misturas de hidrogênio e nitrogênio. Outra possibilidade é a pré-queima no ar atmosférico.

A retirada do material orgânico leva a perda de resistência mecânica da peça. A partir deste momento amostras devem ser manuseadas cuidadosamente até o fim do tratamento térmico.

#### **2.4.2 Sinterização**

O processo de sinterização tem por objetivo a formação de ligações químicas primárias entre as partículas da amostra sem levá-las a fusão. Este processo é acompanhado da densificação da peça aumentando a resistência mecânica da peça. Segundo Chiaverini (2001) a configuração adequada de sinterização para aços inoxidáveis está em uma temperatura entre 1095°C e 1290°C por um tempo mínimo de 30 a 60 minutos. As atmosferas mais adequadas para o processamento deste material são hidrogênio, amônia dissociada ou vácuo.

Sakamoto (1999) em sua pesquisa, atinge conclusões semelhantes com relação as atmosferas adequadas para o processo. A utilização de hidrogênio puro é julgada adequada, apesar do risco de acidentes por explosão. Isso leva a utilização de uma mistura com um pequeno percentual de hidrogênio diluído em nitrogênio. As amostras processadas no vácuo também foram julgadas adequadas contanto que este não leve a depleção de cromo.

A sinterização da peça de aço inoxidável exige altas temperaturas (acima de 1000°C). Nesta etapa, responsável pela resistência mecânica final e densificação

da peça desejada, existe uma maior tendência de oxidação do aço, o que requer um cuidado básico: a utilização de uma atmosfera redutora, por exemplo argônio adicionado de 4% de hidrogênio (H<sub>2</sub>) (JANNEY, 1996).

### 3 Procedimento Experimental

O procedimento utilizado neste estudo tem por objetivo a produção de materiais reforçados por partículas, sendo produzidos em três etapas independentes. A primeira etapa é a incorporação das partículas cerâmicas de reforço ao pó metálico. Materiais desta natureza recebem o título de ligas ODS (Oxide Dispersed Strengthened) ou ligas reforçadas por dispersão de óxidos. Para esta finalidade submetemos ambos os componentes em estado sólido a moagem por alta energia em duas proporções diferentes. Como grupo de controle relativo das propriedades mecânicas, o material da matriz foi submetido ao mesmo processo, porém sem a incorporação de reforços.

Dois grupos de controle adicionais foram criados, produzindo amostras por gelcasting a partir do material (aço inoxidável 316L) como recebido do fabricante e depois de calcinado, a fim de se investigar alguns efeitos percebidos nos resultados preliminares.

A segunda etapa consistiu na conformação fluida do material resultante pelo processo gelcasting e avaliação de suas propriedades. Foram então moldadas peças cilíndricas na forma de pastilhas para avaliação das propriedades do compacto.

A etapa final se constitui nos tratamentos térmicos necessários para se alcançar as propriedades mecânicas e características microestruturais adequadas.

### 3.1 Moagem de Alta Energia

#### 3.1.1 Equipamento

Para a realização da moagem de alta energia foi utilizado um moinho planetário FRITSCH modelo Pulverisette 5 (Figura 3.1.1), cujas características são apresentadas na Tabela 3.1.1, determinando a região de trabalho de moagem.



FIGURA 3.1.1: Moinho FRITSCH Pulverisette 5.

TABELA 3.1.1: Características do moinho FRITSCH Pulverisette 5

Máximo tamanho de Partícula	10mm
Quantidade máxima	Até 4 X 225ml
Granulometria final	<1 $\mu$ m
Dimensões (LXPXA)	58 X 67 X 57 cm

O moinho suporta dois jarros iguais, que devem ser balanceados, com relação ao peso, para maior eficiência e segurança. Estes jarros foram confeccionados conforme projeto encontrado no Anexo A em aço AISI 52100 temperado e revenido

de forma a alcançar uma dureza de aproximadamente 60 Rockwell C. A geometria do jarro foi definida seguindo a geometria utilizada nos outros jarros já em uso no laboratório. A Figura 3.1.2 mostra um dos jarros utilizados e o posicionamento dos jarros sobre a plataforma.



FIGURA 3.1.2: Jarro de moagem e seu posicionamento / fixação no interior do moinho planetário FRITSCH modelo Pulverisette 5.

Os meios de moagem selecionados foram rolamentos tratados termicamente produzidos em aço cromo AISI 52100.

### **3.1.2 Reagentes e Componentes**

O material utilizado como base para este estudo foi o Aço Inox 316L em pó (Hoganas). A ficha técnica fornecida pode ser encontrada no Anexo B. O material de reforço cerâmico utilizado foi Alumina A1000-SG (Alcoa) – curva de distribuição de tamanho de partículas apresentada no Anexo C.

Como aditivo de processo foi adicionado ácido esteárico (Mallinckrodt Baker, Inc). Este material é utilizado como surfactante, reduzindo o efeito da soldagem a frio. O ácido esteárico forma uma camada sobre a partícula dificultando a soldagem a frio.

### 3.1.3 Processo

Três formulações foram selecionadas para esta etapa do estudo. O aço inoxidável puro, e com a adição de 5% e 10% em peso de alumina, relativo a massa da matriz. A cada moagem foi adicionado 3%, em relação à massa de aço, de ácido esteárico, a fim de minimizar a formação de aglomerados. Com isso, as porcentagens de reforço na mistura total sofrem um pequeno decréscimo. A Tabela 3.1.2 relaciona quantidades e porcentagens, em massa, relacionadas a cada uma das formulações.

TABELA 3.1.2: Formulação das ligas ODS produzidas.

	Formulação 1 (0%) $\rho=8,000 \text{ g cm}^{-3}$		Formulação 2 (5%) $\rho=7,632 \text{ g cm}^{-3}$		Formulação 3 (10%) $\rho=7,325 \text{ g cm}^{-3}$	
	Massa	%	Massa	%	Massa	%
Aço	28g	97,1%	28g	92,6%	28g	88,5%
Alumina	0g	0%	1,4g	4,6%	2,8g	8,9%
Ac.Esteárico	0,84g	2,9%	0,84	2,8%	0,84g	2,6%
Massa Total	28,84g	—	30,24	—	31,64	—

Considerando a densidade do aço inoxidável 316L de  $8,000 \text{ g cm}^{-3}$  (GERMAN, 1994) e a densidade da alumina de  $3,970 \text{ g cm}^{-3}$  (CALLISTER, 2001) temos as densidades equivalentes de cada formulação conforme apresentada na Tabela 3.1.2 calculada levando em conta a proporcionalidade da adição do reforço.

O processo geral de moagem segue o fluxograma delineado na figura 3.1.3 para a moagem do material e conseqüente incorporação do reforço. Os parâmetros de moagem e o processo seguido para suas definições são detalhados na seção 4.1 dentro de “Resultados e Discussão” e foram determinados pela análise realizada em imagens de microscopia eletrônica de varredura realizada em laboratório externo

(Shimadzu, SSX 550, Universidade Estadual de Ponta Grossa) de pós produzidos sob diversas condições.

A primeira etapa consiste na moagem de alta energia em atmosfera de argônio por 60 horas, totalizadas em períodos de 150 minutos com intervalos de 15 minutos entre eles a fim de evitar o superaquecimento. A cada intervalo ocorria a inversão dos sentidos de rotação do moinho a fim de minimizar a aglomeração junto as paredes do jarro. A aglomeração percebida nas primeiras análises por MEV levou a inclusão de uma etapa intermediária de desaglomeração mecânica sendo submetido a uma moagem de 40 rotações por minuto por 60 minutos sem intervalos, mas com inversões a cada período de 15 minutos. A descarga manual do moinho é seguida por uma etapa de limpeza de 15 minutos a 120 rotações por minuto com a adição de álcool etílico. Esta etapa tem por finalidade retirar o material incorporado às paredes do moinho e meios de moagem, garantindo a constância da formulação da carga seguinte.

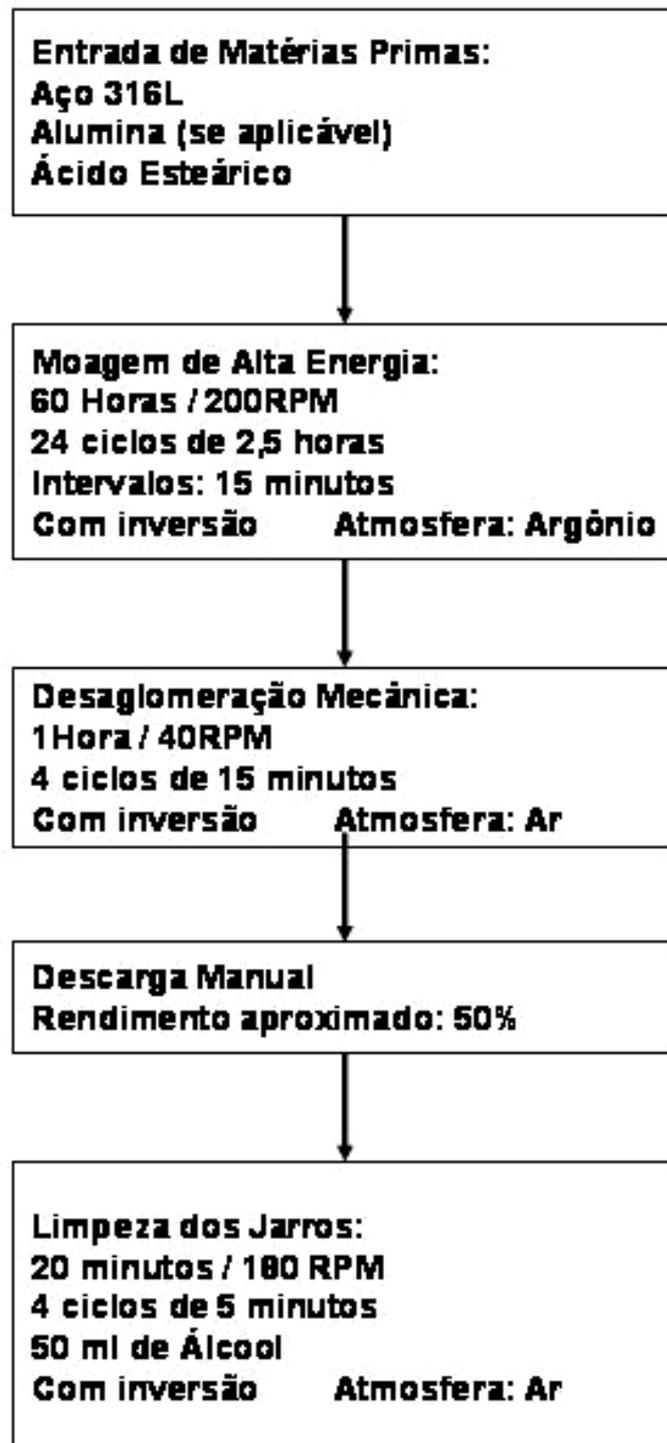


FIGURA 3.1.3: Fluxograma de processamento por MAE.

## **3.2 Gelcasting**

### **3.2.1 Equipamento**

A produção via gelcasting não depende fortemente de equipamentos. O equipamento básico é o molde onde se define a geometria e acabamento superficial da peça. Para a produção dos corpos-de-prova foram confeccionados inicialmente 5 modelos da peça com geometria cilíndrica em aço 1010 (7mm de espessura por 11mm de diâmetro). Estas peças, por sua vez, foram fixadas a base de uma caixa de secção retangular (paralelepípedo) de papel cartão, a qual foi preenchida por uma resina de silicone, própria para a confecção de moldes. O nível de detalhamento alcançado por este processo de fabricação de molde chega às estrias existentes na região torneada nas faces dos modelos. Este molde apresentou ainda a propriedade de apresentar uma camada não perfeitamente gelificada junto à interface com o molde que, associado à flexibilidade do molde, facilitou o processo de extração das peças. Essa camada superficial não completamente gelificada foi retirada com o auxílio de uma lixa ou espátula.

O processo de degasificação foi inicialmente tentado por vácuo no interior de um dessecador com uma bomba de vácuo ligado a ele. Um segundo processo foi julgado mais adequado com o uso de uma mesa vibratória programada para vibração em 100 Hz, durante o preenchimento do molde e por mais um minuto após o preenchimento da última cavidade do molde.

### **3.2.2 Reagentes e Componentes**

A primeira definição com relação aos reagentes do processo de gelcasting é a escolha entre um meio aquoso ou um solvente orgânico. O meio aquoso foi

selecionado para esta pesquisa por sua baixa toxicidade e custo, e pelo fato de o aço inoxidável não sofrer oxidação neste meio.

A solução de monômeros selecionada foi a de metacrilamida (MAM) – Aldrich - e hidroximetilacrilamida (HMAM) – Aldrich - nas proporções indicadas pela Tabela

3.2.1. O monômero HMAM foi responsável pela formação das ligações cruzadas.

TABELA 3.2.1: Formulação da solução de monômeros.

<b>Premix (Solução de Monômeros)</b>	<b>Quantidade</b>	<b>(p. %)</b>
Água	18,02 g	60.0
MAM (98 p%, pó)	3,50 g	11.7
HMAM (48 p%, solução aquosa)	8,48 g	28.3
<b>Amostra gelificada</b>	<b>Quantidade</b>	<b>(vol. %)</b>
Solução de Monômeros	2,50 g	62.0
Aço Inoxidável 316L	12,26 g	38.0
TEMED	Aprox. 0,03 ml	-
Poliacrilato de amônia	Aprox. 0,03 ml	-
APS (10 p%, solução aquosa)	Aprox. 0,03 ml	-

A fim de facilitar a desaglomeração e melhorar a fluidez da suspensão foi adicionada uma gota (volume aproximado de 0,03 ml) de poliacrilato de amônia (Dispersal 130 – LUBRIZOL) à suspensão.

Foi adicionada uma gota (volume aproximado de 0,03 ml) de catalisador - tetrametiletenodiamina (TEMED), ACROS Organics.

O iniciador Persulfato de Amônia (APS) – ACROS Organics - é diluído em água destilada. Testes preliminares utilizaram uma diluição de 50% em massa. A evolução da revisão bibliográfica e os resultados dos testes preliminares levaram a alteração da concentração para 10% em massa. É adicionada uma gota desta solução diluída à solução. O volume aproximado da gota é 0,03 ml .

As formulações a serem conformadas e analisadas foram anteriormente descritas na seção 3.1.3 como formulações 1, 2 e 3. Foram ainda confeccionadas amostras

utilizando o pó como recebido e depois de calcinado a 500°C por 2 horas para eliminação de orgânicos, sem moagem. Esta temperatura de calcinação foi estabelecida após ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura (taxa de aquecimento de 10°C/min, até 500°C) do pó como recebido (DSC NETZSCH 200 F3).

O teor de sólido máximo alcançado, ainda mantendo a fluidez necessária para garantir o preenchimento do molde, foi de 38% em volume.

### **3.2.3 Processo**

À solução de monômeros descrita na seção anterior, é adicionado a uma das variedades de pó metálico, o poliacrilato de amônia e o catalisador (TEMED) seguindo as proporções indicadas pela tabela 3.2.2. A homogeneização é realizada manualmente agitando-se vigorosamente a suspensão com o auxílio de uma espátula.

Depois de homogeneizado uma gota da solução diluída (10 wt%) de iniciador é adicionada e energicamente homogeneizada de maneira manual. A seguir é vertida a mistura em cada uma das cinco cavidades no molde, que se encontra sob vibração para melhor preenchimento do molde e facilitar a retirada de bolhas. A cada vez que é vertida se submete à nova mistura homogeneização devido ao rápido processo de sedimentação. A vibração é mantida por um minuto após o preenchimento da última cavidade do molde.

Após a interrupção da homogeneização, o material é levado à estufa para secagem. Este processo pode ser analisado na Figura 3.2.2.

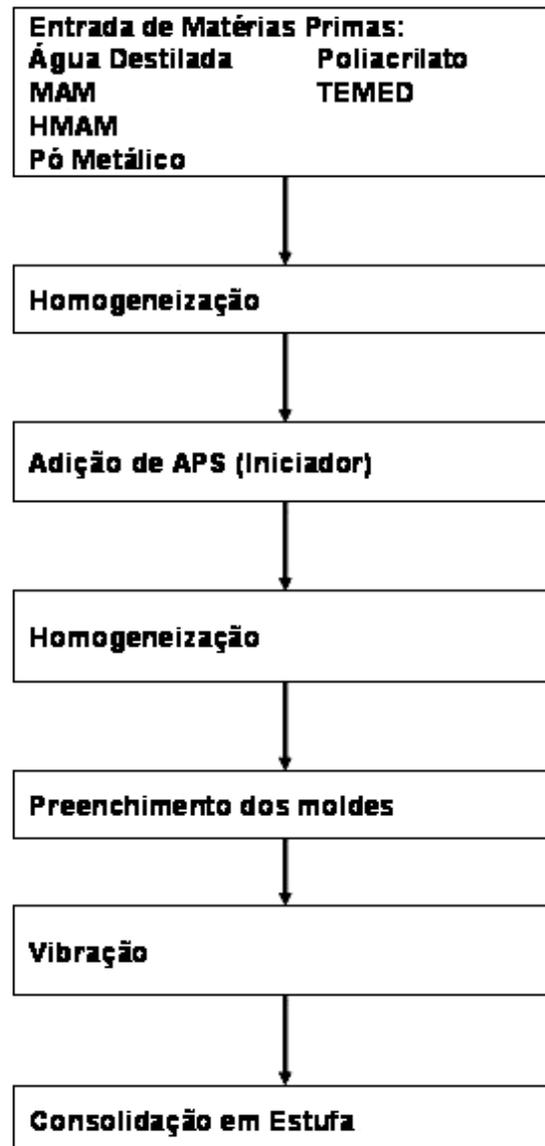


FIGURA 3.2.2: Fluxograma de processamento por gelcasting

Os processos de pré-queima, eliminação de orgânicos e sinterização serão detalhados na próxima seção.

### 3.3 Tratamentos Térmicos

#### 3.3.1 Pré Queima

Para definirmos o tratamento térmico para a remoção do gel obtido após a polimerização nos corpos conformados, fez-se uma Calorimetria Diferencial de Varredura de amostras gelificadas e secas, a uma taxa de 10°C/min, até 500°C (Netzsch, DSC 200 F3) como apresentado na Figura 3.3.1.

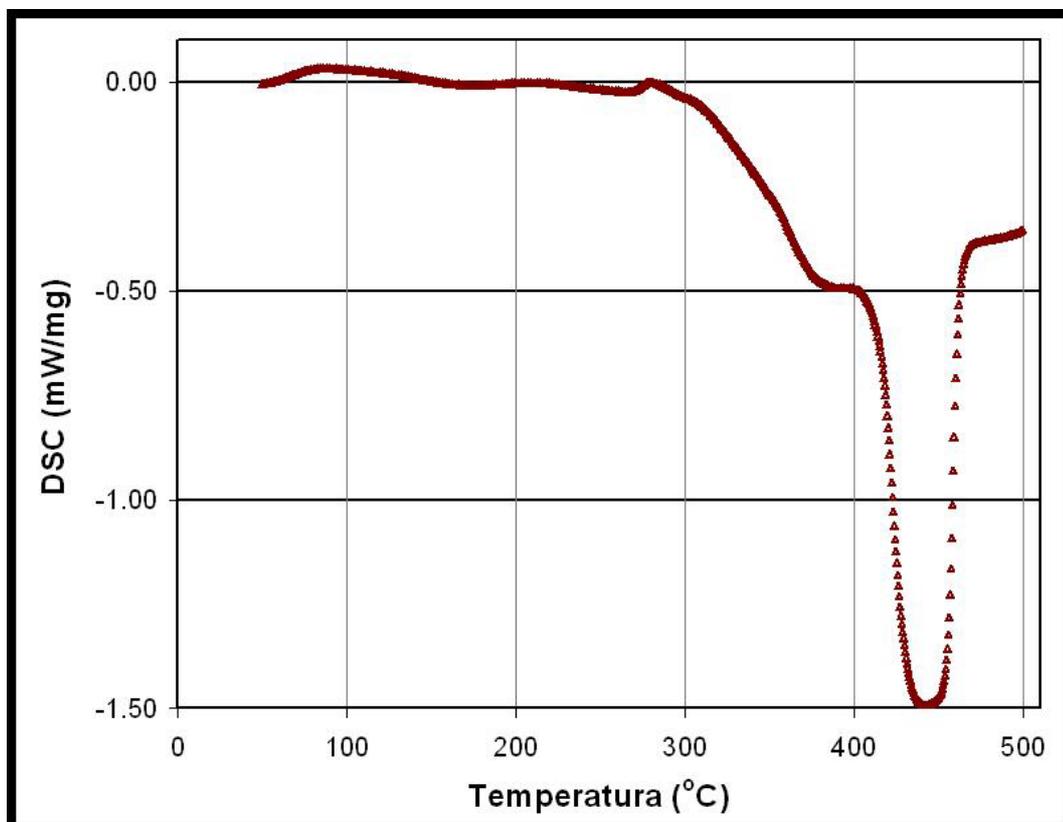


FIGURA 3.3.1: Calorimetria diferencial de varredura realizada na amostra gelificada para determinação da temperatura de pré queima

Com base no resultado obtido, foi feita a pré-queima ao ar em um forno Lindberg Blue. A curva de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min até 300°C passando para 1°C/min até alcançar 500°C. As amostras permaneceram no patamar de 500°C durante 120 minutos e foram resfriadas a 10°C/min até a temperatura ambiente.

### **3.3.2 Sinterização**

A sinterização foi realizada em atmosfera controlada (vácuo) a fim de minimizar a oxidação. Foram queimadas cinco peças de cada vez, posicionadas próximas uma das outras, a fim de evitar gradientes térmicos no interior do forno. A temperatura nominal de programação do forno foi de 1100 °C com velocidade de aquecimento de 10°C/min e patamar de 120 minutos. Entretanto, leituras do termopar indicaram que a temperatura máxima alcançada foi de 1030 °C aproximadamente. Este limitante térmico será discutido posteriormente.

### 3.4 Caracterização das Amostras

#### 3.4.1 Caracterização Física das Amostras

Através da medida dos pesos seco, úmido e imerso de cada uma das amostras, e se utilizando o princípio de Arquimedes (ASTM, 1988) foram caracterizadas fisicamente as amostras em seus diferentes estágios. As propriedades levantadas foram densidade aparente (DA), teor de absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA), utilizando-se:

Para se alcançar estes resultados foram seguidas as seguintes equações:

$$AA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \cdot 100 \quad (1)$$

$$PA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \cdot 100 \quad (2)$$

$$DA = \frac{PA}{AA} \quad (3)$$

#### 3.4.2 Caracterização Mecânica das Amostras

A resistência mecânica das peças foi avaliada por um teste de compressão diametral (ASTM, 1990) realizado em uma máquina universal de ensaios INSTRON 5584 equipado com uma célula de carga de 5KN e uma velocidade de deslocamento programada em 1mm/min. A resistência foi calculada através da equação (4).

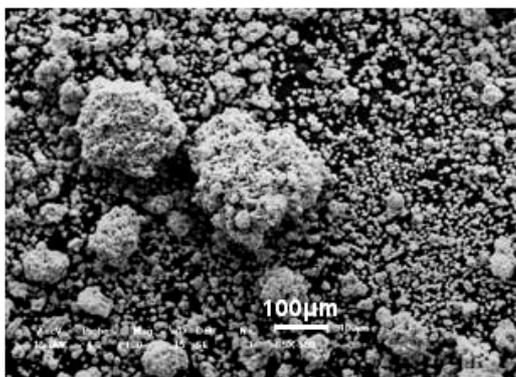
$$\sigma = \frac{2F}{\pi h D} \quad (4)$$

Antes deste processo as amostras foram secas novamente em estufa por no mínimo 24 horas a 70°C a fim de eliminar qualquer umidade residual absorvida durante a estocagem. O processo foi repetido para amostras a verde e sinterizadas.

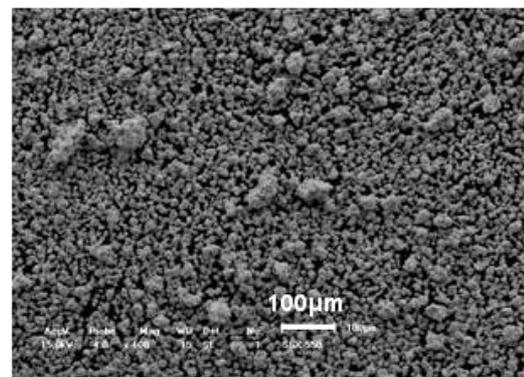
## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Seleção dos Parâmetros de Moagem

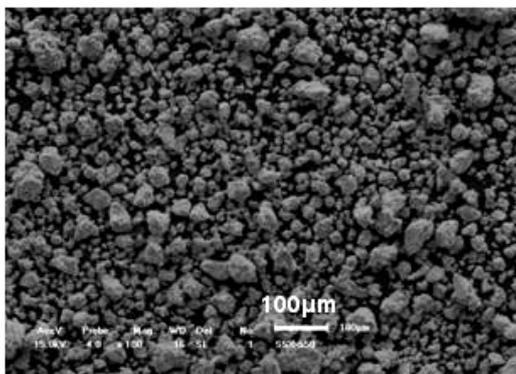
A Figura 4.1.1 mostra o resultado dos experimentos realizados com diferentes tempos de moagem e analisados através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas diversas microscopias podemos observar um pó fino e com granulometria estreita apresentando ainda alguns aglomerados de partículas.



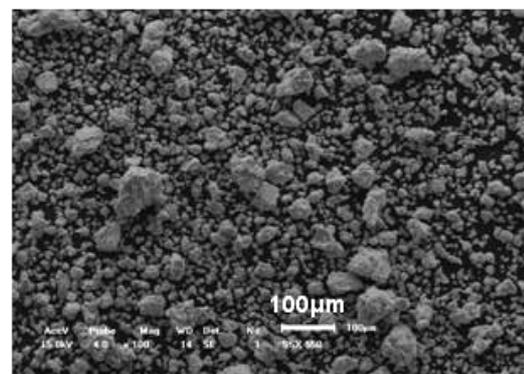
60 Horas sem desaglomeração



60 Horas com desaglomeração



120 Horas sem desaglomeração



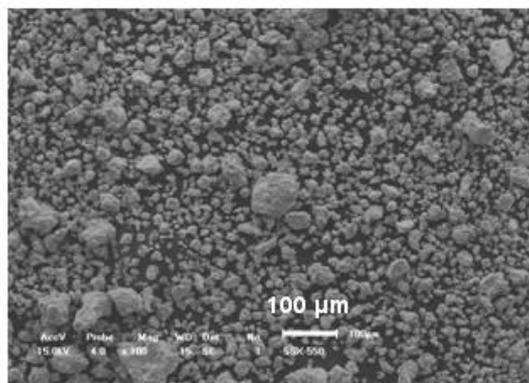
120 Horas com desaglomeração

FIGURA 4.1.1: MEVs do pó metálico (316L) moído por diferentes tempos, com e sem desaglomeração mecânica utilizando uma relação de carga de 20:1 (Aumento de 100X).

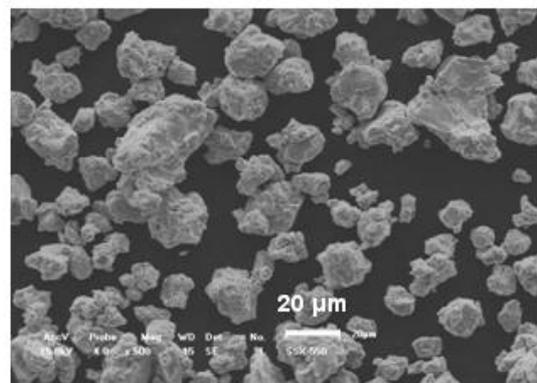
A desaglomeração mecânica foi visivelmente efetiva no pó, reduzindo o tamanho e quantidade de aglomerados. No entanto, as moagens por tempos superiores não apresentaram melhoria significativa no tamanho de partícula ou sua distribuição. A

amostra mais adequada, com base nas imagens obtidas, foi àquela submetida ao processo de moagem por 60 horas e posterior desaglomeração.

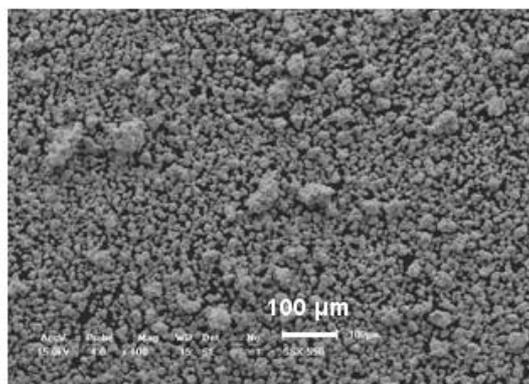
Foram testadas ainda as relações de carga do moinho, entre massa de meios de moagem e de material a ser moído, de 20:1 e de 40:1. A Figura 4.1.2 apresenta os MEVs relacionados à situação considerada mais favorável (60 horas com desaglomeração mecânica).



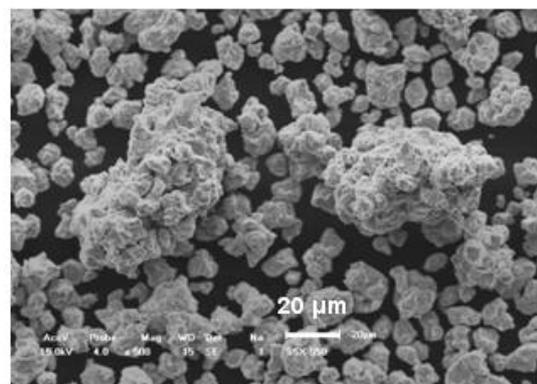
Relação 40:1 Aumento: 100X



Relação 40:1 Aumento: 500X



Relação 20:1 Aumento: 100X



Relação 20:1 Aumento: 500X

FIGURA 4.1.2: MEVs apresentando as características de acordo com a variação do fator de carga do moinho.

Através do aumento de 100 vezes é possível notarmos a existência de aglomerados em ambos os casos, no entanto a relação de 20:1 apresenta distribuição granulométrica mais uniforme. Com o aumento de 500 vezes, podemos perceber esta maior uniformidade se desconsiderarmos os aglomerados que, como analisado antes, existe em ambas.

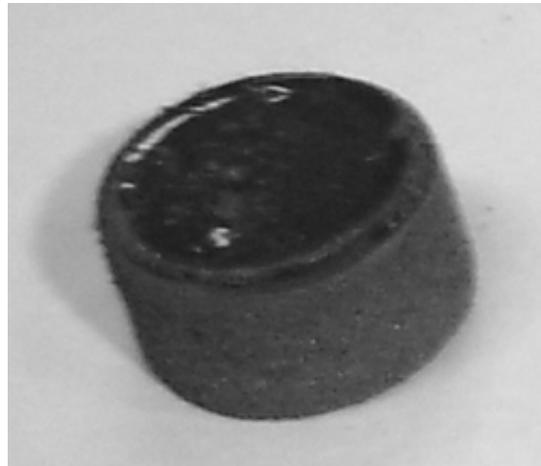
## 4.2 Formação de Espuma

Durante a confecção de amostras preliminares, foi utilizado o pó em duas formas: o pó solto extraído do moinho e o pó que permaneceu colado à parede do jarro. Esse pó, apesar de ser considerado inadequado, pois não há controle sobre o tempo em que ele permaneceu submetido à moagem, foi julgado adequado para os testes iniciais.

Durante a moldagem das primeiras peças, um fato despertou interesse. O pó como recebido resultou em suspensões com tendência a formar espuma, proporcionando amostras com grande quantidade de defeitos como mostra a Figura 4.2.1 (a). O fenômeno não se verificou com qualquer dos pós submetidos à moagem de alta energia como mostrado na Figura 4.2.1 (b).



(a) Pó sem moagem



(b) Pó Moído

FIGURA 4.2.1: Apresentação de amostras feitas com o pó recebido antes (a) e após a moagem (b).

Após a análise de possíveis variáveis, considerou-se provável que os aditivos de processo, adicionados ao pó fornecido para uso nas rotas tradicionais de conformação de pós metálicos, atuem como agentes espumantes. Os componentes Kenolube (lubrificante de formulação proprietária da Hoganas) e o estearato de lítio

foram identificados como os possíveis agentes formadores de espuma, dentre os componentes relacionados na ficha técnica do pó (ANEXO B).

Existem duas possíveis rotas, devido ao fenômeno ilustrado na Figura 4.2.2, para que os agentes de processo perdessem seu efeito espumante com a moagem de alta energia. A primeira seria a evaporação na forma de gás devido à alta temperatura atingida no ponto e momento de impacto. A segunda possibilidade, e mais provável, seria a passagem dos aditivos da superfície para o interior das partículas durante o processo de consecutivas fraturas e soldagens ilustrado na Figura 4.2.2.

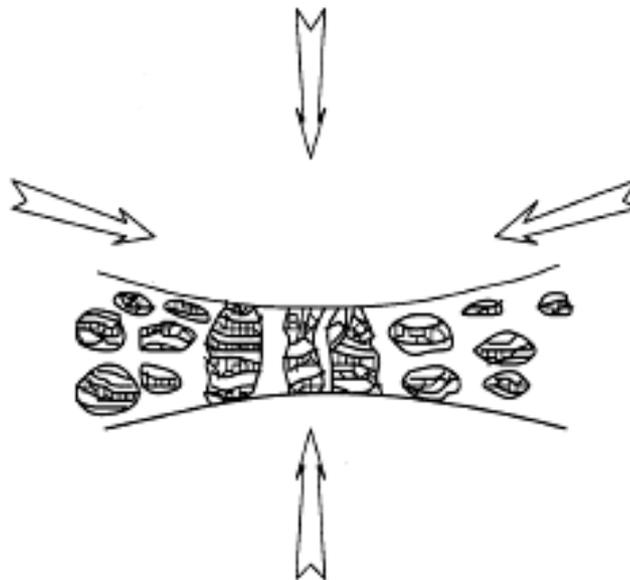


FIGURE 4.2.2: Impacto entre meios de moagem aprisionando partículas durante a moagem de alta energia (SURYANARAYANA, 2001).

O uso do pó fornecido foi avaliado após tratamento térmico a 500°C, com atmosfera ar, para eliminação dos aditivos. A eliminação dos aditivos ficou evidenciada na calorimetria diferencial de varredura, apresentada na Figura 4.2.3.

As reações exotérmicas que se estendem de 200°C até 480°C podem ser identificadas como a eliminação dos aditivos de processo, caracterizando a faixa de aplicação do tratamento térmico para esta finalidade. Um pequeno pico endotérmico a 100°C foi relacionado à eliminação de água residual.

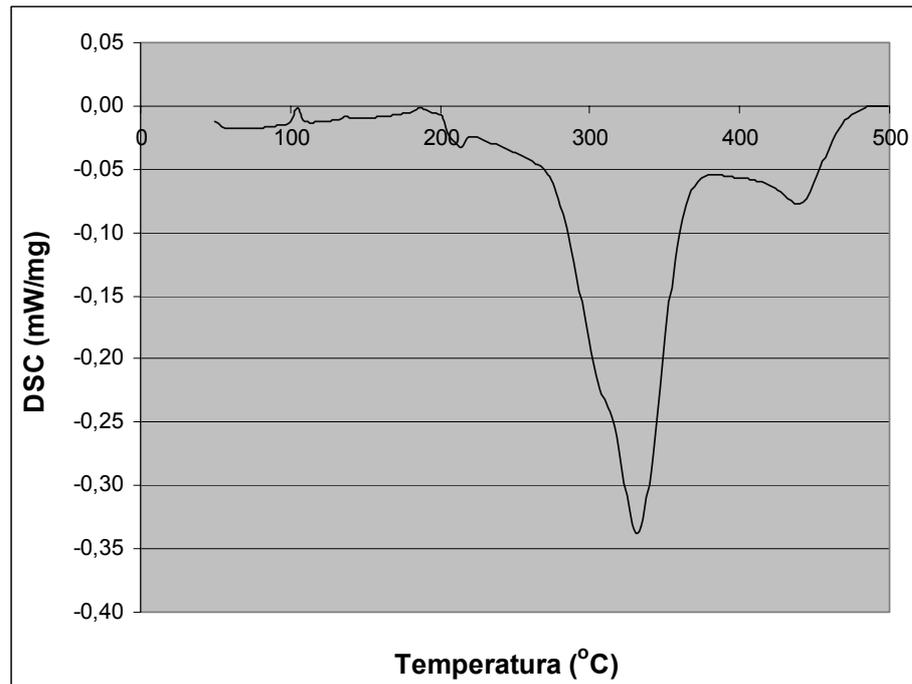


FIGURA 4.2.3: DSC da amostra de aço inoxidável como fornecida pela Metalpó.

### **4.3 Processo de Degaseificação**

Durante os primeiros experimentos não foi utilizado qualquer meio para a degaseificação da suspensão. Além disso, o uso de soluções concentradas de iniciador levava a uma gelificação rápida demais, impedindo que qualquer esforço no sentido de eliminar as bolhas de suspensão obtivesse êxito. A evolução do estudo de pesquisas anteriores levou a uma redução na concentração de iniciador para 10 p%. A redução da concentração de iniciador aumentou o tempo para gelificação

possibilitando agir na remoção das bolhas que surgem durante o processo de homogeneização manual.

As primeiras tentativas foram no sentido de remover as bolhas pela aplicação de vácuo. No entanto o preenchimento de todas as cavidades dos moldes para em seguida posicionar o molde na câmara de vácuo e iniciar a degaseificação levou a um resultado desigual, uma vez que cavidades preenchidas antes tinham um tempo maior para sedimentação e aprisionamento de bolhas. O vácuo não foi capaz de remover as bolhas, especialmente da região localizada no fundo da amostra. A Figura 4.3.1 ilustra uma região da amostra processada com a aplicação de vácuo, destacando a persistência de bolhas após a gelificação.

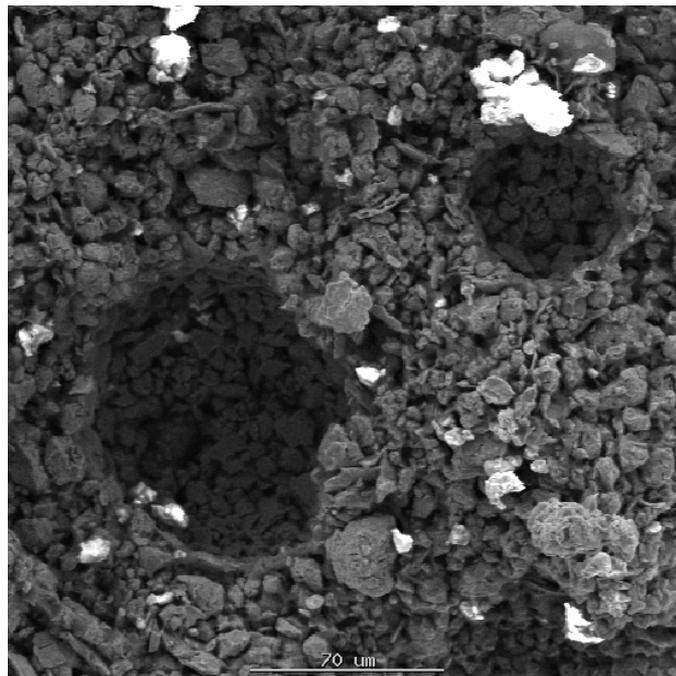


FIGURA 4.3.1: Cavidades associadas à formação de bolhas encontrada em peça moldada por gelcasting sob vácuo (aumento de 500X).

A tentativa seguinte foi mais bem sucedida e selecionada para a produção das amostras definitivas. A degaseificação em mesa vibratória durante a moldagem da suspensão apresentou o resultado adequado pelo fato da suspensão ser pseudoplástica e, com a aplicação de vibração, sofrer uma redução na viscosidade

aparente. Esta redução permitiu que as bolhas escapassem até a superfície. A vibração foi iniciada antes de começar o preenchimento do molde e mantida por um minuto após o preenchimento da última cavidade. A Figura 4.3.2 apresenta a microestrutura de uma amostra obtida por este processo, que se apresenta homogênea, sem a existência de poros deletérios às propriedades mecânicas desejadas. Observa-se ainda que o compacto reflete as características do pó, que tem distribuição granulométrica estreita e partículas com tamanho acima das dimensões coloidais. Essas características terão reflexos nas propriedades físicas do compacto, apresentadas na Seção 4.4.

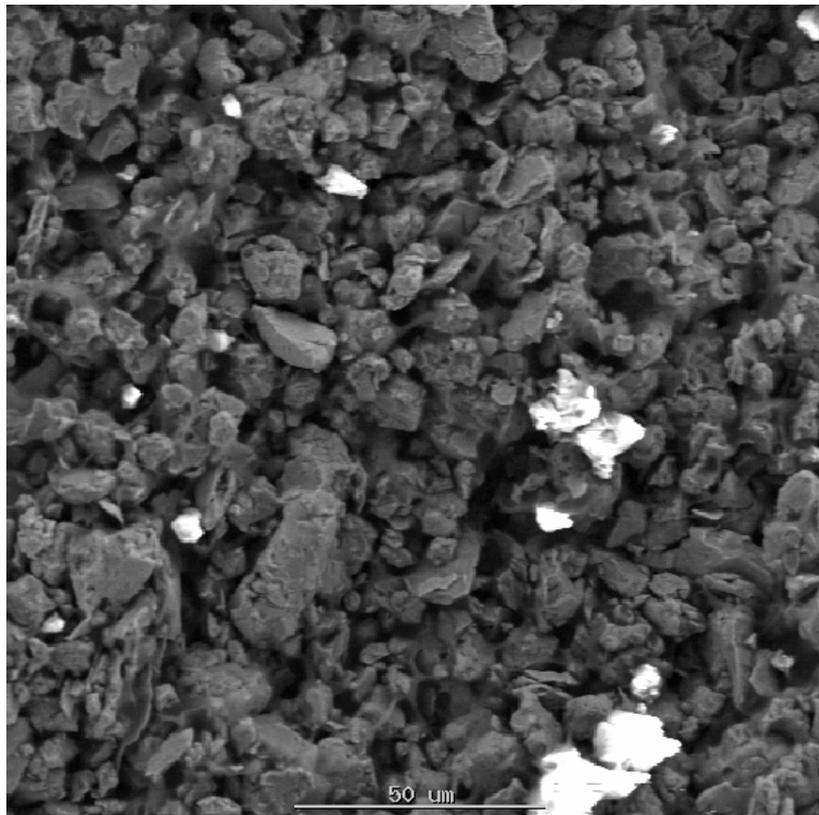
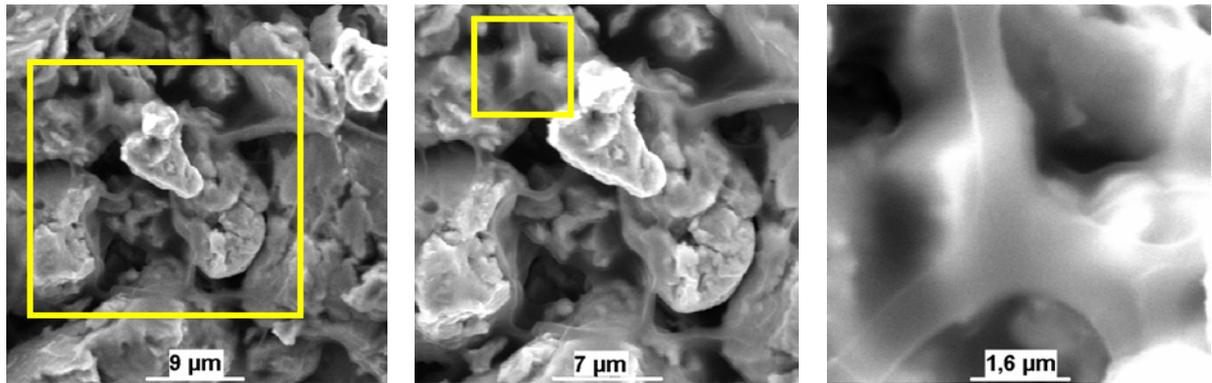


FIGURA 4.3.2: Estrutura obtida em peça moldada por gelcasting sob vibração (aumento de 750x).

Com o uso de aumentos maiores, podemos enxergar, além das partículas metálicas, também o polímero formado no processo de gelificação, aderido às partículas (Figura 4.3.3) sendo destacada na figura a região a ser estudada na figura seguinte com um maior aumento.



Aumento: 3500x

Aumento: 5000x

Aumento: 20000x

FIGURA 4.3.3: Cadeias carbônicas percolando as partículas do pó metálico em amostra gelificadas.

#### **4.4 Características Físicas das Amostras**

Através do método de Arquimedes foram calculadas a porosidade aparente, densidade aparente e porcentagem da densidade teórica tomando como base os valores contidos na tabela 3.1.2. Estes resultados, para as amostras a verde, são apresentados na Tabela 4.4.1. Para cada tipo de amostra são oferecidos três resultados: o mínimo, a média e o máximo, nesta ordem.

TABELA 4.4.1: Caracterização física das amostras a verde em água.

	Densidade Aparente (g cm <sup>-3</sup> )	Porosidade Aparente (%)	% da Densidade Teórica (%)
Como fornecido (10 amostras)	3,160	49,081	39,5
	<b>3,295</b>	<b>51,320</b>	<b>41,2</b>
	3,524	53,696	44,01
Calcinado (15 amostras)	3,144	50,096	39,3
	<b>3,345</b>	<b>52,466</b>	<b>41,8</b>
	3,501	57,658	43,8
Moído sem reforço (19 amostras)	2,742	45,301	34,3
	<b>3,131</b>	<b>50,507</b>	<b>39,1</b>
	3,571	56,434	44,6
Moído com 5% de Alumina (30 amostras)	2,653	46,250	34,7
	<b>2,984</b>	<b>48,765</b>	<b>39,1</b>
	3,390	51,927	44,4
Moído com 10% de Alumina (19 amostras)	2,596	39,192	36,3
	<b>3,176</b>	<b>49,322</b>	<b>40,7</b>
	3,728	57,273	46,3

Estas medidas foram realizadas também nas amostras sinterizadas a 1030°C. Os resultados estão na Tabela 4.4.2.

TABELA 4.4.2: Caracterização física das amostras sinterizadas a 1030°C no vácuo em querosene.

	Densidade Aparente (g cm <sup>-3</sup> )	Porosidade Aparente (%)	% da Densidade Teórica (%)
Como fornecido (5 amostras)	3,902	36,700	48,8
	<b>3,936</b>	<b>37,309</b>	<b>49,2</b>
	3,958	37,895	49,5
Calcinado (5 amostras)	3,550	38,614	44,4
	<b>3,685</b>	<b>40,636</b>	<b>46,1</b>
	3,794	43,108	47,425
Moído sem reforço (5 amostras)	3,895	42,947	48,7
	<b>3,920</b>	<b>44,114</b>	<b>49,0</b>
	3,990	46,110	49,9
Moído com 5% de Alumina (5 amostras)	3,558	38,757	46,6
	<b>3,836</b>	<b>42,052</b>	<b>50,3</b>
	3,968	44,413	52,0
Moído com 10% de Alumina (5 amostras)	3,711	41,159	48,6
	<b>3,842</b>	<b>43,234</b>	<b>52,4</b>
	4,038	45,000	54,2

As três propriedades se inter-relacionam intimamente, sendo a mais significativa para análise aquelas relacionadas à densidade.

As figuras 4.4.1, 4.4.2 e 4.4.3 sintetizam os dados das tabelas 4.4.1 e 4.4.2.

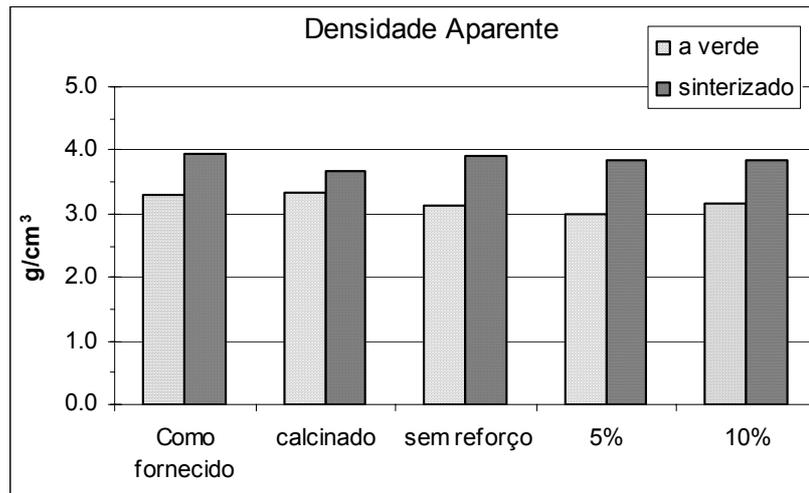


FIGURA 4.4.1: Densidade aparente das diversas amostras, a verde e sinterizadas.

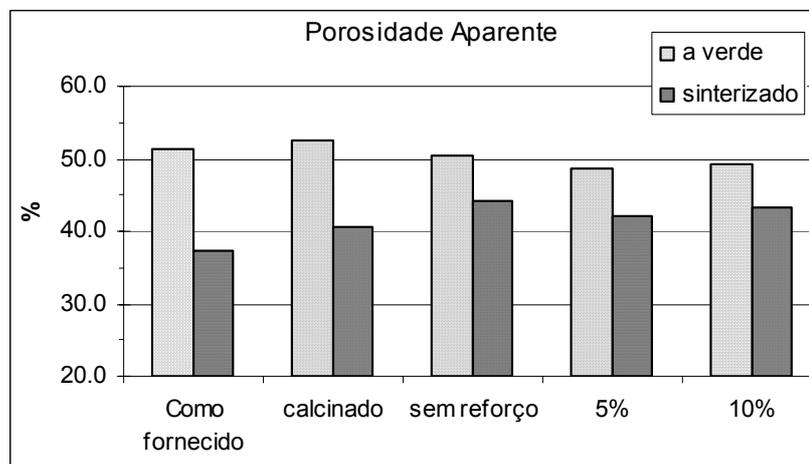


FIGURA 4.4.2: Porosidade aparente das diversas amostras, a verde e sinterizadas.

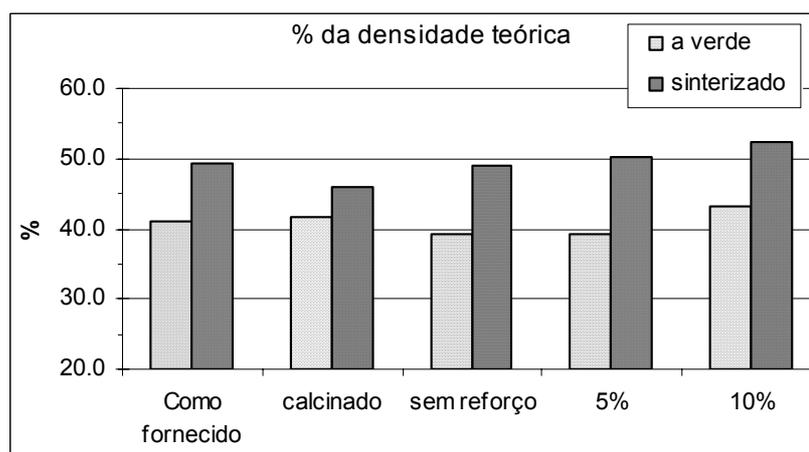


FIGURA 4.4.3: Porcentagem da densidade teórica das diversas amostras, a verde e sinterizadas.

Comparando-se as amostras moídas, sem reforço e com 5% e 10% de reforço, pode-se notar que a adição de alumina à matriz metálica não produziu nenhum

efeito perceptível, deletério ou benéfico, nas propriedades físicas dos compactos a verde. No entanto, comparando-se os pós moídos com os não-moídos, nota-se que houve uma redução na densidade aparente dos compactos. Isso indica que ao mesmo tempo em que houve uma redução do tamanho de partícula após o processo de moagem, houve também um estreitamento da distribuição de tamanho de partícula, o que diminuiu a densidade de empacotamento do pó. As distribuições granulométricas estreitas foram discutidas anteriormente e mostradas nas micrografias, Figuras 4.1.1 e 4.1.2. As amostras não foram verificadas com relação a transformações de fase ou deformação.

Apesar da menor densidade aparente, surge ao mesmo tempo uma menor porosidade aparente (Figuras 4.4.1 e 4.4.2) nas amostras moídas. Isso pode estar relacionado à redução do tamanho e aumento do número de poros. Além disso alterações na morfologia das partículas durante o processo de moagem de alta energia, não avaliadas nesta pesquisa, associados à presença do polímero, podem ter proporcionado um maior volume de poros fechados nestas amostras. Nas amostras não moídas, apesar da presença do gel, não houve bloqueio à penetração de líquido no interior dos poros, devido ao maior tamanho destes, o que resultou em uma estrutura de poros com maior conectividade.

Como apresentado na Figura 4.4.3, as amostras a verde apresentaram densidade de aproximadamente 40% da densidade teórica do material sendo moldado, o que era esperado, uma vez que a suspensão utilizada para a polimerização apresentava 38% em volume de aço inoxidável. Os outros 62% foram preenchidos com água ou polímero de massa específica muito menor que a do aço. Por isso a densidade a verde alcançada foi considerada adequada, dentro da limitação de empacotamento decorrente da distribuição de tamanho de partícula do pó moído.

Com relação às amostras sinterizadas observa-se que, dentre aquelas produzidas com pó não-moído, a produzida com pó não-calcinado apresentou densificação superior àquela produzida com pó calcinado. A calcinação do pó pode ter alterado as características da superfície das partículas, reduzindo o coeficiente de difusão superficial e, portanto, sua sinterabilidade.

Apesar de a densidade teórica ser de aproximadamente  $8 \text{ g cm}^{-3}$ , a densidade aparente obtida em amostras sinterizadas permaneceu próxima a  $4 \text{ g cm}^{-3}$  (50% da densidade teórica). Esta densidade menor apresenta efeitos prejudiciais em várias propriedades mecânicas e indica que a densificação das peças não foi suficiente. A baixa densificação está relacionada diretamente à baixa temperatura de queima. No caso de aços inoxidáveis a temperatura desejável seria acima de  $1300^\circ\text{C}$ , no entanto as temperaturas máximas à qual se submeteram as amostras foram ligeiramente inferiores a  $1050^\circ\text{C}$ . Aquecimento a temperaturas superiores, alcançando a faixa indicada, levaria a uma maior densificação. Estudos relativos especificamente ao processo de queima já foram feitos (SAKAMOTO, 1999) e não foram o foco principal do presente trabalho.

## 4.5 Propriedades Mecânicas

Na avaliação das propriedades mecânicas das amostras a verde, os ensaios de compressão diametral (ASTM, 1990) revelaram diferentes comportamentos para as amostras produzidas com o pó calcinado e com o pó não-calcinado, como mostra a figura 4.5.1.

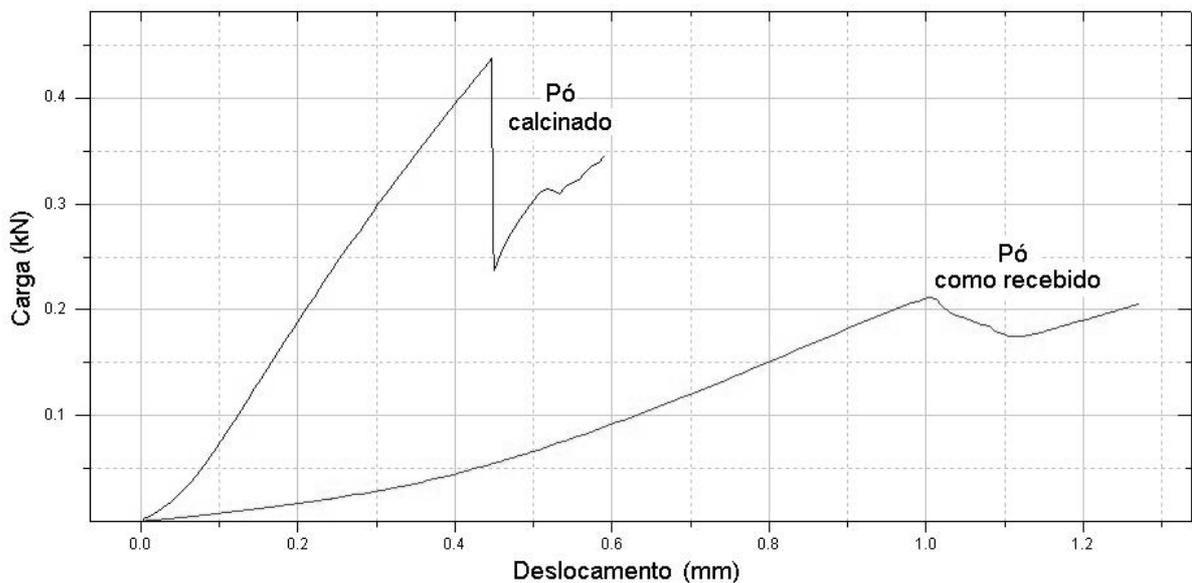


Figura 4.5.1: Exemplos de curvas típicas de carga em função do deslocamento obtidas no ensaio de compressão diametral para amostras a verde.

As amostras produzidas com o pó calcinado apresentaram maior rigidez e suportaram uma maior carga mecânica do que as amostras produzidas com o pó não-calcinado. Amostras produzidas com o pó moído apresentaram comportamento e valores similares ao do pó calcinado. Além disso, as amostras produzidas com o pó como recebido foram amplamente deformadas antes da ruptura, ao contrário das amostras produzidas com o pó calcinado. Os valores médios de tensão de ruptura e deformação na quebra das amostras estão sintetizados na tabela 4.5.1.

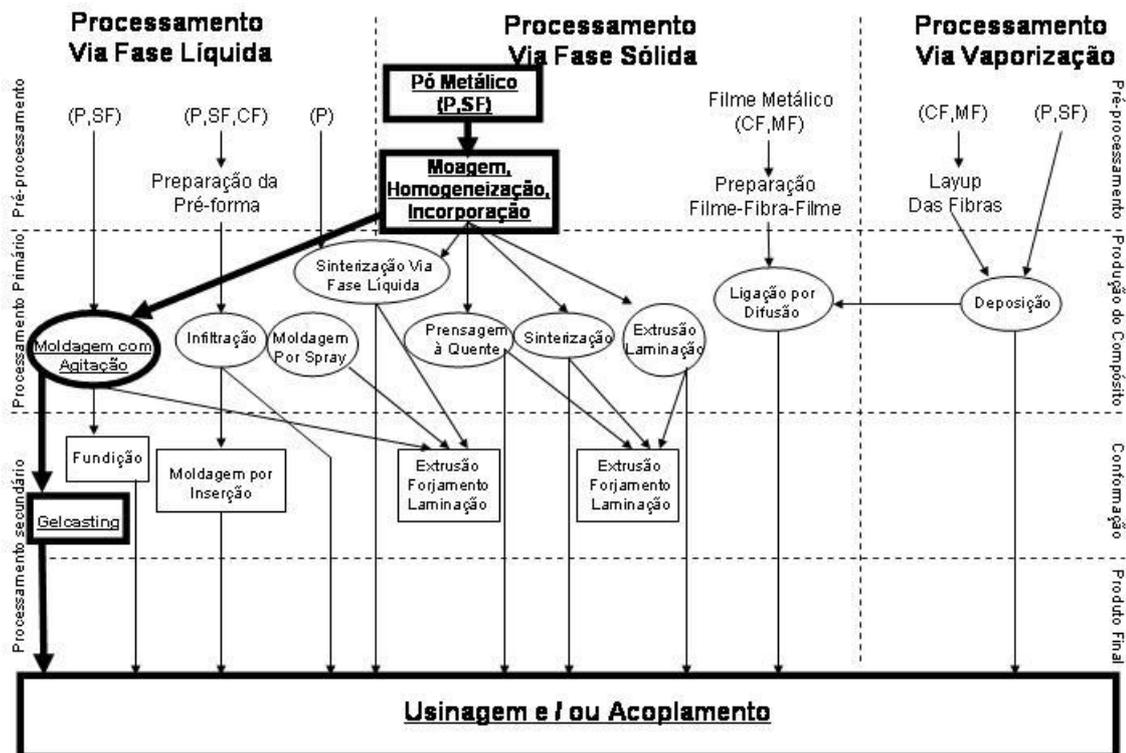
Tabela 4.5.1 – Tensão de ruptura e deformação na ruptura de amostras produzidas com o pó como recebido e após calcinação.

<b>Propriedades mecânicas de amostras a verde</b>		
	Como recebido	Calcinado
Tensão de Ruptura (MPa)	2,621	4,544
Deformação na quebra	0.108	0,048

Considerando que a densidade a verde das amostras calcinada e não-calcinada foram muito próximas, este comportamento pode ser associado a um efeito plastificante devido aos aditivos de processo presentes no pó como recebido, o qual afetou a adesão entre o gel formado e a superfície das partículas. O lubrificante presente no pó como recebido deve ser insolúvel em água, já que é um composto apolar. Portanto, é esperado que permaneça na superfície das partículas, favorecendo o escorregamento entre elas à medida que uma carga é aplicada. Conseqüentemente, as amostras apresentaram maior deformação e menor resistência mecânica, se comparadas às amostras confeccionadas com o pó calcinado. Isto é prejudicial para etapas posteriores de ajuste, tais como torneamento ou furação, uma vez que a menor rigidez pode levar a uma maior dificuldade na obtenção de ajustes dimensionais finos.

#### 4.6 Determinação de nova rota

Na Figura 2.1.4 temos a apresentação de um mapa de rotas tradicionais para a obtenção de materiais compósitos. A rota proposta para esta pesquisa não é contemplada neste mapa e foi raramente estudada em pesquisas anteriores. A Figura 4.5.1 destaca esta nova rota desenvolvida dentro do mapa determinado por Clyne e apresentado na Seção 2.1.2. Os resultados preliminares desta pesquisa apontam na direção da viabilidade do método.



P= Reforço por Partículas ; SF= Reforço por Fibras Curtas; CF= Reforço por Fibras Contínuas; MF= Monofilamento

Figura 4.5.1: Apresentação de uma nova rota para a produção de materiais compósitos de matriz metálica.

As possibilidades desta nova rota unem as melhorias de propriedades mecânicas, devido a incorporação de materiais particulados (óxidos) formando ligas ODS, à

possibilidade de moldagem de peças com geometria complexa em sua forma final, ou próxima desta (near net shape). A Figura 4.5.2 mostra alguns exemplos da capacidade do processo em reproduzir detalhes da geometria do molde, o que se traduz em economia de tempo e ferramentas no processamento.



FIGURA 4.5.2: Formas complexas a verde ilustrando as possibilidades do processo.

## 5 Conclusões

- ✓ Incorporação de óxidos: a incorporação de óxidos na matriz metálica através da moagem de alta energia aparenta ter sido alcançada demonstrando o potencial de desenvolvimento de compósitos com propriedades superiores.
- ✓ Presença de aditivos orgânicos: os aditivos orgânicos presentes no pó como recebido favoreceram um comportamento espumante da suspensão, levando a efeitos deletérios no acabamento superficial, além de proporcionarem compactos a verde com menor resistência mecânica. O processo de calcinação do pó diminuiu estes efeitos, ao mesmo tempo em que levou a uma redução na sinterabilidade do pó, possivelmente pela criação de uma camada passivadora na superfície das partículas.
- ✓ Degasificação: a determinação de um procedimento eficaz para a eliminação de bolhas durante a consolidação fluida, através da vibração em substituição ao método tradicional por vácuo, foi relevante na maximização da densidade a verde dos compactos.
- ✓ Máximo teor de sólidos: a baixa densidade a verde, apesar de sua maximização, está associada à concentração de sólidos relativamente baixa na suspensão. Esse teor de sólidos foi o máximo capaz de oferecer uma fluidez suficiente para preencher detalhes do molde. Em contraste, suspensões usadas no processo gelcasting de cerâmicas apresentam boa fluidez mesmo com frações volumétricas de sólidos superiores a 0,65.
- ✓ Sedimentação de partículas: comparando-se ainda com sistemas cerâmicos, a maior densidade e tamanho de partícula dos pós metálicos usados levam a uma sedimentação rápida, podendo afetar o resultado da amostra final. A

baixa densidade do compacto, associada ao tamanho de partículas relativamente grande, resulta em dificuldade para se obter amostras densas após a sinterização. Estes resultados apontam a necessidade de se otimizar a distribuição granulométrica do pó, o que permitiria obter densidades de empacotamento mais elevadas. Deste modo, seria possível obter suspensões com maior concentração de sólidos e, conseqüentemente, compactos mais densos.

- ✓ Geometrias complexas: apesar dessas dificuldades mencionadas e de não ter sido conduzido um estudo mais abrangente do processo de sinterização, peças conformadas a verde demonstram o potencial de reprodução de geometrias complexas, minimizando a necessidade de acabamento e pós-processamento. Estas características são particularmente importantes no caso de compósitos de alta dureza, como é o caso das ligas ODS.
- ✓ Nova rota: por fim, é proposta uma nova rota em potencial para processar pós metálicos, apresentando resultados que indicam a adequação da técnica para determinados fins específicos, sendo este o objetivo maior deste trabalho. Entre as características do pó que devem ser desenvolvidas podemos mencionar a granulometria / distribuição granulométrica e adequação dos aditivos de processamento às exigências do processo. A especificação das características do pó junto aos fabricantes, a exemplo do que é feito nas técnicas convencionais de metalurgia do pó, pode levar à otimização e à viabilidade da técnica gelcasting de pós metálicos, em maior escala.

## **6 Sugestões para trabalhos futuros**

Como sugestões para trabalhos futuros, temos o aprofundamento de alguns aspectos relacionados ao processo.

O primeiro relacionado à sinterização em temperaturas mais elevadas e com outras atmosferas, permitindo definir os parâmetros de sinterização, a fim de validar definitivamente o uso da técnica com propósitos práticos.

Uma avaliação mais aprofundada das propriedades mecânicas, tais como abrasão, dureza e compressão diametral, deve ser executada em corpos adequadamente sinterizados. Estes testes permitiriam avaliar com mais exatidão os efeitos decorrentes da incorporação da alumina, os quais não foram avaliados no presente trabalho, cujo foco esteve nas propriedades dos compactos a verde.

Um estudo mais aprofundado relativo a distribuição granulométrica se faz necessário, visando aumentar a concentração de sólidos na suspensão e reduzir a porosidade dos compactos a verde. Uma possibilidade seria uma mistura entre pós moídos e pós calcinados, levando a uma distribuição de tamanho de partículas bimodal.

Por fim, estabelecer parcerias com indústrias fornecedoras de matéria-prima, visando o desenvolvimento de uma nova linha de produtos com características adequadas a este novo processo.

## Referências

- ASHBY, M. **Materials selection in mechanical design, 2006**. Disponível em: [www.uofaweb.ualberta.ca/cme//pdfs/443ashbylectures2006.pdf](http://www.uofaweb.ualberta.ca/cme//pdfs/443ashbylectures2006.pdf). Acesso em: 10 Mai.2006.
- ASTM. **C373-88 Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products**. Filadélfia: ASTM, 1988.
- ASTM. **C496-90 Standard test method for splitting tensile strength of cylindrical concrete specimens**. Filadélfia: ASTM, 1990.
- AZOM. **A to Z of materials**. Disponível em: [www.azom.com](http://www.azom.com). Acesso em: 17 Nov.2003.
- BADMOS, A.Y. **Some properties of mechanically alloyed oxide dispersion strengthened metals**. 1997. 188f. Tese (PhD em Engenharia de Materiais) – Universidade de Cambridge, 1997.
- BENJAMIN, J.S.; Volin, T.E. The mechanism of mechanical alloying. **Metallurgical Transactions** v. 5, p.1929 – 1934, 1974.
- CALLISTER, W.D. **Fundamentals of materials science and engineering: an interactive e-text**; 5ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 1 CD-ROM.
- CHIAVERINI, V.; **Metalurgia do pó**. 4ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais; 2001. 326p.
- CLYNE, T.W.; **An introductory overview of MMC systems, types, and developments**. Disponível em: <http://www.msm.cam.ac.uk/mmc/publications>. Acesso em: 18 Nov.2003.
- CLYNE, T.W. **Metal matrix composites: matrices and processing**. Disponível em: <http://www.msm.cam.ac.uk/mmc/publications>. Acesso em: 18 Nov.2003.
- CLYNE, T.W.; JONES F.R.; **Composites: interfaces**. Disponível em: <http://www.msm.cam.ac.uk/mmc/publications>. Acesso em: 18 Nov.2003.
- DIETER, G.E. **Mechanical metallurgy**. London: McGraw-Hill Book Company, 1988. 751p.
- GERMAN, R.M. **Powder metallurgy science**. 2ed, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994. 472p.
- JANNEY, M.A. Gelcasting superalloy powders. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POWDER METALLURGY IN AEROSPACE, DEFENSE AND DEMANDING APPLICATIONS, 4,1995, Anaheim, CA. P/M in Aerospace, Defense and Demanding Applications-1995, org: FROES F.H., New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1995. p.139-146.

JANNEY, M. A. et al. Gelcast tooling: net shape casting and green machining. **Materials and Manufacturing Processes**, v.13, n.3, p.389-403, 1998.

JANNEY, M.A. et al. Development of Low-Toxicity Gelcasting Systems. **J. Am. Ceram. Soc.** V.81, n.3, p.581-591, 1998.

JANNEY M.A. ATTAINING HIGH SOLIDS IN CERAMIC SLURRIES. In: JILLAVENKATESA, A., ONODA, G. Y. (Eds.). **Advances in Process Measurements for the Ceramic Industry**. New York: John Wiley & Sons, 2006.

JANNEY, M.A. et al., GELCASTING. In: RAHAMAN, M.N. (Eds), **The Handbook of Ceramic Engineering**, New York: Marcel Dekker; 1998.

KOCH C.C. Materials synthesis by mechanical alloying. **Annual Review Materials Science** v.19, p.121-143, 1989

LANGE F.F. Powder processing science and technology for increased reliability. **J. Am. Ceram. Soc.** v.72, n.1 p.3-15, 1989.

LEWIS J.A. Colloidal processing of ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.** v.83, n.10, p.2341-59, 2000.

LU L.; LAI M.O. Formation of new materials in the solid state by mechanical alloying. **Materials & Design** v.16 p.33-39, 1995.

MCGEARY R.K. Mechanical Packing of Spherical Particles. **J. Am. Ceram. Soc.** v.44, p.513-522, 1961.

OLIVEIRA I.R. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000. 195 p.

ORNL's Gelcasting: Molding the Future of Ceramic Forming? Disponível em: <http://www.ornl.gov/info/ornlreview/rev28-4/text/gelcast.htm>. Acesso em: 5 Mar.2004.

SAKAMOTO K. **Gelcasting of Metal Powder for Mold SDM (Mold Shape Deposition Manufacturing)**. 1999. 70f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Stanford University, Palo Alto, USA, 1999.

SIGMUND W.M.; BELL N.S.; BERGSTROM L. Novel powder-processing methods for advanced ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.** v.83, n.7, p.1557-1574, 2000.

SURYANARAYANA C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science** v.46, p.1-184, 2001.

SURYANARAYANA C.; IVANOV E.; BOLDYREV V.V. The science and technology of mechanical alloying. **Materials Science and Engineering**, p.151-158, 2001.

UNIVERSITY OF COLORADO Lecture Notes. Disponível em:  
<http://www.colorado.edu/ASEN/asen4012/LectureNotes/>. Acesso em:  
10 jun.2006.

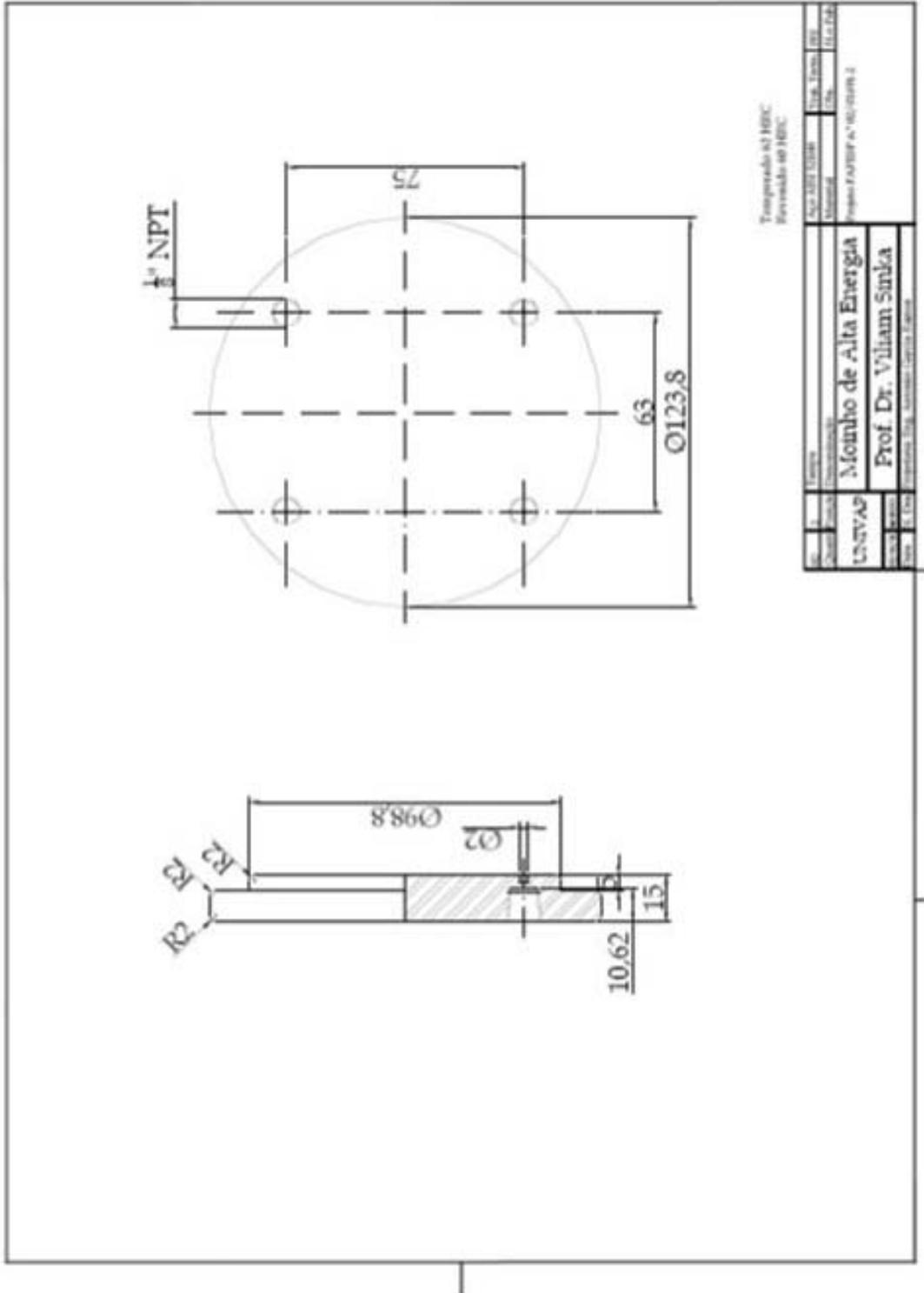
WIECHERT W.; MOURNIER H.; HOPPE D. Modeling the mechanical alloying process. In: IMACS SYMPOSIUM ON MATHEMATICAL MODELING, 2, 2000, Viena. **Proceedings...** Viena: Vienna University of Technology, 2000. p.685-690.

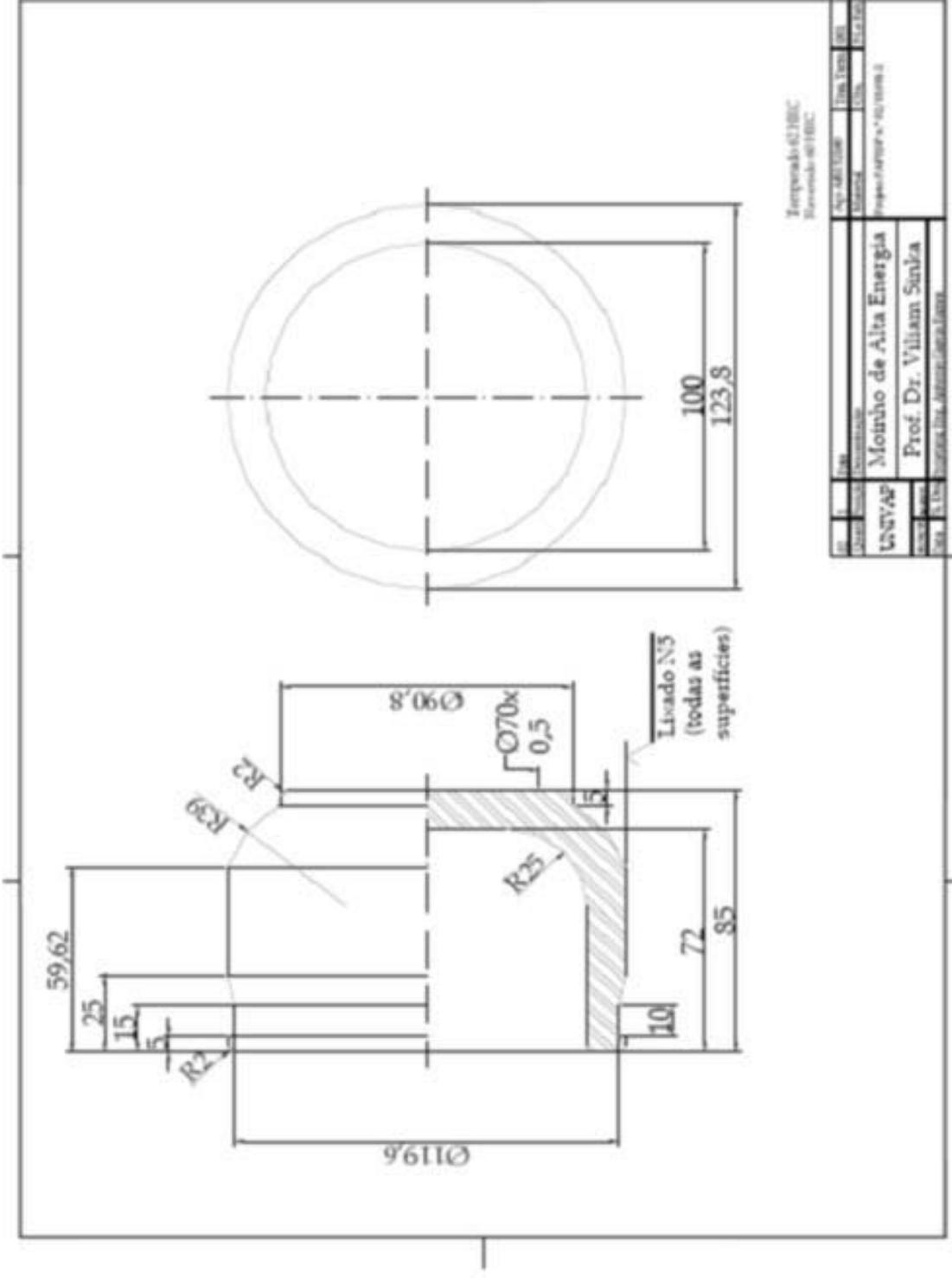
WRIGHT I.G., PINT B.A., MCKAMEY C.G. ODS **Alloy Development**. Disponível em: <http://www.ms.ornl.gov/researchgroups/corrosion/staff/pdf/IGW-0412.pdf>. Acesso em: 03 Mai.2006.

YOUNG A.C. et al. Gelcasting of Alumina. **J. Am. Ceram. Soc.** v.74, n.3, p.612-618, 1991.

# ANEXO A

## PROJETO DO JARRO DE MOAGEM





## ANEXO B

### ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DO AÇO 316L

 <b>Metalpó</b>	<b>FOLHA DE ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA</b>	Página 01/02
Material : <b>PÓ DE AÇO INOX 316L-MTP-313</b>	Código : <b>D.1200.130.A</b>	

#### 1. OBJETIVO :

Definir com clareza as características do material em questão a ser adquirido, de forma a garantir a compreensão sobre a qualidade do produto.

#### 2. APLICAÇÃO :

Pó de aço inox atomizado a ser transformado em peças sinterizadas caracterizadas pela alta resistência a corrosão e ao desgaste.

#### 3. CARACTERÍSTICAS TÍPICAS :

##### 3.1- Composição Química:

ELEMENTO	MÍNIMO	MÁXIMO
Cromo	16,0	18,0
Níquel	10,0	14,0
Manganês		2,0
Silício		1,0
Enxofre		0,03
Carbono		0,03
Fósforo		0,045
Molibdênio	2,0	3,0
Estearato de Lítio	0,95	1,05
Kenolube	0,19	0,21

##### 3.2- Distribuição Granulométrica (%):

MALHA ASTM	MÍNIMO	MÁXIMO
+100		3
+150	8	12
+325	32	36
-325	35	45

**CÓPIA NÃO CONTROLADA**  
SOMENTE PARA REFERÊNCIA

4			Elaborado: Renata
3			21/08/03
2			Aprovado: 
1			21/08/03
Revisão	Modificação	Data	

 <b>Metalpó</b>	<b>FOLHA DE ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA</b>	Página
		02/02
Material :	PÓ DE AÇO INOX 316L-MTP-313	Código :
		D.1200.130.A

### 3.3 - Outros Ensaios:

DESCRIÇÃO	MÍNIMO	MÁXIMO
Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,9	3,15
Escoamento (s/50g)		35
Compressibilidade a 550 MPa (g/cm <sup>3</sup> )	6,6	6,7
Resistência à verde à 6,6 g/cm <sup>3</sup> (MPa)	5,0	6,0

### 4. EMBALAGEM:

O material deve estar acondicionado de forma a não absorver umidade.

### 5- ENSAIOS:

Conforme orientações M.P.I.F.



### 6- CERTIFICADOS:

A cada fornecimento, deve ser enviado o Certificado de Qualidade do lote em questão, junto com o material.

**CÓPIA NÃO CONTROLADA**  
SOMENTE PARA REFERÊNCIA

4			Elaborado: Renata
3			21/08/03
2			Aprovado: 
1			21/08/03
Revisão	Modificação	Data	

B.1200.017.A

**ANEXO C**

**CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS**

**DA ALUMINA**

