

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

MARCIANO FURUKAVA

**Sinterização de aço inoxidável reforçado com partículas nanométricas
dispersas de carbeto de nióbio - NbC**

NATAL

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

MARCIANO FURUKAVA

**Sinterização de aço inoxidável reforçado com partículas nanométricas
dispersas de carbeto de nióbio - NbC**

Tese apresentada à UFRN para obtenção do
título de Doutor em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade Federal do Rio
Grande do Norte.

Orientador: Prof. Dr. UÍLAME UMBELINO GOMES

Co-orientador: Prof. Dr. CARLSON PEREIRA DE SOUZA

Co-orientador: Prof. Dr. SÉRGIO RENATO DA SILVA SOARES

NATAL
2007

MARCIANO FURUKAVA

**Sinterização de aço inoxidável reforçado com partículas nanométricas
dispersas de carbeto de nióbio - NbC**

Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade Federal do Rio
Grande do Norte.

Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes (UFRN)

Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza (UFRN)

Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior (UFRN)

Prof. Dr. Francisco Assis de Oliveira Fontes (UFRN)

Prof. Dr. Gilson Garcia da Silva (Examinador Externo- CEFET – RN)

Prof. Dr. Severino Jackson Guedes de Lima (Examinador Externo- UFPb)

Natal, Setembro de 2007

DEDICATÓRIA

A toda minha família,
Minha Mãe, Tsutae, o sacrifício,
Meu Pai †, Kioshi, a sabedoria,
Minha Esposa, Rita, o encontro na Pós Graduação,
Meu filho, MÁRCIO, o futuro,
Minha filha, CAMILA, o carinho,
Meu irmão, HAROLDO, a dedicação.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes.

Ao Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza.

Ao Prof. Dr. Sérgio Renato da Silva Soares

Ao Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior

Ao Prof. Dr. Severino Jackson Guedes de Lima

Ao Prof. Dr. Gilson Garcia da Silva

Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli

A Profa. Dra. Maria dos Remédios Fontes Silva

Ao Prof. Dr. João Bosco da Silva

Ao Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva.

Ao Prof. Dr. Jaziel Martins de Sá

Ao Prof. Dr. Pepino de Macedo

Ao Prof. Dr. Francisco de Assis Oliveira Fontes.

Aos colegas professores:

Maria Beatriz Picolli C. D. Souza

Marcino Dias de O. Júnior

Raquel Franco de Souza

Neyde Tomazin Floreto

João Rocha Nóbrega

Francisco Guedes Vilar

Luiz Seixas das Neves

Aos colegas Engenheiros:

Murillo Menna Barreto de Mello Júnior

Gislaine Bezerra Pinto,

Leiliane Alves de Oliveira,

Eduardo Galvão Ramalho,

José Ferreira da Silva Júnior.

Aos bolsistas Yuri Torres, Bruna Guedes e Elânia Silva

À dedicação de: Célia Ginani, Lindalva, Vera e Radir.

Aos técnicos do CTGás e NUPEG

Aos órgãos financiadores, CNPq, CAPES, FAPERN.

RESUMO

O presente trabalho apresenta uma contribuição ao estudo da sinterização sólida de um aço inoxidável 316L, com o objetivo de aumentar a sua densidade e dureza através da inclusão de partículas nanométricas de Carbeto de Nióbio - NbC. O aço inoxidável 316L é uma liga largamente utilizada pela sua propriedade de alta resistência à corrosão. Contudo, sua aplicação é limitada pela baixa resistência ao desgaste, consequência da sua baixa dureza. Além disso, apresenta baixa sinterabilidade e não pode ser endurecido pelos métodos tradicionais de tratamentos térmicos, devido a sua estrutura austenítica, cúbica de face centrada, estabilizada principalmente pela presença do Níquel. Os materiais de partida empregados neste trabalho foram o aço inoxidável, austenítico 316L atomizado a água, com tamanho de partículas (D50) equivalente a 95 μ m, e duas partidas diferentes de NbC, com tamanhos médios de cristalitos de 16,39 nm e 80,35 nm. Amostras de aços adicionadas com 3% em peso de NbC (cada amostra com carbeto de partidas diferentes), seguiram rotas diferenciadas de moagem mecânica. A rota 1 (R1) em um planetário por uma hora, a rota 2 (R2) e rota 3 (R3), em moinho convencional por 24 e 48 horas respectivamente. Cada uma das amostras resultantes, assim como amostras do aço puro foram compactados a 700 MPa, a frio, sem nenhum aditivo, uniaxialmente, em uma matriz cilíndrica de 5 mm de diâmetro, em quantidade calculada para ter uma altura média final do compactado de 5 mm. Posteriormente, foram sinterizadas em forno a vácuo, em temperatura de até 1290° C com incremento de 10 °C por minuto, sendo mantidas neste patamar por 30 ou 60 minutos e resfriadas à temperatura ambiente. As amostras sinterizadas foram submetidas aos ensaios para a medição da densidade e da micro-dureza. As amostras contendo o reforço de NbC apresentaram maiores valores de densidade e um aumento significativo na sua dureza. As análises complementares no microscópio ótico, no microscópio eletrônico de varredura e no difratômetro de raios-X, mostram que o NbC, na forma processada, contribuiu com o aumento da dureza, pela densificação, pela sua própria dureza e pelo controle do crescimento dos grãos da matriz metálica, segregando-se nos seus contornos.

Palavras-chave: aço inoxidável 316L, carbeto de nióbio, sinterização, partículas nanométricas

ABSTRACT

Metal powder sintering appears to be promising option to achieve new physical and mechanical properties combining raw material with new processing improvements. It interest over many years and continue to gain wide industrial application. Stainless steel is a widely accepted material because high corrosion resistance. However stainless steels have poor sinterability and poor wear resistance due to their low hardness. Metal matrix composite (MMC) combining soft metallic matrix reinforced with carbides or oxides has attracted considerable attention for researchers to improve density and hardness in the bulk material. This thesis focuses on processing 316L stainless steel by addition of 3% wt niobium carbide to control grain growth and improve densification and hardness. The starting powder were water atomized stainless steel manufactured for Höganäs ($D_{50} = 95.0 \mu\text{m}$) and NbC produced in the UFRN and supplied by Aesar Alpha Johnson Matthey Company with medium crystallite size 16.39 nm and 80.35 nm respectively. Samples with addition up to 3% of each NbC were mixed and mechanically milled by 3 routes. The route1 (R1) milled in planetary by 2 hours. The routes 2 (R2) and 3 (R3) milled in a conventional mill by 24 and 48 hours. Each milled samples and pure sample were cold compacted uniaxially in a cylindrical steel die ($\varnothing 5.0 \text{ mm}$) at 700 MPa, carried out in a vacuum furnace, heated at 1290°C, heating rate 20°C stand by 30 and 60 minutes. The samples containing NbC present higher densities and hardness than those without reinforcement. The results show that nanosized NbC particles precipitate on grain boundary. Thus, promote densification eliminating pores, control grain growth and increase the hardness values.

Key-words: 316L stainless steel, niobium carbide, sintering, nanosized particles

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

AGRADECIMENTOS

DEDICATÓRIA

Capítulo 1 – Introdução	14
1. Introdução	15
Capítulo 2 – Aspectos gerais da sinterização	17
2. Aspectos gerais da sinterização.....	18
2.1 – Tipos de sinterização	20
2.1.1 – Mecanismos na sinterização sólida	23
2.1.2 – Estágios na sinterização sólida	31
2.2 – Parâmetros influentes na sinterização	35
2.2.1 – Atmosfera	36
2.2.2 – Particulados de partida	37
2.3 – Método de obtenção dos particulados	39
2.3.1 – Processo mecânico – redução em estado sólido	40
2.3.2 – Processo físico – atomização	43
2.3.3 – Processo químico	45
2.4 – Aumento da resistência em materiais	45
2.5 – Compósitos	47
2.5.1 – Carbetos de nióbio	49
2.6 – Transformações provocadas pela sinterização	52
2.6.1 – Crescimento do grão	52
2.6.2 – Densificação e variações dimensionais	52

Capítulo 3 – Estado da arte	54
3. Estado da arte	55
Capítulo 4 – Metodologia experimental	63
4. Metodologia experimental	64
4.1 – Caracterização do aço inoxidável	69
4.2 – Caracterização dos carbetos	72
4.3 – Mistura e moagem	75
4.4 – Compactação	77
4.4.1 – Morfologia do compactado	77
4.5 – Sinterização	78
4.5.1 – Temperatura de sinterização	78
Capítulo 5 – Resultados e discussões	80
5. Resultados e discussões	81
5.1 – Caracterização dos particulados após moagem	81
5.1.1 – Rota 1	81
5.1.2 – Rota 2	84
5.1.3 – Rota 3	87
5.2 – Densidade dos sinterizados	90
5.3 – Evolução micro-estrutural com a sinterização	91
5.4 – Dureza dos sinterizados	97
5.5 – Evolução morfológica com a sinterização	97
5.6 – Densidade e dureza	108
Capítulo 6 – Conclusão	109
6. Conclusão	110
Referências	113
Apêndice A – Microscopia Ótica	130
Apêndice B – Metalografia (Quantikov)	132
Apêndice C – Difração de raios-X	154
Apêndice D – Indentações e Gráficos de Densidade x Tamanho de poros e Dureza x Tamanho de grãos.....	157

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Esquema básico de densificação durante o processo de SLPS.....	22
Figura 2. Evolução da microestrutura durante supersolidus do pó pré-ligado.....	23
Figura 3. Modelo idealizado do mecanismo de sinterização na área do pescoço.....	28
Figura 4. Modelo de sinterização de duas esferas iguais. (a) sem aproximação dos centros e (b) com aproximação dos centros.....	29
Figura 5. Estágios de sinterização. (a) Estágio Inicial, (b) Estágio Intermediário e (c) Estágio Final.....	31
Figura 6. Princípio de funcionamento de um moinho convencional de bolas.....	43
Figura 7. Fluxograma do processo experimental.....	68
Figura 8. Padrão de difração de raios X do aço inox original.....	69
Figura 9. Resultado da granulometria do aço inoxidável, indicando o tamanho e a sua distribuição.....	70
Figura 10. Morfologia do Pó do aço inox original. (a) aumento de 200x e (b) aumento de 1000x.....	71
Figura 11. Padrão de difração de raios X dos carbeto puros (comercial - “C” e UFRN - “U”).....	72
Figura 12. Morfologia do NbC C, adquirida ao MEV: (a) 500x; (b) 5000 x.....	73
Figura 13. Morfologia do NbC U, adquirida ao MEV. (a) 500 x e (b) 5000x.	74
Figura 14. Imagem dos cadinhos utilizados neste trabalho.....	76
Figura 15. Moinho planetário utilizado na moagem.....	76
Figura 16. Matriz de compactação.....	77
Figura 17. Morfologia do aço inoxidável original compactado a 700MPa uniaxialmente	78
Figura 18. DTA do aço inoxidável	79
Figura 19. Padrões de difração de raios X de R1C e R1U	81
Figura 20. Morfologia dos compósitos particulados moídos pela rota 1 com carbetto C - R1C. (a) 200x e (b) 1000x	82
Figura 21. Morfologia dos compósitos particulados moídos pela rota 1 com carbetto U - R1U. (a) 200x e (b) 1000x	83

Figura 22. Padrões de difração de raios X de R2C e R2U	84
Figura 23. Morfologia dos compósitos particulados moídos pela rota 2 com carbetto C - R2C. (a) 200x e (b) 1000 x	85
Figura 24. Morfologia dos compósitos particulados moídos pela rota 2 com carbetto U - R2U. (a) 200x e (b) 1000x	86
Figura 25. Padrões de difração de raios-X de R3C e R3U	87
Figura 26. Morfologia dos compósitos particulados moídos pela rota 3 com carbetto C - R3C. (a) 200x e (b) 1000x	88
Figura 27. Morfologia dos compósitos particulados moídos pela rota 3 com carbetto U - R3U. (a) 200x e (b) 1000x	89
Figura 28. Micrografias dos sinterizados por 30 minutos (a) aço inox puro – OR. (b) com NbC U-R2U	92
Figura 29. Micrografias dos sinterizados por 30 minutos. Aumento de 500X. (a) Moído pela rota 1 – R1C e (b) Moído pela rota 3 – R3U	93
Figura 30. Micrografias dos sinterizados. Aumento de 500x (a) R2C 30 minutos e (b) R2U 60 minutos	94
Figura 31. Densidade com as micrografias correspondentes	96
Figura 32. Morfologia do aço inox puro - OR sinterizadas por (a) 30 minutos (b) 60 minutos. Aumento de 600x	99
Figura 33. Morfologia das amostras R1 sinterizadas por (a) 30 minutos (b) 60 minutos. Aumento de 600 x.....	100
Figura 34. Morfologia das amostras sinterizados por 30 minutos. Aumento de 600x. (a) R2C, (b) R2U.....	102
Figura 35. Morfologia das amostras sinterizadas por 60 minutos. Aumento de 600x. (a) R2C e (b) R2U	103
Figura 36. Morfologia das amostras sinterizadas por 30 minutos. Aumento de 600x. (a) R3C e (b) R3U.....	105
Figura 37. Morfologia das amostras sinterizadas por 60 minutos. Aumento de 600x. (a) R3C e (b) R3U	106
Figura 38. Dureza com as morfologias correspondentes.....	107

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Mecanismo de transporte de matéria	27
Tabela 2. Expoentes de controle do crescimento do pescoço no modelo de duas partículas	33
Tabela 3. Propriedades do NbC	51
Tabela 4. Tamanho de cristalito	75
Tabela 5. Tamanho de poros e densidade	90
Tabela 6. Tamanho de grãos e dureza	97
Tabela 7. Densidade e dureza	108

LISTA DE SÍMBOLOS

J	Fluxo de átomos
D	Coeficiente de difusão
N	Número de átomos ativados
N_0	Número de átomos totais
E	Energia de ativação
K	Constante de Boltzmann
T	Temperatura absoluta
γ	Tensão superficial
dA	Varição da área
dE	Varição de energia livre superficial
Dl	Parâmetro de aproximação dos centros
x	Raio de pescoço
a	Raio da partícula
t	Tempo de sinterização
$F(T)$	Constante

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

A metalurgia do pó é uma tecnologia economicamente viável, para processamento de peças metálicas complexas com alta qualidade e tolerância (BOLLINA, 2005). Dados estatísticos mostram uma produção nos Estados Unidos, Japão e União Européia de 900.000 toneladas de ferro e aço pela metalurgia do pó no ano de 2004 (DAVER, TROMBINO, 2006). Outros dados mostram que neste mesmo ano, cada veículo automotivo fabricado nos Estados Unidos continha, em média, 18,4 Kg de componentes produzidos pela metalurgia do pó, e que do total de ferro e aço referenciado anteriormente, 473.804 toneladas foram produzidos somente neste país.

A produção de aços inoxidáveis é menor, comparada com a do ferro e do aço, representando um mercado estimado de 9.350 toneladas, nos Estados Unidos para o ano de 2004 (SCHAEFER, TROMBINO, 2005). No entanto, nos anos mais recentes, houve um aumento no mercado para aços inoxidáveis processadas pela metalurgia do pó na indústria automobilística e em aplicações estruturais. Comparada às técnicas convencionais, o aço produzido pela sinterização apresenta vantagens como a relativa baixa temperatura de processamento, formato e dimensões próximas do projeto final, maior utilização de material e microestruturas mais refinadas. Entre os vários tipos de aço inox processados pela sinterização destacam-se os austeníticos e os ferríticos. (GERMAN, 1998)

O aço inoxidável sinterizado via sólida em temperatura relativamente baixa apresenta porosidade, restringindo a sua aplicação. Com as altas temperaturas, o crescimento de grão torna-se excessivo deteriorando as suas propriedades mecânicas. Assim, devido ao custo e a produtividade, é estimado que mais de 70 % dos produtos são sinterizados por fase líquida para promover a densificação em baixas temperaturas (ASM HANDBOOK, 1998).

O uso da fase líquida nem sempre traz um efeito positivo. A presença de uma pequena quantidade de fase líquida nas interfaces e contornos de grãos melhora a densificação, mas também tem uma forte influência no mecanismo de deformação. Quando a quantidade de fase líquida aumenta, como resultado do aumento da temperatura, verifica-se a degradação de propriedades do material, como a sua dureza (HIGASHI, NIEH, WADSWORTH, 1995).

Um artifício utilizado para aumentar a densidade e a dureza dos materiais sinterizados somente via fase sólida é o de incluir partículas cerâmicas como reforço, tornando-o um compósito. Um compósito no presente contexto, consiste em um material feito artificialmente,

com fases constituintes quimicamente diferentes e separadas por uma interface distinta. Estes compósitos apresentam propriedades em função das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da sua geometria, principalmente da fase dispersa, tais como: forma, tamanho, sua distribuição e sua orientação.

A proposição, neste caso, é o de desenvolver a partir de um aço inoxidável 316L, um compósito reforçado com partículas nanométricas dispersas de carbeto de nióbio, pela sinterização sólida, e que este novo material apresente maiores valores de densidade e de dureza. O NbC foi escolhido por ser um carbeto estável que não reage com a matriz metálica, apresentando alto ponto de fusão e alta dureza. Além disso, a UFRN sintetiza este carbeto nano particulado a baixa temperatura. Assim, além do estudo do comportamento do NbC na matriz metálica, este trabalho visa analisar o comportamento deste NbC, produzido com menos energia. A expectativa é de que o NbC aumente a dureza da matriz metálica pelo aumento da densidade, pelo controle do crescimento do grão, e também, pela sua própria dureza.

Como objetivos específicos, destacam-se: caracterizar e analisar os pós de partida para fundamentar a rota de sinterização; analisar os resultados de densidade e dureza obtidos, relacionando-os com as rotas de moagem utilizadas, o tempo de sinterização, e o tipo de carbeto utilizado. Além disso, comparar o comportamento na sinterização dos dois diferentes tipos de carbetos empregados.

Capítulo 2

Aspectos Gerais da Sinterização

2. Aspectos Gerais da Sinterização

Sinterização é o processo pelo qual, partículas se unem em temperaturas abaixo do ponto de fusão pelo transporte de átomos (GERMAN, 1984).

Sinterização, fenômeno metalúrgico misterioso, é a essência da metalurgia do pó. Tem desafiado o homem desde a descoberta, que partículas de qualquer metal, unem-se como fundidos sem efetivamente terem sido fundidos. Tecnicamente, “fusão em estado sólido”, a sinterização é o passo final no processo da metalurgia do pó (SANDEROW, 1990).

A sinterização é um processo termodinâmico de não-equilíbrio, no qual um sistema de partículas (agregado de pó ou compactado) vem adquirir uma estrutura sólida coerente, através da redução da área superficial específica. O resultado é a formação de contornos de grãos e crescimento de pescoços, de união interpartículas, levando normalmente o sistema a densificação e a contração volumétrica (GOMES, 1995).

Sinterização pode ser entendida como um transporte de material ativado termicamente, em uma massa de pó ou um compacto poroso, pela diminuição da área superficial, pelo crescimento das partículas em contato, contração do volume e pela mudança da geometria dos poros (THÜMMLER, 1993).

A sinterização como etapa mais complexa na rota da tecnologia do pó é influenciada pelos diversos parâmetros que atuam simultaneamente no processo, e os sistemas são tão diversos que ainda não foi possível elaborar um modelo único de sinterização que seja capaz de atender os mais variados e possíveis sistemas.

Os conceitos teóricos da sinterização foram originalmente baseados na idéia de uma discreta ordem do conjunto dos poros. Ela foi considerada como o conjunto de resultados de um processo de adesão termicamente ativado produzindo o crescimento do contato entre as partículas e a sua coalescência. Uma característica comum das teorias foi o estudo do mecanismo de interação entre as partículas. Estas aproximações foram direcionadas para a investigação na cinética local, pontual do processo. Posteriormente, os dados obtidos com base nesta conceituação foram generalizados como comportamento macroscópico do corpo. Nesta conjuntura, importantes regras na cinética, como a formação de contatos e natureza da força motriz foram esclarecidas em grande escala por J. Frenkel em 1945, G. C. Kuczynski em 1948, C. Herring em 1950, W. D. Kingery em 1955, R. L. Coble em 1961, F. Thummler e W. Thomma em 1967, M. F. Ashby em 1974, R. M. German e Z. A. Munir em 1975, H. E.

Exner em 1979, e F. B. Swinkles em 1985. Os resultados obtidos têm sido as inúmeras relações cinéticas descrevendo a densificação, incluindo características morfológicas, físicas e propriedades mecânicas do material.

As interações, entre os fatores geométricos e termodinâmicos são simultâneas durante todo processo de sinterização, porém com um grau de complexidade que não permitiu ainda a elaboração de uma teoria definitiva, consistente e única do fenômeno, apesar de seu conhecimento tecnológico datar de tempos remotos da civilização.

Embora muitos mecanismos contribuam simultaneamente no processo da sinterização, é positivo analisar um modelo para determinar a contribuição de cada mecanismo específico. (WAKAY, ALDINGER, 2003).

As teorias que procuram elaborar um modelo da cinética de sinterização estão baseadas nas descrições fenomenológica, topológica e termodinâmica.

A descrição fenomenológica considera as relações quantitativas entre volume e porosidade durante o processo de sinterização e foram estudadas por R. L. Coble e por G. C. Kuczinsky. Segundo esta teoria, a forma e o tamanho dos poros formados entre as partículas esféricas compactadas, depende do arranjo das partículas em torno delas. A sinterização muda a sua morfologia. Os poros interligados formam um canal que é pressionado levando ao fechamento dos poros. Assim, os poros contraem levando ao seu desaparecimento no estágio final da sinterização (WAKAY et al., 2006).

A descrição topológica, estudadas por R. T. Dehoff, W. Kruosbein e F. N. Rhines considera as variações geométricas da microestrutura no processo.

A descrição termodinâmica considera o modelo atomístico da matéria iniciado por J. Frenkel e também por G. C. Kuczinsky (GOMES, 1995). Nos últimos anos cresceu o interesse no desenvolvimento de modelos micro-estruturais para o comportamento dos materiais. São duas as razões para este interesse. A primeira envolve a simulação computacional de um volume representativo do material. Tal simulação provê informações detalhadas sobre o comportamento do material e da compreensão do mecanismo. A segunda, o desenvolvimento de uma lei para o comportamento do material em termo de variáveis adequadamente parametrizadas, relacionando as características físicas particulares mensuradas da microestrutura envolvida (GILL, CORNFORTH, COCKS, 2001).

Em 1979, Bross e Exner publicaram um modelo matemático de simulação da sinterização de uma série de partículas em duas dimensões sendo posteriormente quantificado

por Exner. Embora a sinterização ocorra entre agregados de partículas em três dimensões, o modelo em duas dimensões permite uma boa abordagem no mecanismo de sinterização. (ZHANG, SCHNEIBEL, 1995).

A dificuldade em apresentar uma teoria sobre a prática pode ser a razão para um limitado número de monografia dedicado exclusivamente ao tema. Aparentemente uma recente publicação de R. M. German, em 1984, é o único exemplo de trabalho abordando o conceito teórico e os aspectos práticos da sinterização. (OLEVSKY, 1998).

2.1. Tipos de sinterização

Considerando as fases (estado da matéria) envolvidas, destacam-se dois tipos de sinterização: em fase sólida e em fase líquida.

A sinterização em fase sólida ocorre em temperatura onde nenhum dos elementos do sistema atinge o seu ponto de fusão. Esta, é realizada com transporte de material (difusão atômica, transporte de vapor, fluxo viscoso, etc.) (COSTA, 2004).

No segundo caso, na sinterização por fase líquida, forma-se uma fase líquida capaz de dissolver um percentual de partículas do compacto. Isto origina um caminho de difusão, análogo ao do contorno de grão na sinterização sólida, provocando um rápido adensamento inicial, e em seguida, ocorre dissolução das partículas sólidas no líquido, e precipitação na região do pescoço (GOMES, 1995).

Em termos gerais, todos os processos de sinterização podem ser considerados como sinterização por fase líquida, sendo a sinterização sólida tratada como a situação limite considerando o volume do líquido igual à zero. Durante o estágio inicial, a microestrutura consiste de partículas sólidas e poros. As ligações sólidas são formadas na temperatura de ativação do processo de difusão. Após a formação do líquido, em altas temperaturas, a densificação é provocada pelo próprio líquido, pela força da capilaridade e transporte de massa. Dependendo da formação da matriz sólida, e da quantidade disponível de líquido, os poros serão eliminados em uma taxa que depende da força capilar e da rigidez do compacto. Após a sinterização, a microestrutura é caracterizada por grãos de forma arredondada, dos elementos com ponto de fusão mais alto que preenchem efetivamente a matriz com a fase líquida, com ou sem porosidade residual. Frequentemente, esta evolução micro-estrutural é

acompanhada por pronunciado crescimento do grão, e uma redução ou eliminação da porosidade (LU, GERMAN, 2001).

A energia superficial, a solubilidade e a difusividade de cada material são fatores determinantes na formação da fase líquida. A fase líquida pode ser utilizada na produção de ferramentas de aços pré-ligados, onde o fator chave é a formação de uma fase interna líquida que induz a ligação capilar entre as partículas, enquanto causa uma perda na rigidez da partícula sólida. A densificação ocorre pelo fluxo viscoso da partícula semi-sólida (GERMAN, 1994).

Na sinterização ativada, uma segunda fase sólida é formada sobre as partículas, acelerando o mecanismo de transporte de matéria por difusão, diminuindo sensivelmente a temperatura de sinterização. A segunda fase sólida é normalmente originada por adição de alguns elementos, como os metais de transição (Ni, Pd e Pt) e W em percentual inferior a 1%.

Na sinterização por fase líquida ativada transiente (Transient Liquid Phase Sintering – TLPS) a fase líquida desaparece devido a sua dissolução no sólido, com a formação de uma nova fase /composto.

Na SLPS (Supersolidus Liquid Phase Sintering), esquematizado na figura 1, os pós das ligas são aquecidos entre a temperatura sólida e líquida, promovendo a sua densificação (BOLLINA, 2005; BATES, PAUKNER, 1988). É diferente da forma clássica de sinterização líquida que inicia com pós, misturados e aquecidos à temperatura acima do ponto de fusão de um dos elementos. Na figura 2 é esquematizada a evolução da microestrutura durante a SLPS. Como uma variante da SLPS, a densificação dos pós de ligas pode ser obtida por uso de aditivos com a formação de líquidos a baixa temperatura. A SLPS também é possível de ser empregada nas misturas de duas ligas (LAL, IACOCCA, GERMAN, 2000). Sinterizados com alta densidade podem ser produzidos com o uso de elementos como o Boro e o Silício. A densidade é aumentada com a ocorrência da fase líquida.

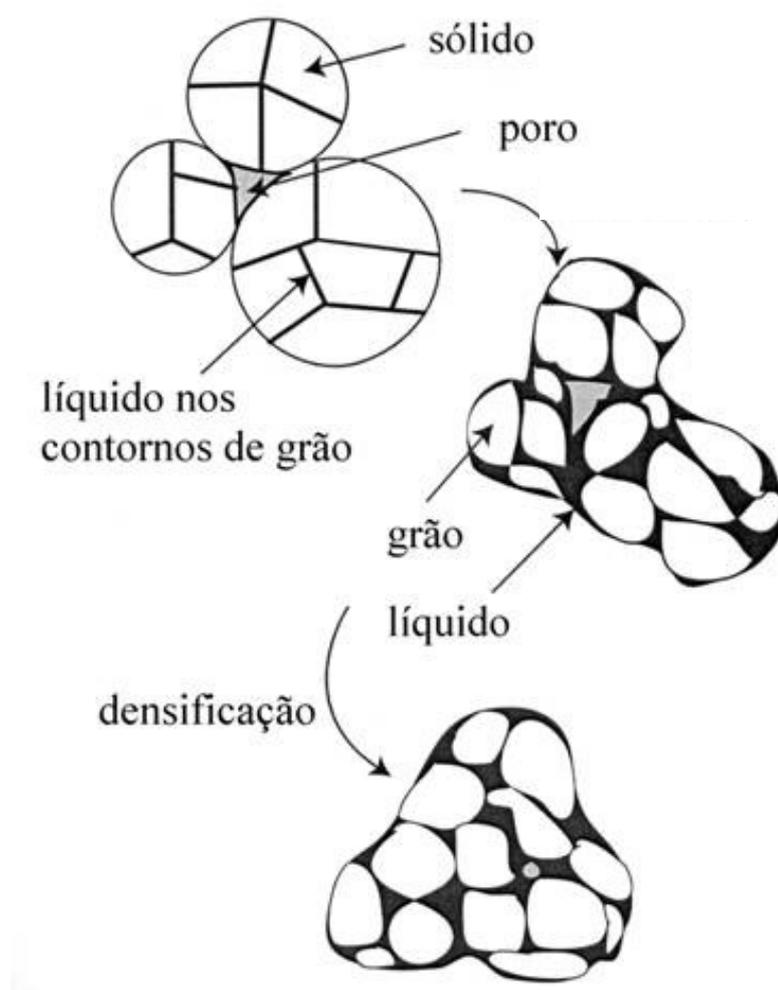


Figura 1. Esquema básico de densificação durante o processo de SLPS. Fonte: BOLLINA, 2005

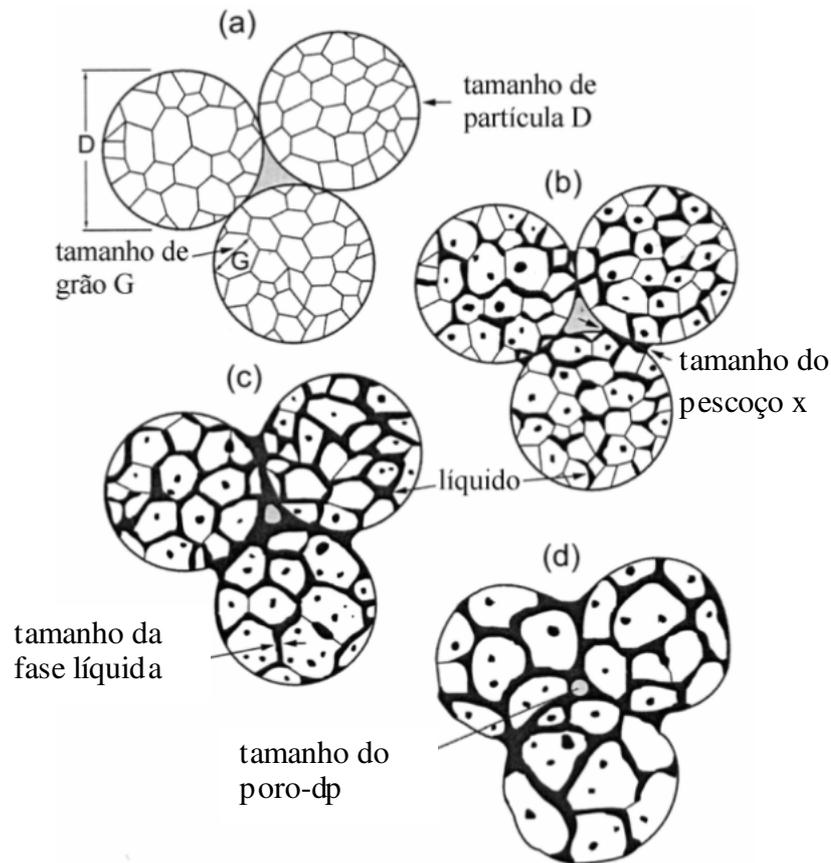


Figura 2. Evolução da microestrutura durante a sinterização de pó pré-ligado. Fonte: BOLLINA, 2005

2.1.1. Mecanismos na sinterização sólida

Os mecanismos responsáveis pelo deslocamento da matéria durante o processo de sinterização são: difusão atômica, fluência plástica e viscosa, sendo que no caso dos metais os processos de difusão são os únicos responsáveis pelo transporte de matéria na sinterização. Os caminhos de transporte dos processos difusionais são concomitantes, havendo normalmente, predominância de um mecanismo sobre os outros nos diversos estágios do processo.

Difusão é o fenômeno de transporte de material através do movimento dos átomos. Nos materiais sólidos, os átomos estão em movimentação constante, mudando rapidamente as suas posições. A difusão é a migração em etapas dos átomos de um sítio para outro do reticulado cristalino.

Para um átomo fazer esse tipo de movimento, duas condições devem ser atendidas. Primeiro que deve existir um sítio adjacente vago. Segundo que o átomo possua energia suficiente para quebrar as ligações atômicas que o une aos seus átomos vizinhos e então causar alguma distorção na rede cristalina, durante o deslocamento. A uma temperatura específica, uma pequena fração do número total de átomos é capaz de realizar o movimento por difusão pela magnitude das suas energias vibracionais. Esta fração aumenta em função do aumento da temperatura.

O movimento atômico nos metais pelo processo de difusão pode ser modelado de diferentes formas, sendo as duas possibilidades dominantes: a difusão por lacuna ou vacância e a difusão intersticial.

Difusão por lacuna é o deslocamento de um átomo de uma posição normal da rede cristalina para um sítio vago do retículo, ou lacuna adjacente. A intensidade com que este tipo pode ocorrer é uma função do número de defeitos, que nos metais a altas temperaturas podem existir em quantidades significativas. Este processo, no qual os átomos de um metal difundem para o interior de um outro corpo, é chamado de inter-difusão ou difusão de impurezas. Os átomos de impureza substituem os átomos hospedeiros. Observa-se que a difusão dos átomos em uma direção, corresponde ao movimento das lacunas na direção oposta. O material que se desloca, bem como o material hospedeiro influenciam o coeficiente de difusão.

O fluxo J dos átomos é proporcional ao gradiente de concentração e pode ser expresso em termos matemáticos por:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

A constante de proporcionalidade D é denominada coeficiente de difusão, e a sua magnitude é um indicativo da taxa segundo a qual os átomos se difundem. O sinal negativo indica o fluxo na direção decrescente ao gradiente.

No processo de difusão intersticial, os átomos migram de uma posição intersticial para outra que esteja vazia. Este mecanismo pode ser utilizado para o estudo da difusão de impurezas que possuem átomos suficientemente pequenos para se encaixarem no interior das posições vazias ou intersticiais que existem entre os átomos hospedeiros. Os exemplos são os casos de H, C, N e O nos metais.

Para materiais metálicos que possuem fatores de empacotamento atômico elevados, essas posições intersticiais são relativamente pequenas. Assim, o diâmetro atômico de uma impureza intersticial deve ser substancialmente menor do que o diâmetro dos átomos hospedeiros.

Na maioria das ligas metálicas, a difusão intersticial ocorre muito mais rapidamente do que a difusão por lacunas, uma vez que os átomos intersticiais são menores sendo, portanto mais móveis. Além disso, existem mais posições intersticiais vazias do que lacunas e, portanto a probabilidade de ocorrer um movimento atômico intersticial é maior do que por lacunas, desde que haja a presença de impurezas. (CALLISTER, 2002). O carbono forma uma solução sólida intersticial quando é adicionada ao ferro. Neste caso, a concentração máxima de carbono é de aproximadamente 2%. O raio atômico de átomo de carbono é muito menor do que o átomo de ferro (0,071 nm contra 0,124 nm).

Mesmo os átomos de impureza muito pequenos são geralmente maiores que os sítios intersticiais e como consequência, introduz alguma deformação na rede cristalina sobre os átomos hospedeiros adjacentes. Normalmente as concentrações máximas permissível para os átomos de impureza intersticial são baixas. Também é possível a existência de soluções sólidas para materiais cerâmicos.

O processo da difusão é termicamente ativado, significando que existe uma energia necessária para o movimento atômico. O número de átomos com uma energia acima da energia de ativação varia com a temperatura de Arrhenius pela equação:

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left[\frac{-E}{KT}\right] \quad (2)$$

Onde: N/N_0 é a razão de átomos ativados em relação ao total de átomos; E é a energia de ativação; k é a constante de Boltzmann; e T é a temperatura absoluta.

Para um único átomo não existe ganho ou perda de energia com a mudança de sua posição. Contudo a movimentação do átomo para a região do pescoço, resulta em uma redução da área superficial total, devido a perda de área (dA) das partículas. Isto, portanto, favorece a deposição do átomo na região do pescoço.

Definindo γ como a tensão superficial da interface sólido vapor ($\gamma = N/M = J/m^2$) das partículas, a variação na energia livre superficial (dE) devido a variação da área dA é dada por:

$$dE = \gamma \frac{dA}{dV} \quad (3)$$

Um dos contornos mais óbvios é a superfície externa onde termina a estrutura do cristal. A difusão propaga-se mais rapidamente ao longo dos contornos de grãos por ser uma zona de imperfeições do cristal. O deslocamento para o contorno do grão é maior, pois os tipos de defeitos presentes e a sua concentração no contorno são maiores que nas lacunas. (MISTLER, COBLE, 1974). Os defeitos interfaciais são contornos que possuem duas dimensões e normalmente separam as regiões dos materiais que possuem diferentes estruturas cristalinas ou orientações cristalográficas. Estas imperfeições incluem as superfícies externas, os contornos de grão, os contornos de macla, além das falhas de empilhamento e os contornos de fases.

Assim, as condições para a ocorrência da difusão são facilitadas pelas altas temperaturas, tamanho do átomo soluto e baixo fator de empacotamento da estrutura do solvente. Também haverá facilidades para a difusão quando as ligações no solvente forem fracas, pequeno ponto de fusão, e quando houver defeitos no material, nas lacunas ou contornos de grão.

A difusão no estado sólido é movida pelo gradiente do potencial químico dos elementos. Este gradiente é induzido pelo gradiente da curvatura da superfície livre, no caso da difusão superficial e pelo gradiente da tensão, agindo normalmente ao contorno de grão, no caso da difusão por contorno de grão. Os dois processos acontecem concomitantemente quando a superfície do contorno de grão é a superfície livre (PAN, COCKS, 1995).

Na sinterização por fase sólida, os poros são preenchidos por vários mecanismos de transporte de matéria, ou seja, condensação de vapor do mesmo material, na região de contato entre partículas, processos difusionais de volume, superfície e contorno de grão, tendo o pescoço como sumidouro (GOMES, 1995).

A densificação e a contração acontecem com a aproximação dos centros das partículas. A posição das partículas e a sua morfologia mudam com o resultado do transporte de massa envolvendo as diversas rotas de difusão e evaporação, condensação, difusão superficial, difusão por contorno de grão e por vacância. (WAKAY, ALDINGER, 2004)

Na tabela 1, estão resumidos vários tipos de mecanismos de transporte de matéria no processo de sinterização, onde todos têm como sumidouro o pescoço.

Em escala atômica, o movimento de um átomo em direção a região do pescoço é favorecido, já que reduz a energia superficial total pela diminuição da área superficial total.

Diversos eventos contribuem com o crescimento do pescoço em função de diversos mecanismos de transporte, sendo o processo de difusão, o principal.

Tabela 1. Mecanismo de transporte de matéria. Fonte: GOMES, 1995

Mecanismo	Caminhos de Difusão	Fonte	Sumidouro
1	Superfície	Superfície	Pescoço
2	Evap. Condens.	Superfície	Pescoço
3	Volume	Superfície	Pescoço
4	Contorno de Grão	Contorno de Grão	Pescoço
5	Volume	Contorno de Grão	Pescoço
6	Volume	Volume (deslocações)	Pescoço

Os pescoços surgem nos pontos de contato devido a mecanismos de transporte de matéria por processo difusionais atômicos ativados termicamente. Desta forma, os poros entre as partículas são preenchidos, levando o sistema à densificação e em algumas condições à contração volumétrica, causando toda uma mudança nas propriedades do sinterizado.

Súbitas mudanças, no balanço entre as forças motoras da sinterização, podem influenciar significativamente o modo como uma dada microestrutura evolui (GILL, CORNFORTH, COCKS, 2001). A sinterização pode ocorrer por diferentes mecanismos, como indicados na figura 1: difusão superficial, difusão por contorno de grão, difusão por lacuna e por evaporação. Para a modelagem computacional, considera-se apenas a difusão por superfície e por contorno de grão. Desta forma o problema é reduzido a uma dimensão, onde se considera que o transporte de massa ocorre linearmente (ZHANG, SCNEIBEL, 1995).

A força motriz para o processo de sinterização, por fase sólida, é o decréscimo da energia livre do sistema, resultante da:

- Diminuição da área superficial pelo crescimento da área de contato entre as partículas;

- Diminuição dos volumes dos poros a sua esferoidização;
- Eliminação das concentrações de defeitos residuais do processo, na massa do pó; e,
- Eliminação do estado de não equilíbrio devido à mútua solubilidade dos sólidos (homogeneização ou gradiente de concentração), ou reatividade química caracterizado pela energia livre da solução, ou formação do composto, em sistemas com múltiplos componentes (THÜMMLER, OBERACKER, 1993).

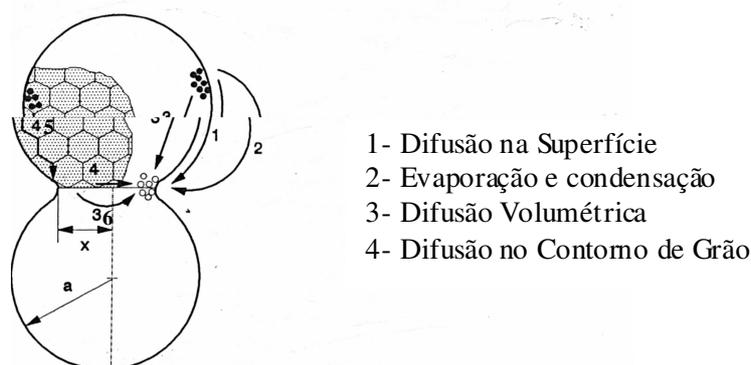


Figura 3: Modelo idealizado do mecanismo de sinterização na área do pescoço.

Fonte: THÜMMLER, OBERACKER, 1993.

Nos sólidos, em geral, a tensão superficial é anisotrópica. Assim a condição de mínimo da energia livre superficial seria uma superfície de várias faces, com arestas e vértices. Entretanto, em condições de temperatura suficientemente alta, a anisotropia é diminuída, tornando-se aproximadamente isotrópica, e nestas condições, a configuração mais estável para a energia livre superficial é a superfície esférica, livre de poros e rugosidades.

No caso dos metais, as temperaturas de sinterização são relativamente altas. Portanto, é razoável considerar a isotropia tanto para a tensão superficial como para o coeficiente de difusão. (GOMES, 1995). Nestas temperaturas, o transporte de massa por difusão torna-se significativo.

O grau de sinterização, com base no modelo ideal de duas partículas pode ser avaliado pelo crescimento do raio do pescoço e pelo parâmetro de aproximação dos centros (DI) esquematizados na figura 4. Este modelo, idealizado de duas partículas, tem sido utilizado por diversos autores para mostrar que diferentes mecanismos de transporte de massa ocorrem por diferentes cinéticas de crescimento de grãos, a uma determinada temperatura.

A taxa de crescimento do raio do pescoço (dr/dt) está diretamente relacionada ao mecanismo de transporte de matéria resumida na tabela 1 e mostrado na figura 3. Os mecanismos 1, 2 e 3 não produzem contração, enquanto os mecanismos 4, 5 e 6 provocam a aproximação dos centros, conforme figura 4. Não haverá contração, se o mecanismo principal na sinterização for a difusão superficial ou a evaporação.

Ocorrendo a contração, figura 4b, o processo de transporte de massa muda o espaçamento entre as partículas e aparecem os pescoços. O resultado é a contração do compacto. A alta densidade final é resultado da alta densidade do sinterizado verde e manutenção em altas temperaturas por mais tempo.

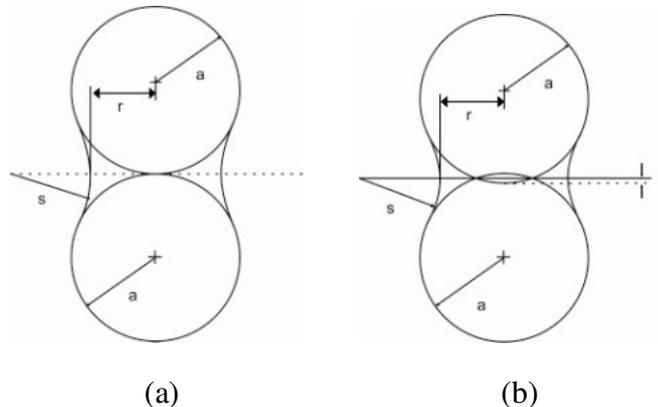


Figura 4. Modelo de sinterização de duas esferas iguais. (a) sem aproximação dos centros e (b) com aproximação dos centros.

Os resultados indicam que o mecanismo da sinterização é dominado pela difusão de volume em baixa densidade. Quanto mais contornos de grãos, maior a densidade relativa, pois a difusão pelo contorno também contribui para a densificação (LIU et al, 2001).

Diversos autores modelaram a formação de contatos interpartículas e crescimento do grão pelo seu contorno e difusão superficial, durante a sinterização de partículas esféricas, mostrando compatibilidade com tratamento feito por Coble em 1958 (PARHAMI, MC MEEKING, 1998; COCKS, 2001; PAN, CH'NG, COCKS, 2005; SVOBODA, RIEDEL, 1995; MAXIMENKO, OLEVSKY, 2004; TOMANDL, VARKOLY, 1994).

Durante a sinterização, o fluxo pelo contorno de grão é alto no início, tornando-se pequeno na fase final, e a difusão por contorno de grão causa remoção de material do contorno entre as duas partículas, eliminando o fenômeno de alongamento, compatibilizando

com a teoria desenvolvida anteriormente por Exner (ZHANG, SCHNEIBEL, 1995) (WAKAY, ALDINGER, 2003).

As equações de taxa de sinterização foram tratadas por Cobler em 1958; Kuczynski em 1949, além de outros autores. Os resultados são similares em grandezas e hipóteses inerentes, diferindo em detalhes às aproximações consideradas para a geometria do pescoço.

Considerando que a taxa de difusão, o crescimento do grão e a movimentação de poros são processos termicamente ativados, a temperatura tem um efeito complexo na sinterização. Em muitos materiais estes fatores são dependentes da morfologia como tamanho do grão, tamanho do poro e o espaçamento dos poros. Os estudos dilatométricos de sinterização sólida de aço mostram os efeitos da taxa de aquecimento. As contrações começam já durante o aquecimento, e as taxas influenciam a cinética da contração. Quanto mais alta a taxa, mais cedo se inicia ao processo. A densidade final da peça também é influenciada pela taxa de sinterização. Embora a contração inicie com o aporte de calor, a densidade final é levemente influenciada pela taxa de aquecimento. (PIENCZONKA et al, 1997).

As partículas em contato com o vizinho, a altas temperaturas, reduzem suas energias livres superficiais por transporte de massa ao longo do contato e ao longo da sua superfície livre. Inicialmente, um contorno de grão é formado no contato entre as partículas. Os átomos se movimentam pelo contorno de grão para o pescoço. Neste processo, a soma da energia da superfície e do contorno de grão é reduzida, ocorrendo a densificação e a contração (PARHAMI, MC MEEKING, 1998).

O maior efeito da temperatura é sobre a taxa de difusão e crescimento do grão. Por outro lado, a taxa de densificação é acentuada pela alta difusividade e pequeno tamanho do grão ou baixa mobilidade dos contornos de grão. Supõe-se que os efeitos da estrutura do poro, as dispersões e as inclusões controlem a taxa de crescimento do grão.

Os contornos de grãos do sinterizado têm origem nos pontos de contato interpartículas, além dos contornos de grãos internos próprios das partículas do pó original. O contorno de grão representa uma contribuição positiva para a energia livre do material. Para cada sólido em particular e tipo de contorno existe uma energia específica.

Três fenômenos contribuem para a transmissão do calor em qualquer meio: condução, radiação e convecção. A contribuição da condução é geralmente a mais significativa em materiais particulados, e depende da condutividade do material sólido, das características do

contato interpartículas e do seu empacotamento. A condução entre as partículas e a radiação nos poros são os dois fenômenos para a condutividade térmica nos materiais particulados.

2.1.2. Estágios na sinterização sólida

Os modelos teóricos de sinterização sólida subdividem o processo de sinterização em três estágios (GOMES, 1995). O estágio inicial, caracterizado pela formação de contatos interpartículas, seguido pela formação e crescimento de pescoços, até o ponto onde eles começam a se interferir. O estágio intermediário, caracterizado pela densificação do compacto e pelo decréscimo dos diâmetros dos poros interligados e o estágio final, caracterizado pelo isolamento e eliminação gradual dos poros (figura 5).

Não existe uma clara distinção entre os estágios da sinterização. Geralmente, a fase inicial corresponde a uma microestrutura com grandes curvaturas. A taxa de formação do pescoço e a contração são pequenas e o tamanho do grão é menor que o da partícula. Na fase intermediária os poros tornam-se arredondados, mas permanecem interligados e pode ocorrer crescimento do grão na sua fase final.

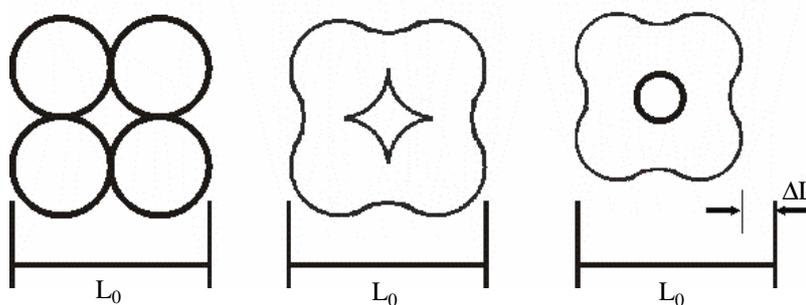


Figura 5. Estágios de sinterização (a) Estágio inicial, (b) Estágio intermediário e (c) Estágio final. Fonte: GOMES, 1995

Para produtos onde a alta porosidade é desejada, como filtros, o estágio inicial é o único a ser realizado. Para os aços sinterizados com especificações de alta densidade e alta resistência é necessário alcançar o estágio final, algumas vezes de uma maneira não completa, ou somente até a parte final do estágio intermediário. Os modelos idealizados de sinterização feitos por vários autores são específicos para cada estágio. Como o modelo de crescimento de grão para o 1º estágio, o modelo da contração dos pós para os estágios

intermediário e final e o modelo da contração dos poros para o estágio final (THÜMMLER, 1993).

No primeiro estágio, os pontos de contatos transformam-se nos chamados pescoços. Mesmo antes da sinterização, existem planos de contato devido à pressão de compactação. De acordo com o modelo experimental, o pescoço cresce seguindo uma exponencial. Durante este estágio, as partículas permanecem discretas. A cinética é dominada pelo gradiente da curvatura localizada na região do pescoço. Os poros estão abertos e interligados embora o seu formato continue irregular.

O modelo de crescimento do grão durante o estágio inicial na sinterização representa a contribuição de diversos pesquisadores. Assim, é assumido que são esferas de mesmo tamanho em contato pontual, e o pescoço cresce segundo a equação:

$$\frac{x^n}{a^m} = F(T)t \quad (6)$$

Onde x o raio do pescoço, a o raio da partícula, t o tempo de sinterização, e $F(T)$ é uma constante que depende da temperatura e outros parâmetros associados ao material e aos mecanismos de difusão. Os componentes n e m podem ser dados pela tabela 2.

Na composição desta equação, entraram os componentes devido à evaporação, condensação, difusão por volume, difusão superficial e difusão por contorno de grão. As constantes numéricas n e m estão associadas ao mecanismo de transporte do processo de sinterização.

O expoente m , apresentado na equação 6, representa o efeito do tamanho da partícula na sinterização, sinalizando que o tempo para alcançar uma dada razão de pescoço depende do tamanho da partícula. Como listado na tabela 2, o valor de m é indicativo da predominância do mecanismo de transporte de massa durante a sinterização. Quando o expoente diminui, há uma diminuição sensível da contribuição do tamanho da partícula na taxa de sinterização.

Tabela 2. Expoentes de controle do crescimento do pescoço no modelo de duas partículas.

Fonte: Thümmeler, 1993

Mecanismo	n	m	Aproximação do centro da partícula
Viscosidade ou fluxo plástico	2	1	Sim
Evaporação e re-condensação	3	1	Não
Difusão Volumétrica	4-5	2	Sim
Difusão no contorno de grão	6	2	Sim
Difusão Superficial	6-7	3	Não

Os valores de n e m dependem do mecanismo de transporte de massa e do tamanho de partícula. Muitas considerações podem ser feitas da equação 6. Primeiro, sua alta sensibilidade ao inverso do tamanho da partícula. Pequenas partículas são sinterizadas mais rapidamente. A temperatura aparece em termos exponenciais. Assim, pequenas variações de temperatura representam grandes efeitos. A análise da força motora para este estágio inicial mostra que o gradiente da curvatura do pescoço é que conduz o fluxo de massa.

A dificuldade para a compreensão do primeiro estágio é o de identificar o início da contração e do crescimento do grão. Para pós altamente compactados, existe uma grande área de contato mesmo antes da sinterização e durante a mesma ocorre pouca contração. Nestes casos, não se consegue distinguir facilmente a primeira fase, da fase intermediária.

O início do estágio intermediário fica caracterizado quando a razão entre x (raio do pescoço) e a (raio da partícula) ultrapassa um determinado valor pelo crescimento do pescoço. É a fase mais importante na determinação das propriedades do compacto. É caracterizada pela densificação, acompanhado do crescimento do grão.

Além disso, as partículas começam a perder o seu formato individual e os poros se unem, formando uma rede com estrutura cilíndrica. A força motora é a energia superficial do contorno de grão. É comum acontecer um crescimento de grão com a formação de uma nova microestrutura na parte final deste estágio e como consequência também pode ocorrer movimentação ou aprisionamento de poros. Os poros internos tendem a migrar para a superfície aumentando a formação dos poros nos contornos de grão.

A geometria do contorno de grão e do poro, durante o estágio intermediário, controla a taxa de sinterização. Inicialmente os poros estão localizados nas interseções do contorno do grão. No início desta fase intermediária, a geometria do poro é altamente complexa, dependente principalmente da morfologia do grão. Com o tempo a sua geometria se aproxima da forma cilíndrica. A interação entre os poros e os contornos de grãos ocorre de duas formas: os poros são tragados pelo movimento do contorno do grão durante o crescimento ou os contornos podem isolar os poros no seu interior. Este isolamento acontece devido à lenta movimentação dos poros em relação aos contornos.

Para os poros ocupando a interface dos grãos, a energia do sistema é baixa porque os poros reduzem o total da área do contorno de grão. Quando o poro está separado do contorno, a energia do sistema aumenta proporcionalmente às novas áreas superficiais criadas. Como consequência, os poros podem ser levados como se tivessem uma energia de ligação em relação ao contorno. Esta energia de ligação cresce com o crescimento dos poros. Portanto, no início do estágio intermediário, esperam-se pequenas separações dos poros e contorno.

Quando a temperatura aumenta, aumenta a mobilidade dos grãos. Os poros criam uma força sobre os contornos restringindo o crescimento do grão. Contudo, em certas condições a força motora para o crescimento do grão excede a força do poro, levando ao isolamento.

A eliminação do poro na fase intermediária é acompanhada do crescimento do grão e da diminuição do tamanho do poro. A área superficial do poro tende a zero durante este estágio. No final da fase intermediária a estrutura do poro é fechada apresentando somente uma porosidade residual.

Portanto, a densificação na fase intermediária é acompanhada da difusão por volume e da difusão pelo contorno de grão. A forma do poro e a sua proximidade com o contorno de grão é um importante aspecto do estágio intermediário da sinterização. Poros localizados nos contornos de grão desaparecem mais rapidamente que os poros isolados. Durante a fase intermediária a rede de poros está aberta e interligada. O aparecimento de poros esféricos e isolados significa o estágio final da sinterização.

O estágio final da sinterização ocorre quando os poros se arredondam em uma estrutura fechada. O processo de difusão superficial é esperado. Esta difusão superficial não contribui com a densificação ou contração. A cinética é muito lenta. A força motora é estritamente para eliminar a interface entre o sólido e os poros. A presença de um gás no poro limitará o estágio final da densificação.

No estágio final, quando se atinge a densidade de 90 a 95% da teórica com a contração, aumentam a quantidade de poros isolados e os mesmos apresentam uma conformação esférica (THÜMMLER, 1993). Em alguns casos são formados poros separados do contorno de grão. Estes poros, isolados no interior do grão, resultam em decréscimo na taxa de densificação. Se o poro contém gás que ficou aprisionado, a solubilidade do gás na matriz influenciará na taxa de eliminação do poro. O transporte de massa é necessário para contração dos poros. A taxa de eliminação dos poros durante o estágio final depende do seu raio, difusibilidade por volume, tamanho de grão, densidade, e efeito de tensão. Esta tensão pode ser externa da energia superficial e o gás aprisionado trabalhando contra a contração dos poros.

2.2. Parâmetros influentes na sinterização

O objetivo da elaboração de um modelo teórico é descrever as relações fundamentais entre os mecanismos de transporte de matéria durante o processo e os parâmetros mais importantes da sinterização. As características das partículas como tamanho, distribuição, morfologia (forma e topografia), estrutura e composição, além da densidade verde, a temperatura de sinterização, o tempo de permanência e a atmosfera são parâmetros que influem no processo de sinterização.

A modelagem do processo de sinterização compreende duas abordagens. O modelo micro estrutural mesoscópico e o modelo macroscópico contínuo. Embora encontre progresso na compreensão da microestrutura no processo de sinterização, a parametrização fenomenológica entre o modelo micro e macro estrutural ainda é relativa, com base em geometrias idealizadas. A evolução macroestrutural é determinada no todo ou em partes pelo rearranjo micro estrutural. O comportamento macro depende fundamentalmente do mecanismo de interação local, isto é, pelo fenômeno micro estrutural coletivo (BRAGINSKY, TIKARE, OLEVSKY, 2005).

2.2.1. Atmosfera

A atmosfera usada para a sinterização cumpre com algumas funções. Prevenir a presença do ar, retirar a cera e o lubrificante, reduzir a superfície oxidada das partículas, controle do carbono na superfície e no interior dos aços, removendo-os em algumas aplicações, controlar a oxidação durante o resfriamento e transmitir e retirar o calor de forma uniforme e eficiente (ASM HANDBOOK, 1998)

Devido ao efeito da atmosfera sobre o processo, não se recomenda realizar o mesmo em ar ou atmosfera rica em oxigênio. A função básica da atmosfera é de proteger o metal contra o efeito do contato do ar, principalmente em altas temperaturas. A atmosfera deve ser mantida a uma pressão suficiente e fluxo para prevenir a infiltração de ar. Além de prover convecção uniforme de calor para assegurar aquecimento e resfriamento uniforme em todas as áreas do forno.

Fornos usados para a sinterização são similares aos fornos para tratamentos térmicos, com atmosfera controlada. Contudo, as diferenças entre o tratamento térmico e a sinterização requerem um cuidado na escolha da atmosfera de sinterização. Isto, principalmente, devido a maior área superficial exposta do pó que do sólido em tratamento térmico. Além disso, a temperatura para a sinterização é bem maior que para o tratamento. Esta combinação, adicionada a mais áreas superficiais expostas e altas temperaturas, aumenta a reatividade química entre a superfície e a atmosfera durante a sinterização.

Torna-se indispensável, avaliar o parâmetro da interação do material com a atmosfera, na sinterização dos materiais metálicos, principalmente com o aumento da temperatura. O controle da atmosfera pode aumentar, minimizar ou inibir as reações químicas, assim como, limpar as impurezas da superfície e do interior do volume tratado. As atmosferas mais empregadas nos processos de sinterização são: hidrogênio, nitrogênio, argônio, hélio, ou suas misturas e vácuo (GOMES, 1995).

O vácuo (OTTO, 1974) é essencialmente a falta de atmosfera. Este é usado principalmente na sinterização de aços, carbetos, ligas magnéticas e metais como titânio, zircônio, urânio, tântalo e outros metais refratários e componentes que reagem com o hidrogênio, nitrogênio e monóxido de carbono presentes na atmosfera. Seu uso tem crescido para altas temperaturas, na sinterização de elementos ferrosos.

2.2.2. Particulados de partida

O controle do tamanho da partícula e a sua distribuição é um pré-requisito para o processo da sinterização (JILLAVENKATESA, DAPKUNAS, LUM, 2001). Eles têm um efeito sobre as propriedades mecânicas como resistência, dureza e densidade do produto final, e informações imprecisas sobre estes dados podem levar à perda de todo o processo.

O uso de termos como: fino, ultrafino, médio, superfino, micrométrico ou nanométrico para descrever o tamanho do pó é aceito há muitas décadas e expressa o desenvolvimento da tecnologia, pelo esforço e tempo em pesquisa dedicado ao tema além de mostrar o estado do mercado, que adjetiva com superlativos o seu produto.

Observa-se uma dificuldade no acompanhamento do desenvolvimento científico e tecnológico na produção dos pós. Esta tarefa não tem sido facilitada devido às restrições comerciais e de órgãos de pesquisa em tornar públicas as informações, somente longo tempo após o início dos trabalhos (SPRIGGS, 1995).

A distribuição do tamanho da partícula influencia a sinterização quanto ao crescimento do grão e a densificação. Os dois eventos estão fortemente ligados na fase intermediária da sinterização, embora possam ser tratados independentemente no estágio inicial. No entanto, a diferença no tamanho das partículas menores que 50% não afetam significativamente a contração e a sua taxa (PAN et al, 1998).

A diminuição do tamanho das partículas resulta em maior número de contatos entre as partículas, aumentando os caminhos para a difusão e conseqüentemente aumentando a taxa de sinterização. A sinterização se mostra inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Partículas menores são sinterizadas mais rapidamente. A temperatura aparece em termos exponenciais. Pequenos gradientes de temperatura têm grandes efeitos. O tempo tem pequeno efeito comparado com a temperatura e o tamanho da partícula.

Quando duas partículas esféricas e idênticas estão em contato, pela difusão em elevadas temperaturas, o par desenvolve um novo formato, minimizando a energia total superficial e do contorno de grão. Havendo uma leve diferença em volume entre as duas partículas, a menor inicia a contração e eventualmente desaparece, permanecendo uma partícula maior no estado final de equilíbrio (WAKAY et al, 2005).

Com a mudança do tamanho da partícula é possível mudar o mecanismo de sinterização, devido a diferentes sensibilidades ao tamanho da partícula. Geralmente um pó

mais fino favorece a sinterização pela difusão superficial. A difusão superficial e a difusão pelo contorno do grão são realçadas, relativamente a outros processos pela diminuição do tamanho da partícula. Geralmente a difusão por lacuna contribui com a sinterização nos metais, no entanto, a difusão por lacuna não depende tanto do tamanho da partícula como a difusão intersticial.

Geralmente, as partículas finas apresentam crescimento rápido do pescoço e necessitam de menos tempo ou precisam de baixa temperatura de sinterização para chegar ao mesmo grau de sinterização. Os pós mais grossos podem ser sinterizados lentamente e requerem altas temperaturas ou longos tempos de sinterização.

Os materiais nano-estruturados são sólidos compostos de elementos estruturados, muitas vezes de cristalitos, com um tamanho característico de alguns nanômetros, pelo menos em uma direção (GLEITER, 1995) Estes materiais são também chamados de materiais nanocristalinos ou nanométricos e podem ter fase simples ou múltipla.

Devido ao pequeno tamanho dos grãos uma grande parte dos átomos está localizada no contorno do grão. Em consequência, este material exhibe acentuadas combinações das propriedades físicas, mecânicas e magnéticas comparado ao pó de tamanho maior. Os materiais nanocristalinos apresentam alta resistência, dureza e taxa de difusão e conseqüentemente reduz-se o tempo de sinterização (SURIANARAYANA, 2001).

A nano sinterização é também estudada para que o produto apresente densificação com a mínima perda ou mudança da estrutura inicial, mantendo o seu tamanho e evitando a transformação micro-estrutural (GROZA, DOWDING, 1996).

.As variáveis envolvidas na mistura são muitas. Além do material, o tipo e o tamanho do misturador, a quantidade relativa do pó no recipiente, a velocidade e o tempo de mistura e adicionalmente, fatores ambientais, como a umidade, influenciam a mistura.

Os misturadores podem apresentar três mecanismos: o que se utiliza da difusão, ou a simples rotação do vaso; o de convecção com uma rosca sem fim no seu interior que no seu movimento de rotação processa a mistura; e o que utiliza uma pá que corta a mistura. No misturador por difusão, a constante rotação do vaso revolve o conjunto promovendo a sua mistura. O volume do pós no misturador determina a sua eficiência. Quando muito cheio, diminui o movimento relativo entre as partículas. A taxa de mistura varia com a homogeneidade do pós. No início é observada uma rápida mistura. E a taxa vai diminuindo com o tempo, diminuindo muito para longos tempos. Em um misturador cilíndrico, a eficiência varia com as características do pó e também com a velocidade de operação. Uma

baixa velocidade é ineficiente, devido ao pequeno movimento. Uma alta velocidade pode impedir a mistura, devido às forças centrífugas. Pode-se adicionalmente justapor o processo de mistura com a moagem, adicionando esferas de um material mais duro no cilindro junto com os materiais a serem misturados.

2.3. Método de obtenção dos particulados

Os materiais, de uma forma geral podem ser transformados na forma de pó. O método selecionado para a fabricação de um pó depende, sobretudo, das propriedades do material. O conhecimento das técnicas de fabricação dos pós é fundamental para a previsão das características dos pós (GOMES, 1995).

As técnicas de produção de pós, metálicos e cerâmicos são muito extensas e estão intimamente relacionadas com as propriedades físico-químicas do material a ser processado, além daquelas propriedades a serem adquiridas pelas partículas do pó tais como, tamanho, forma, distribuição de tamanho, densidade e superfície específica. O seu controle sistemático torna-se um fator que influencia nas propriedades finais além de ser empregado também como meio de caracterização do mesmo.

De um modo geral, podem ser englobadas em quatro grandes grupos: processos mecânicos - redução em estado sólido; processos físicos - atomização; processos químicos; e por eletrólise, embora um determinado pó possa ser processado por mais de um dos processos citados (PICK PM, 2006).

A produção do pó envolve o balanço da energia aplicada ao material para a formação de novas superfícies. Assim, importantes considerações na fabricação do pó são também: a eficiência do processo; o consumo de energia; o tipo de estoque, e possíveis fontes de contaminação.

Na redução em estado sólido, é aplicada uma força quebrando-o em partículas menores. Diferente dos outros métodos, a redução em estado sólido produz nano estruturas, não pela aglomeração, mas pela quebra da estrutura maior como resultado de severas deformações plásticas, tornando-se um método usual para produção de materiais nanocristalinos com simplicidade, baixo custo e aplicabilidade na maioria dos materiais (KOCH, 1997).

Na atomização, os metais fundidos são separados em pequenas gotículas e rapidamente resfriados antes que os mesmos entrem em contato com outros corpos. Um fino

fio do metal fundido é pulverizado com a aplicação de jatos de gás ou líquido. Em princípio, através desta técnica, todos os metais podem ser transformados em pó.

Em determinadas condições de temperatura, concentração e composição, os metais podem ser depositados em forma de pó, no processo por eletrólise.

Os processos químicos para a produção de pós envolvem os tratamentos de oxidação, redução, precipitação e decomposição química de um composto. Os pós produzidos apresentam uma grande variedade nas suas propriedades.

Os processos mecânicos e físicos estão muito relacionados e, dentre esses processos, a quebra (processo mecânico) e a atomização do metal líquido (processo físico) são largamente utilizados tanto na indústria, como em laboratórios.

2.3.1. Processos mecânicos – redução em estado sólido

Moagem e esmagamento são os meios mais antigos de processamento para a produção de materiais particulados. Eles foram, e ainda são largamente utilizados no campo da cerâmica para a redução de materiais quebradiços, freqüentemente acompanhados de intenso efeito de mistura.

A moagem mecânica é um processo rotineiramente usado na metalurgia do pó e na indústria de processamento mineral. É tradicionalmente usado para mistura de pós ou esmagamento de rochas (ZHANG, 2004).

O processo mecânico consiste basicamente na redução do tamanho das partículas através da aplicação de forças. As forças mecânicas que atuam durante o processo são: impacto, cisalhamento tensão e compressão. A produção de pós de metais pelo processo mecânico, geralmente utiliza várias combinações destas quatro forças. Sua utilização na metalurgia do pó, no entanto, é mais limitada devido a menor eficiência na desintegração do material metálico, que geralmente exibe considerável plasticidade. As deformações plásticas são induzidas antes da ocorrência da trinca e da fratura nestes materiais. Apesar disso, materiais como as ligas de ferro podem ser processadas pelo método mecânico.

O mecanismo da moagem consiste primeiramente em uma micro-deformação, onde as partículas são deformadas sem aglomeração por solda e fratura. Eventualmente, as partículas são deformadas, e quebradas por soldagem fria passando para uma segunda etapa durante a qual as partículas falham pela fadiga ou pela fragmentação de lascas. Fragmentos gerados

continuam a redução do tamanho das outras partículas, na ausência de fortes aglomerados, pela alternância de micro soldagens e fraturas (KOCH, 1998).

Adicionalmente, fenômenos importantes podem ocorrer em um processo de desintegração mecânica, na metalurgia do pó, especialmente envolvendo moagem em alta energia. A moagem por moinho de bolas, a alta energia e a seco sem aditivos, é usado para produzir compostos homogêneos, grosseiros e livres de contaminação. O processo por alta energia envolve a soldagem dos componentes e o escamento dos agregados, até que todos os constituintes estejam finamente divididos e uniformemente distribuídos através do interior de cada partícula do pó (BENJAMIM, 1976), (BENJAMIN, VOLIN, 1974), (BENJAMIM, BONFORD, 1977).

A obtenção de grãos nanocristalinos em moagem convencional a baixa energia sugere que a energia de moagem em si não é tão crítico para micro estrutura final, mas a cinética do processo depende desta energia. Assim, pode-se levar mais tempo em baixa energia que em alta energia para se obter a mesma microestrutura (KOCH, 1997).

Materiais nano-estruturados ou nanométricos são sólidos compostos de elementos estruturais ou cristalitos com tamanho característico, em pelo menos uma das direções, de alguns nanômetros (GLEITER, 1995). Características importantes dos pós, obtidos pelo processo de moagem, incluem pequeno tamanho do cristalito, grande área superficial, grandes deformações e a formação de uma fase amorfa (TOMASI et al., 1998).

O que ocorre durante o fenômeno da redução do tamanho da partícula em estado sólido está baseado na fratura mecânica. A energia cinética aplicada é parcialmente transformada em tensão mecânica sobre o material a ser desintegrado. As forças atuantes no processo causadas pelas esferas do moinho durante a rotação do vaso ou pela rotação das pás causam compressão e cisalhamento. Acontece a nucleação de trincas, seguida pela sua propagação e a fratura, formando uma nova superfície.

Como a energia cinética das bolas é função da sua massa e da velocidade, é preferível a utilização de materiais mais densos como aços e carbetos de tungstênio à cerâmica. Durante a deformação plástica contínua e severa, acontece um contínuo refinamento da estrutura inicial das partículas de pó para uma dimensão nanométrico (FECHT, 1995).

O limite mínimo de tamanho das partículas depende das condições do processo mecânico, assim como do próprio material. É o chamado ponto de equilíbrio para a moagem, que tem sido investigado para muitos pós, e pode ser explicado pelas seguintes razões: nos materiais sólidos não há uma força constante de ligação, mas somente um espectro de ligação

que depende do local, tipo de defeitos e sua concentração e somente uma parte mais fraca do espectro de ligação pode ser quebrada por meios mecânicos. Além disso, em partículas menores fica mais difícil a aplicação da tensão necessária sobre cada partícula e sobre a sua fratura. Para partículas finas, as respostas elástica ou plástica tornam-se dominantes. Finalmente, as partículas finas apresentam alta atividade superficial e maiores probabilidades de soldagem, razões para o equilíbrio na redução do tamanho das partículas por meio deste processo.

A adição de pós, não metálicos muito finos, afeta o comportamento da moagem. Estes materiais podem se depositar na superfície das partículas inibindo a soldagem, prevenindo o crescimento das partículas e a formação de aglomerados.

Uma grande variedade de termos é utilizada para descrever os pós pelos seus diferentes tamanhos. Nenhum destes termos tem uma gama de tamanho definido entre os usuários e produtores de pós e produtos sinterizados. Contudo, estas organizações têm desenvolvido uma classificação interna, sem a devida correspondência entre elas (ROEBUCK, 1995).

Os principais tipos de equipamentos disponíveis para a produção dos pós através do processo mecânico são: moinhos convencionais e planetários, operando a úmido e a seco.

Na figura 6 é mostrado o princípio de funcionamento de um moinho convencional de bolas. Um vaso cilíndrico, de um material resistente, preenchido com bolas e com o material a ser moído é rolado em um sentido. Em baixas velocidades, as esferas não acompanham o movimento do vaso e rolam sobre si mesmas, mas em determinadas velocidades, as esferas estarão em queda, causando o impacto para o processo de moagem. Este tipo de moinho geralmente não é empregado para a maioria dos metais devido à ductilidade do pó e a baixa eficiência do processo, sendo utilizado então, em metais com o propósito de mistura.

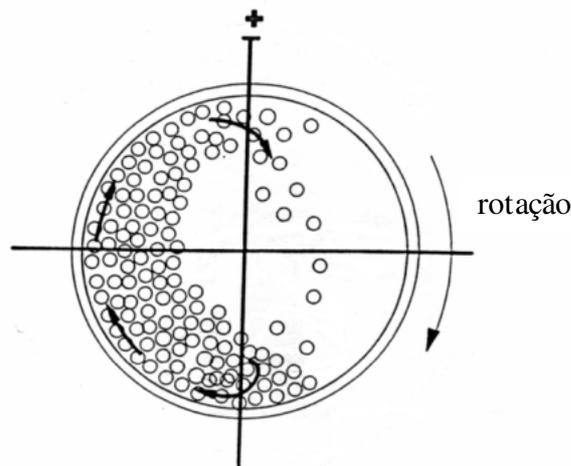


Figura 6: Princípio de funcionamento de um moinho convencional de bolas.

Os outros equipamentos citados utilizam o mesmo princípio, visando aumentar a energia de impacto.

Um cuidado deve ser observado durante o processo de moagem de materiais duros e abrasivos, quanto ao nível de impurezas ou contaminação, devido a condições severas de desgaste nas paredes do vaso e no conjunto das esferas. As contaminações com ferro podem ser removidas por lavagem ácida, mas somente quando o material particulado for resistente ao ácido. A melhor solução, mas com custo elevado, é a utilização de conjuntos mais resistentes e de composição similar ao do material a ser moído.

2.3.2. Processos físicos – Atomização

Pela peculiaridade e importância na produção dos pós, é dado um destaque ao processo físico de produção através da atomização.

A atomização do metal líquido é o método mais empregado atualmente na produção de pós, aplicando-se tanto a metais puros quanto as ligas, pois esta permite o controle das características químicas e morfológicas do pó.

O processo é geralmente feito em três etapas. A fusão do material a ser processado, sua atomização e a solidificação. Para cada estágio do processo podem ser empregados diferentes métodos, resultando em inúmeras combinações de técnicas para a produção dos pós. O procedimento básico consiste na pressurização do metal líquido através de um orifício, formando um filete sobre o qual incide um jato de ar ou de líquido. Este jato provoca turbulências no filete e a sua atomização.

A atomização por água é a técnica mais comum para a produção de pós de metal e ligas com ponto de fusão de até aproximadamente 1600°C. Um jato de água a alta pressão é direcionado contra o filete do fundido forçando a sua pulverização e a rápida solidificação. Neste caso, a sua superfície mostra uma textura irregular, rugosa com algumas oxidações. Devido à velocidade de retirada do calor, para um melhor controle da sua forma final, é necessário o seu aquecimento acima do ponto de líquido. Mas, por outro lado, devido a esta alta taxa de resfriamento, as partículas levam menos tempo para a sua solidificação e a segregação dentro das partículas tende a ser limitada.

Assim como o fluido, a pressão pode ser a outra variável no processo. Altas pressões resultam em alta velocidade do jato e partículas mais finas.

O uso do ar, nitrogênio, hélio ou argônio como um fluido para quebrar o fio de metal fundido é uma técnica versátil para a fabricação do pó, tendo sido intensamente desenvolvido nos últimos anos. O fio de metal, neste caso, é pulverizado pela rápida expansão do gás saindo do orifício. Esta técnica tem se mostrado ideal para a produção de pós de ligas especiais. O esquema pode variar em relação ao sistema alimentador do metal e da câmara coletora, contudo o princípio é a retirada de energia pela rápida expansão do gás.

O gás, saindo a altas velocidades da válvula, cria um sifão, sugando o metal líquido para a zona de expansão do gás, formando um fino borrfio de partículas de metal, que, durante sua passagem pela câmara, perdem calor e se solidificam.

Para metais com alto ponto de fusão, são utilizadas câmaras fechadas preenchidas de gás inerte para a prevenção da oxidação. A câmara deve ser suficientemente grande para que as partículas se solidifiquem, antes de atingir a parede da câmara.

A atomização a gás pode ser em condições inertes, mantendo a integridade da constituição da liga. As partículas apresentam formatos mais regulares do que as pulverizadas em água, menos rugosas, sem oxidação, esféricas com regular distribuição de tamanho, apresentando partículas agregadas.

O processo ainda envolve um grande número de variáveis de operação. Tipo do gás, atmosfera residual, temperatura de fusão, viscosidade no orifício, tipo de liga, vazão do metal, vazão e velocidade do gás pressão, temperatura do gás, e geometria do orifício.

2.3.3. Processos químicos

Nos processos químicos, o pó é produzido por decomposição química de um composto de metal, como óxidos, carbonatos e nitratos, envolvendo uma série de reações de redução.

A decomposição térmica consiste na preparação de um pó a partir de uma única fase, obtida pelo tratamento térmico de certos compostos. A técnica de reação gás sólido consiste em submeter um sólido a um fluxo de gás contínuo, a uma determinada temperatura, de forma a promover a reação entre a partícula e um gás.

Já o processo químico por via úmida consiste na preparação de compostos pela reação de substâncias em fase líquida. Este processo pode ser empregado na preparação dos complexos precursores para a produção dos pós.

2.4. Aumento de resistência em materiais

O princípio básico para conferir mais resistência ao material é o de impedir ou restringir o movimento das discordâncias, mediante diversos mecanismos, tais como a redução do tamanho do grão, a formação de ligas por solução sólida e o tratamento térmico.

O efeito do tratamento térmico em metais normalmente resulta em três variações estruturais distintas. Recuperação de deformações elásticas internas, recristalização e crescimento do grão. Este último é o processo que segue normalmente a recristalização e é o mais importante na sinterização, e pode ser o único fenômeno a ocorrer.

Durante a deformação plástica, o movimento das discordâncias se dá através dos contornos de grãos. A desordem atômica na região do contorno de grão resulta em uma descontinuidade de planos de escorregamento de um grão para outro. Além disso, como os grãos adjacentes possuem orientações cristalográficas diferentes, para que um escorregamento possa passar para dentro do grão, terá de alterar a direção do movimento. Isto se torna mais difícil, na medida em que aumenta a diferença na orientação cristalográfica. Assim, um material com granulação fina, ou pequenos grãos, deve apresentar maior dureza e resistência devido a maior área total de contornos. Isto dificulta a movimentação das discordâncias mais do que nos materiais que possuem granulação mais grosseira.

A maioria dos sólidos cristalinos é composta por uma coleção de muitos cristais pequenos ou grãos, e tais materiais são chamados de poli cristalinos. Dentro da região do

contorno, que possui a largura equivalente a distância de apenas alguns átomos, existe alguns desencontros atômicos na transição da orientação cristalográfica de um grão para outro grão adjacente.

Um dos contornos mais óbvios é a superfície externa, ao longo da qual termina a estrutura do cristal. Os átomos da superfície não estão ligados ao número máximo de vizinhos mais próximos e estão em um estado de maior energia do que os átomos das posições interiores.

As ligações destes átomos da superfície não preenchidas dão origem a uma energia de superfície que é expressa em unidade de energia por unidade de área. Para reduzir esta energia os materiais tendem a minimizar a área total da superfície, o que não é possível com os sólidos que são mecanicamente rígidos.

Os átomos estão ligados de maneira menos regular ao longo de um contorno de grão e conseqüentemente existe uma energia interfacial ou de contorno de grão que é semelhante à energia de superfície descrita anteriormente. Os contornos de grão são quimicamente mais reativos do que os grãos propriamente ditos como conseqüência dessa energia de contorno.

A energia interfacial total é maior em materiais com grãos finos, uma vez que existe maior área de contorno. E os grãos tendem a crescer, quando se encontram a temperaturas elevadas, unindo-se a outros a fim de reduzir a energia de contorno total.

A adição de átomos de impureza em um metal resulta na formação de uma solução sólida ou uma nova fase, dependendo do tipo de impureza, sua concentração e da temperatura. Uma solução sólida se forma quando não há a formação de nova estrutura, com a adição de átomos de soluto ao material hospedeiro. Além disso, os átomos de impureza com freqüência se localizam preferencialmente ao longo desses contornos devido ao seu maior estado de energia.

Existem várias características dos átomos de soluto e do solvente que determinam o grau segundo o qual o primeiro se dissolve no outro. O tamanho atômico ou a diferença do raio atômico, as suas estruturas cristalinas (ambos os átomos devem ter a mesma estrutura cristalina), e as valências (maior tendência de dissolver um outro metal de maior valência do que um de menor valência).

Quando um átomo de discordância está presente, a energia associada a uma discordância é menor que a do caso de um metal puro. Assim, quando uma discordância encontra átomos estranhos, seu movimento ficará restringido porque se torna necessário fornecer energia de forma a liberá-la do futuro deslizamento. A solução sólida metálica tem

sempre maior resistência que os metais puros. Isto é chamado de endurecimento em solução. Um átomo estranho à rede reduz a tensão em volta da discordância. Como resultado, uma energia adicional deve ser fornecida, para destacar a discordância do átomo soluto (VAN VLACK, 1984).

2.5 – Compósitos

Um material compósito pode ser definido como um material constituído de duas ou mais fases distintas com arranjo adequado física e ou quimicamente distintos, tendo a característica de não haver predominância de qualquer dos componentes isoladamente. Geralmente um dos componentes age como matriz na qual o reforço é distribuído. Assim, o componente da matriz é a fase contínua. Os reforços podem estar na forma de partículas, fios, fibras curtas ou fibras contínuas (CAHN, 1994).

Compósito, qualquer material com muitas fases que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação das suas propriedades (CALLISTER, 2002). De acordo com esse princípio da ação combinada, melhores propriedades podem ser obtidas através de uma combinação das propriedades de dois ou mais materiais distintos.

Os materiais compósitos podem ser agrupados em três divisões principais que são: os compósitos reforçados com partículas, os reforçados com fibra e os compósitos estruturais.

Muitos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases; uma chamada de matriz que é contínua e envolve a outra fase, chamada freqüentemente de fase dispersa. Quando o componente da matriz é um metal, é denominado de compósito de matriz metálica ou MMC (Metal Matrix Composite). Estes materiais podem ser utilizados à temperatura de serviço mais elevadas do que seus metais base, análogos. Além do mais, o reforço pode melhorar a rigidez específica, o seu módulo de resistência, a resistência à abrasão, a resistência à fluência a condutividade térmica e a estabilidade dimensional.

Os MMC reforçados com partículas assumem especial importância industrial, pois o custo de produção dos mesmos, geralmente é menor que as reforçadas com fibras contínuas. Além disso, o material pode ser submetido a processos metalúrgicos tradicionais seguidos por processos secundários. Mantêm propriedades isotrópicas quando comparadas aos compósitos reforçados com fibra, suportam temperaturas de trabalho maiores que as do material sem

reforço e como resultado final o aumento na estabilidade térmica e melhor resistência ao desgaste.

Os compósitos reforçados por partículas podem ser classificados como compósitos com partículas grandes e os compósitos reforçados por dispersão. A distinção entre elas está baseada no mecanismo do reforço ou aumento da resistência. O termo “grande” é usado para indicar que as interações partícula, matriz não podem ser tratadas no nível ou ponto de vista atômico ou molecular, e é empregada a mecânica do contínuo para o seu estudo. Para a maioria desses compósitos, a fase particulada é mais dura e mais rígida do que a matriz. Essas partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase matriz da vizinhança de cada partícula.

Essencialmente, a matriz transfere parte da tensão aplicada às partículas que passam a suportar uma fração da carga. O grau de reforço ou melhoria do comportamento mecânico depende de uma ligação forte na interface entre a matriz e a partícula.

Para que haja transferência da carga da matriz metálica para as partículas, deve haver uma ligação entre as mesmas. Sem considerar a carga aplicada diretamente sobre o reforço, a carga aplicada na matriz é transferida da matriz para o reforço pela interface consolidada.

As interações entre a partícula e a matriz, que levam ao aumento de resistência, ocorrem no nível atômico ou no nível molecular. A matriz suporta a maior parte de uma carga que é aplicada enquanto que pequenas partículas evitam ou dificultam o movimento de discordância. Desta forma, a deformação plástica é restringida de modo tal que o limite de escoamento e o limite de resistência à tração e a resistência à dureza são melhorados.

A interface em um compósito tem uma grande importância na determinação das suas propriedades finais. A interface, por definição é uma região bidimensional onde ocorre a descontinuidade em um ou mais parâmetros do material. Na prática, é no volume associado com a interface onde ocorrem as graduais transições dos parâmetros dos materiais.

A análise dos diferentes tipos de ligação na interface entre o metal e a cerâmica, sua caracterização micro estrutural, e os efeitos nas suas propriedades é que determinam a eficiência do processo para a formação do compósito. Neste caso, dois fatores devem ser considerados. Primeiro, a interface ocupa uma grande área do compósito, e depois, o reforço e a matriz formam um sistema térmico de não equilíbrio, além da diferença no módulo de elasticidade, no potencial químico, e no coeficiente térmico de expansão. A descontinuidade no coeficiente de expansão térmica implica que a interface estará em equilíbrio somente na

temperatura em que a matriz e o reforço foram formados. Em qualquer outra temperatura, poderão ocorrer tensões entre os componentes do composto.

Sabendo que a interação química ou mecânica entre o reforço e a matriz ocorre na interface, uma grande área de interface, que cresce com a diminuição do diâmetro das partículas, tem uma grande importância na determinação das propriedades finais e comportamento do compósito. No caso dos compósitos que têm a sua resistência aumentada por dispersão, em geral, as partículas são muito menores, com diâmetros entre 0,01 e 0,1 μm .

Materiais nano-estruturados são sólidos compostos por elementos estruturais, cristalitos, com o tamanho característico, de poucos nanômetros, pelo menos em uma das direções (GLEITER, 1995).

Em termos cristalográficos, a interface metal cerâmica em um compósito é geralmente incoerente, sendo uma interface de alta energia. Com isto, eles podem agir como sumidouro de vacâncias, provendo rápida rota de difusão, segregação e precipitação.

2.5.1. Carbeto de nióbio

Atualmente, o carbeto de nióbio - NbC tem recebido atenção especial devido a sua importância estratégica em vários setores da indústria como composição em matrizes especiais.

A maior dificuldade no processo de obtenção desses compostos está relacionada com a elevada faixa de temperatura exigida pela reação, dificultando as condições de operação.

O carbeto de nióbio com a composição próxima do NbC_{1.0} foi preparado pela primeira vez, pela reação de K₂O₃Nb₂O₅ com carbono. Em 1958 foi preparada misturas de fases de carbeto de nióbio a partir de Nb₂O₅ e carbono a 1200°C, e em temperatura superior a 1450°C se produziu o NbC_xO_y. O monocarbeto de nióbio só foi produzido em 1960 em altas temperaturas em alto vácuo. O carbeto de nióbio pode ser sintetizado por uma variedade de métodos, incluindo a união direta de elementos em alta temperatura, ou por reação auto propagada a alta temperatura, carbonetação de óxidos por carbono ou misturas de hidrogênio e metano, carbonetação de pentahletos de nióbio (FONTES, 2003; FONTES et al., 2004; XU et al., 1999; SHI et al., 2005).

Industrialmente é produzido aquecendo a mistura do metal com carvão ou uma mistura do óxido do metal com o carvão. Em ambos os casos, reações de carburização

acontecem pela difusão em estado sólido. Este processo requer altas temperaturas para diminuir o tempo de reação. O NbC é produzido também pela mistura de Nb₂O₅ (ECKER, 1994) com o carvão. A temperatura de reação varia entre 1600°C e 1800°C. Esta temperatura é necessária para eliminar o oxigênio e produzir o NbC (MEDEIROS et al., 2002).

Novos métodos de síntese têm sido desenvolvidos, em laboratórios, para diminuir tanto a temperatura quanto o tempo de reação.

A obtenção de NbC pela carburização de B-óxido de nióbio (B- Nb₂O₅) em 20% (v/v) CH₄/H₂, foi estudada em reações a temperaturas acima de 1370 K, apresentando a presença de carbono (DA SILVA et al., 1996).

Outra rota foi a produção de NbC pela reação de Nb₂O₅ em fluxo com mistura de CH₄ – H₂, apresentando longo tempo de reação, dependendo da temperatura (KIM et al., 1999). Também iniciando com pó de Nb₂O₅ e carbono negro de fumo em atmosfera de argônio em altas temperaturas (LI et al., 1998; GUI et al., 1999; JOHANSSON, 2000; DA SILVA et al., 2000; ZIOLECK, 2003; LIANG, et al., 2005; DAL et al, 1993; MEDEIROS, 2002).

Destaca-se atualmente o novo método desenvolvido para sintetização de NbC a baixas temperaturas (950°C) e em curto espaço de tempo (2 horas) (MEDEIROS et al., 2002; FONTES et al., 2004; DA SILVA et al., 2000).

Tabela 3. Propriedades do NbC. Fonte: MAT WEB.

Propriedades Físicas	
Densidade real	7600 Kg/m ³
Densidade teórica	7820 Kg/m ³
Peso Molecular	104.917 g/mol
Parâmetro de rede	4,461 Å
Propriedades Mecânicas	
Dureza Rockwell A	90
Resistência à tração	244 MPa
Resistência á compressão	2374MPa
Módulo de elasticidade	330 - 537 GPa
Coefficiente de Poisson	0,22
Módulo de corte	197 - 245 GPa
Propriedades Elétricas	
Resistividade elétrica	7,4x10 ⁻³ ohm.cm
Propriedades Térmicas	
Coefficiente de dilatação linear (20°C)	6,7 m/m°C
Ponto de fusão	3608 °C
Condutividade térmica	0,034 cal/cm °C
Propriedades descritivas	
Estrutura	CFC
Aparência (tonalidade)	Cinza Metálico, Alfazema

2.6 – Transformações provocadas pela Sinterização

2.6.1. Crescimento do grão

A maioria dos sólidos cristalinos é composta por um conjunto de muitos grãos ou pequenos cristais. Estes grãos crescem quando se encontram a temperaturas elevadas para reduzir a energia total do seu contorno, que é a região onde dois grãos se encontram. Os contornos de grão do sinterizado têm origem nos pontos de contato entre as partículas além dos contornos de grãos internos próprios das partículas do pó. O contorno de grão representa uma contribuição positiva para a energia livre do sistema. Para cada material e tipo de contorno existe uma energia específica. (GOMES, 1995).

O crescimento do grão ocorre pela migração dos átomos para o seu contorno, sendo que os grãos maiores crescem absorvendo os menores. A força motriz para o crescimento do grão é similar àquela do processo de sinterização.

Frequentemente, o crescimento de grão, quando precedido pela recristalização, leva ao desenvolvimento de uma orientação cristalográfica preferencial dos grãos. Entretanto, nos materiais sinterizados, normalmente, esta orientação é aleatória devido à ausência de deformação plástica direcional forte no material de origem. Outro parâmetro refere-se à orientação da estrutura do grão resultante. Nos materiais sinterizados, normalmente esta orientação é aleatória, devido a ausência de deformação plástica direcional forte no material original. Diferente do crescimento do grão, que é precedido pela recristalização, o que leva a uma orientação cristalográfica preferencial dos grãos.

É razoável considerar que a geometria do poro depende da distribuição do tamanho dos grãos, da aglomeração e do método de compactação empregado. (SUBBANNA et al, 2001).

2.6.2. Densificação e variações dimensionais

A densificação requer que os centros das partículas aproximem-se uns dos outros. A posição da partícula e a sua forma modificam-se com o transporte de massa pelo processo difusional. O mecanismo de transporte de massa por mudança na energia superficial e do contorno de grão pode ser dividido em mecanismos que provocam a densificação (difusão

por contorno de grão e por lacunas) e mecanismos de não densificação (difusão superficial, evaporação e condensação) (WAKAY, ALDINGER, 2003).

A contração pode ser vista de duas maneiras na metalurgia do pó. Sem a contração, o compacto final pode ser usado, por exemplo, para o projeto de ferramentas. A ocorrência de contração obriga uma sobre medida na matriz para que as dimensões finais, das peças, sejam aceitáveis. Por outro lado, para alguns materiais, as altas densidades são alcançadas, somente com a ocorrência de contração durante a sinterização.

Nos processos tradicionais de sinterização, os pós de grãos maiores impedem a completa densificação, e as partículas das ligas duras resistem à compactação e requerem um esforço adicional para a densificação do sinterizado.

A densidade do aço inox sinterizado através do SLPS é maior que as obtidas em amostras sinterizadas em estado sólido (JAIN, 2004). No entanto, as condições necessárias para a densificação são próximas das condições que resultam na perda da forma do compacto, limitando o uso deste processo (LIU et al, 1999).

O controle preciso da densificação e do crescimento dos grãos é crucial, para otimizar a técnica de sinterização para a formação das microestruturas e propriedades do material sinterizado. O processamento de materiais nanocristalinos requer a máxima densificação e o mínimo de crescimento do grão, enquanto no processamento de materiais porosos, requer-se o mínimo de densificação. A pesquisa experimental, por si só, não é suficiente para um completo entendimento do mecanismo de sinterização, e as conseqüências da densificação e do crescimento do grão sobre a microestrutura e as propriedades do material (WANG, 2006).

Capítulo 3

Estado da Arte

3. Estado da Arte

No ano de 1910, como primeira etapa na produção de filamentos de tungstênio, foi produzido o pó de tungstênio. O método requeria previamente, via redução do ácido pelo hidrogênio, em temperaturas entre 800 °C e 950 °C. Nestas condições, o pó de tungstênio apresentava tamanhos de grãos na faixa de 1µm a 2 µm. No ano de 1919, este pó foi experimentalmente transformado em carbetos de tungstênio e em 1925, foi produzida a "Widea – N (Wie Diamond) pela Friedrich Krupp Aktiengesellschaft of Essen, pela patente da Osram, um metal duro, uma liga de carbetos de tungstênio com 6% de cobalto, apresentado em 1927, no corte de ferro fundido e aço com 12% de manganês em velocidade 2 a 3 vezes mais rápida do que utilizada até então. Em 1929, pesquisadores da Krupp, sob o comando do Dr. Brenno Strauss observaram que o tamanho do grão do carbetos de tungstênio poderia ser controlado, com o objetivo de influenciar as propriedades finais da liga. Em 1939, foi apresentada a liga denominada inicialmente de H167, e depois chamada de H2, contendo pequenas quantidades de carbetos de tântalo (1%) e de carbetos de vanádio (0,6%) especificamente adicionados com 7 % de cobalto para controlar o crescimento do grão, durante a sinterização do metal duro. Este é o primeiro registro da utilização de inibidores de crescimento de grãos. Após a moagem e peneiramento, o pó de carbetos de tungstênio era moído, em até 100 horas, com 6% de cobalto para o H1 e 7% de cobalto, 1 % de carbetos de tântalo e 0,6% de carbetos de vanádio para o H2, em moinhos de bolas com capacidades de 10 a 175 litros, isto é de 10 Kg a 250 Kg de pó. Em 1946, na França foi utilizada uma patente inglesa, com a adição de pequenas quantidades de cromo e vanádio ao metal duro para controlar o crescimento do grão, durante a sinterização. A rota adicionava, à liga, de 0,1% a 5% no máximo de uma combinação ao carbetos de tungstênio-cobalto ou carbetos de tungstênio, carbetos de titânio e cobalto. Estabelecia também que os metais componentes da liga: ferro, níquel e cobalto não deveriam exceder a 20%. Os resultados mostraram que a razão entre o cromo e o vanádio produzia distintas formas de inibição do crescimento do grão, referenciando, pela primeira vez, haver sinergismo na combinação: cromo-vanádio como inibidores de crescimento do grão. Ammon e Hinnüber, em 1951, apresentaram detalhes específicos de que pequenas quantidades de carbetos de vanádio (0,1%) na videa reduziam o tamanho do grão de 1 – 7 µm para 0,5 – 2µm em temperatura de 1500 °C. A adição de 1 % de carbetos de cromo, nas mesmas condições, restringia o crescimento do grão

para 0,5 – 3 μ m. Assim os três carbeto: de vanádio, tântalo e cromo ficaram conhecidos como agentes inibidores de crescimento de grãos, no início do desenvolvimento da liga de metal duro. Dawihl, em 1955, menciona a adição de tungstênio, molibdênio, cromo, berílio, titânio e alumínio na liga H1 para aumento da sua dureza. Mas em todos os casos, as ligas se tornaram quebradiços. Somente o cromo mostrou-se promissor, na adição em 0,2 % para algumas situações.

O final da década de 1960 foi marcado pelo interesse dos pesquisadores japoneses no desenvolvimento de ligas com grãos finos com a adição de inibidores do crescimento do grão. Em 1968, Murakami, (MURAKAMI et al., 1968) publica a influência de pequena adição de carbeto de tântalo na estrutura e propriedades da liga de carbeto de tungstênio – 10 a 20 % cobalto. Quando a quantidade de carbeto de tântalo é menor que 0,9 e 1,6% respectivamente, surge uma fase irregular de tântalo na estrutura, resultando em uma queda na resistência a ruptura transversal, contudo sem afetar a sua dureza. Este trabalho é seguido pela publicação de Suzuki (SUZUKI et al., 1969), como primeira referência a utilização do carbeto de nióbio para tal finalidade. Hayashi, (HAYASHI et al., 1972) relata uma série de experiências para determinar a o efeito de diversos aditivos na restrição do controle do crescimento do grão em uma liga de carbeto de tungstênio – 20 % cobalto. Os resultados mostraram que o carbeto de vanádio é o mais efetivo inibidor, seguido pelos carbeto de molibdênio, cromo, nióbio, tântalo, titânio, zircônio e háfnio, quando a fase líquida está saturada na temperatura de sinterização (SPRIGS, 1995).

A influência de uma dispersão de partículas com a formação de uma segunda fase, retardando o movimento da superfície do metal e a sinterização foi proposta por Kuczynsky e Lavendell e considerava as partículas móveis e agindo como barreiras para o avanço da superfície. Uma outra abordagem foi proposta, posteriormente, assumindo que as partículas são tragadas pelo movimento da superfície, exercendo uma força e impedindo o seu movimento (SBROCKEY, JOHNSON, 1980).

Outros pesquisadores aplicaram a teoria da sinterização para os aços, analisando os resultados em função de diversos parâmetros envolvidos.

O comportamento da densificação do pó do aço inoxidável 316L, sob altas temperaturas foi investigado durante a sinterização, seguindo três processos: convencional, por forjamento e HIP – “hot isostatic pressing”. Dados obtidos experimentalmente foram comparados com os cálculos usando os modelos de Abouaf e McMeeking. O modelo de Abouaf é compatível com a sinterização por forjamento. Já o modelo de McMeeking

subestima os dados experimentais. Ambos os modelos concordam com os dados experimentais no HIP (KIM, JEON, 1998).

A produção de componentes de precisão pela metalurgia do pó é influenciada por fatores críticos de processamento. As propriedades mecânicas dos sinterizados são altamente dependentes da sua densidade que frequentemente não é uniforme ao longo de toda a peça. Assim, seria necessária a tomada da medida local de densidade do compacto e da amostra sinterizada. A pesquisa revela que a densidade do sinterizado pode ser relacionada com a medida da dureza Vickers, com um erro de aproximadamente 1,25 % , e para o compacto verde com erros de aproximadamente 2,8% (GUILLOT et al., 1995).

A diferença no comportamento da densificação na sinterização, em função do processo de produção dos pós de partida, entre os aços 316L atomizados a água e a gás, e a sua evolução micro estrutural foram analisados, mostrando que com o pó atomizado a água pode se chegar a uma densidade de 97% da teórica enquanto que com o atomizado a gás pode se chegar a 99% da densidade teórica, sugerindo que a composição química tem mais influência nesta diferença que a sua morfologia (KOSESKY et al., 2005).

A evolução micro estrutural é função dos diversos parâmetros envolvidos na seleção, compactação, e dos mecanismos que ocorrem durante a sinterização. Assim, a cinética de densificação, a evolução da microestrutura e a morfologia da fratura foram abordadas quanto à atmosfera de sinterização, temperatura, incremento e tempo de aquecimento (LIU et al., 2000). As diferentes condições de processamento da mistura e da compactação influenciam as condições do compacto. Alta densificação é indicado para limitar a contração durante a retirada da matriz e durante a sinterização (SUPATI et al., 2000).

Especificamente para os aços austeníticos, envolvendo o 316L, que apresenta a necessidade de aumento de sua resistência, foram estudadas algumas alternativas, tais como:

- A comparação com o aço 304L, também austenítico, e ambos, adicionados com dois tipos de partículas de cerâmicas: Al_2O_3 e Y_2O_3 ; e com dois ativadores de sinterização: BN e B_2Cr . Após a sinterização, foram realizados testes de resistência ao desgaste, e analisados pela microscopia eletrônica e difração de raios-x (VARDAVOULIAS, 1996);
- Outra comparação com o aço 304L, ambos sinterizados a 1120 °C e 1190 °C em atmosfera de nitrogênio, e 1200°C a vácuo, e com nitrogênio no resfriamento, mostrando

além de outros resultados que o uso do vácuo reduz a diferença entre os dois aços, aumentando a sua ductilidade (ROSSO et al., 1988);

- A possibilidade de obtenção de um aço inoxidável duplex, através da metalurgia do pó, com o aço austenítico e martensítico (316L e 410L), pela simples adição de elementos de liga como cromo, níquel, molibdênio, manganês etc. com o intuito de obter melhores propriedades mecânicas e resistência à corrosão (ROSSO, GRANDE, 2002);
- Comparar a micro estrutura e propriedades mecânicas do aço 316L, atomizado a água com outro atomizado a gás, compactados e sinterizados a vácuo. Neste caso, o pó atomizado a gás foi aglomerado com um ligante orgânico para a compactação axial. Quando sinterizado a 1250 °C, ambos densificam de forma semelhante. No entanto, a 1350 °C acontece uma profunda densificação no material atomizado a gás, pela formação de ferrita, resultando na melhoria das suas propriedades, enquanto a sinterização do 316L, atomizado à água a 1350 °C apresenta-se menos adensado, limitando as suas propriedades mecânicas (LINDSTEDT, KARLSSON, 1998);
- O estudo da interface entre os grãos da austenita, 316L e da ferrita 434 em um aço inoxidável duplex produzido pela metalurgia do pó, com o objetivo de caracterizar a interface para identificar a sua natureza e prever o comportamento do aço duplex (CAMPOS et al., 2003).
- A influência do tratamento térmico na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex (316L e 434L), produzido pela metalurgia do pó, mostrando que nas micro-estruturas formadas pelos diferentes tratamentos térmicos, o nível de porosidade é o fator determinante na corrosão deste tipo de aço duplex (UTRILLA, 2006).

Como aditivo ao aço 316L para melhorar a sua sinterabilidade, além das suas propriedades foram realizados diversos estudos, entre elas:

- Adição de 8 a 10% de Cu_3P e Fe_3P , para melhorar a sinterabilidade do aço 316L pela formação de uma fase eutética, à temperatura em torno de 1050°C, sinterizado a vácuo à temperatura entre 1200°C e 1250°C, obtendo-se alta densidade, maior que 96% com 0,2% de porosidade interconectada, comparativamente ao aço puro, 80% de densidade com 17% de porosidade (PREUSSE, BOLTON, 1999);
- Adição de 3% de Si, obtendo densidade de 7,44 g/cm³, e dureza de 153 HV(10), com porosidade interconectada de 4%, possibilitando boa resistência à corrosão, quando

sinterizado em temperatura de 1250° C/ 1300 °C, resultando em uma estrutura austenita/ferrita. A adição de Si melhora o processo de sinterização pela formação de fase líquida, em temperaturas abaixo do seu ponto de fusão (YOUSEFFI, CHONG, 2003);

- Adição de 12% de pó de SiC, com tamanho médio de 3 µm em pós de aço 316L de 5 µm, misturados por 8 horas, compactados uniaxialmente a 100 MPa, sendo sinterizadas em temperaturas de 1100 °C por uma hora, em atmosfera inerte resultando em completa fusão das amostras. A dispersão de grande quantidade de partículas de cerâmica pela metalurgia do pó teve como objetivo melhorar as suas propriedades tribológicas e com isto as suas propriedades mecânicas (PATANKAR et al., 2000);
- Adição de 2 a 6 % de pó de estanho e ligas de estanho, compactadas em TTBs, com densidade verde de $6,58 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$, sinterizado em atmosfera de hidrogênio puro, a 1300°C, por 45 minutos. Foi observado aumento da densidade quando o percentual do aditivo foi maior que 2%. Sua adição afeta a micro estrutura, com o crescimento do grão. Muitas propriedades mecânicas, exceto alongamento melhoraram com 4 a 6% de aditivos, mas observando a formação de fase líquida (COOVATTANACHAI et al., 2006);
- Adição de partículas de carbetos, Al₂Cr₂, Cr₂ Ti, VC, SiC, em compósitos de matriz de aço inoxidável austenítico 316L, na proporção de 1,5% e 3%, compactados a 700MPa, sinterizado a 1230°C a vácuo ou atmosfera de 75% H₂ e 25 % N₂, ou 100% H₂, com 0,6 % de cera, apresenta ser boa solução para melhorar as propriedades como a densidade, dureza, resistência a corrosão e ao desgaste (ABENOJAR et al., 2002; ABENOJAR et al., 2002; ABENOJAR et al., 2003);
- Adição de boro, que provoca a sinterização em fase líquida persistente, quando adicionado ao pó de aço inoxidável austenítico. O boro induz a duas modificações micro estruturais que influenciam as propriedades mecânicas do material. Aumenta a densidade e forma uma fase eutética (borideo) no contorno de grão. Enquanto o aumento na densidade é um fator positivo, a influência do borideo é negativa, pois reduz tanto a ductilidade quanto a resistência (MOLINARI et al., 1998) (BOLLINA, 2005);
- Adição de TiAl como reforço, em proporções de 3%, 6% e 9% em volume, em uma matriz metálica austenítica. Os compósitos processados pela metalurgia do pó foram misturados, compactados uniaxialmente, e sinterizado a vácuo, a 1120 °C, 1200 °C e 1250 °C, por 30 minutos. A influência da adição das partículas sobre à micro-estrutura foi analisada por microscopia ótica, microscópio eletrônico de varredura, acoplado a um analisador quantitativo. A resistência ao desgaste foi avaliada, mostrando que o 316L melhora a sua

resistência ao desgaste com a adição de TiAl e sinterizado a 1250 °C. Também, durante o teste, detectou-se, pela difração de raios-x, uma transformação da austenita em martensita. Consegue-se aumentar a dureza na maior temperatura de sinterização, mas ocorre a diminuição da densidade com o percentual de adição acima de 6% (VELASCO et al., 2003);

- Adição de Y_2O_3 em até 8 % em volume, ao 316L, altera as propriedades da matriz, obtendo-se os melhores valores da densidade e taxa de contração com 4% de aditivo. Por outro lado, a dureza aumenta proporcionalmente a adição de Y_2O_3 . Além disso, os valores da dureza apresentam pouca alteração com o tempo de sinterização e quantidade de aditivos (LAL, UPADHYAYA, 1987; LAL, UPADHYAYA, 1988);

- Adição de YAG - yttria alumina garnet, ($Al_5Y_3O_{12}$, $AlYO_3$) 10 % em peso, ao aço 316L no processo de sinterização sólida a 1200 °C e no SLPS (supersolidus liquid-phase sintering) a 1400 °C. A densidade das amostras sinterizadas através da rota super-sólida foi maior que das amostras sinterizadas por fase sólida. Além disso, acima de 5% em peso, as amostras contendo YAG apresentam maior dureza que as amostras de referência (JAIN, KAR, UPADHYAYA, 2004).

O NbC, por sua vez, tem sido pesquisado como aditivo para diversos propósitos:

- Adição de NbC ao pó aço rápido AISI M2, atomizado a água, visando o aumento de sua dureza e resistência ao desgaste, em substituição ao Vanádio. Os aços rápidos são conhecidos pela sua alta dureza e resistência ao desgaste. Este tipo de aço, leva em sua composição, grande quantidade de Vanádio que forma uma fase VC, dura. Desta forma o objetivo é o de substituí-lo pelo Nb, via adição de NbC. O NbC adicionado pela simples mistura dos pós diminuiu a sinterabilidade do aço rápido, distribuindo-se heterogeneamente, enquanto os pós processados por moagem (MA) resultaram em uma microestrutura com as partículas de carbeto distribuídas uniformemente e baixa porosidade do sinterizado (GONÇALVES, 1992);

- Melhorar a sinterabilidade e a resistência ao desgaste do aço rápido – HSS com a adição de até 10 % de NbC (0%, 3,5%, 5%, 10%), juntamente com 7% de Cu_3P , como ativador da sinterização, ambos com tamanhos menores que 63 μm , em uma matriz M2 com pós de tamanhos entre 10 e 150 μm , com análise do comportamento térmico via dilatômetro, e posterior teste ao desgaste. Com o aditivo, em atmosfera de $N_2 - H_2$, a sinterização acontece a 1150 °C, apresentando melhor resistência ao desgaste quando na proporção de 3,5% de

NbC. Destaca-se a utilização do ativador devido a pouca interação entre o NbC e a matriz metálica (ZAPATA, COSTA, TORRALBA, 1995; ZAPATA, COSTA, 1998);

- Em compósitos a base de Ferro, como uma fase dura finamente dispersa através da moagem mecânica, na proporção de 10%, e com Boro ou Fósforo como ativador da fase líquida e em alguns casos com o acréscimo de Molibdênio. Sinterizado entre 1150°C e 1250°C, obteve-se densidade relativa entre 94 e 99%, e com propriedades mecânicas e comportamento ao desgaste, semelhantes ao do aço rápido (ROSSKAMP et al., 1996);
- Misturados na proporção de 10% em massa, com pós de aço rápido M2, juntamente com 2% de Fe₃P e 1% de Carbono, foram moídas em condições variadas de velocidade e tempo, em moinho planetário de alta energia. Após recozimento, corpos de prova cilíndricos foram compactados em três níveis de pressão (300, 400 e 500 MPa) em matriz uniaxial e sinterizados sob atmosfera de H₂ em forno tubular, à 1150 °C, 1200 °C e 1250 °C, durante uma hora e taxa de aquecimento de 20 °C/minuto. A densidade máxima para o compósito com o NbC (97,7% TD) foi obtido em 400 MPa de compactação após 20 horas de moagem a 150 rpm (QUEIROGA et al., 2005);
- Em compósitos de matriz metálica, de aço rápido AISI M3 classe 2, atomizado à água, na proporção de 7,74% de NbC, com até 15% de MnS (0, 5 e 15%), com o objetivo de aumentar a resistência à fratura. O aumento na dureza, neste caso, foi atribuída a dissolução do NbC na matriz, obtendo-se além disso, um acréscimo na dureza após a têmpera. Foi verificado também o surgimento de trincas nos aglomerados de NbC com M₆C, formados durante a sinterização e no descolamento da interface entre MnS e a matriz metálica (BOLTON, GANT, 1998);
- Também como reforço ao aço rápido M3/2, na proporção de 5%, 7,5% e 10% de NbC, em volume, e conjuntamente com o TaC em partes iguais, totalizando o volume empregado anteriormente, na análise e prevenção ao desgaste do compósito resultante. Foram adicionados grafite para compensar a perda de Carbono durante a sinterização, e CuP para promover a fase líquida. A rota seguida foi a convencional, sendo misturados, compactados uniaxialmente a 700 MPa, sinterizados a vácuo a 1190 °C e 1230° C por 30 minutos. Neste caso, sinterizado a 1230 °C não houve influência da adição do carbetos, e a 1190°C houve uma diminuição no valor da dureza. No entanto, a adição de NbC reduz o desgaste da matriz.(GORDO et al., 2000);
- Para analisar a sinterabilidade do aço rápido M3/2, com a adição de diferentes quantidades de NbC (2,5%, 5% e 8% em volume), moídos em moinho de bolas por 40 horas,

180 rpm. Pré-aquecido em forno a vácuo por 5 horas, a 515 °C, foi compactado a 700 MPa, uniaxialmente. As amostras foram sinterizadas em forno a vácuo, em temperaturas entre 1020°C e 1285°C, com taxa de aquecimento e resfriamento a 5 K/min. A sinterização foi processada acima da temperatura de “solidus” e a adição de carbetos alterou a temperatura de sinterização, demandando altas temperaturas para obter microestruturas semelhantes, indicando que os carbetos apresentam efeito inibidor do processo de sinterização (GORDO et al., 2000);

- Como fase dura, resistente ao desgaste, na proporção de 0,5%, 1,5%, 3% e 5 %, em peso, em aços rápidos e pré-ligados. Registra-se a utilização de 0,5% de cera orgânica para aumentar a compressibilidade da mistura, e de grafite (0,5% em peso) para promover a sinterização e a redução de oxigênio. A mistura foi compactada uniaxialmente, nos dois sentidos, a 850 MPa, aquecidos a vácuo entre 1160 °C e 1280°C, com taxa de 15°C/min. O NbC aumentou a densidade verde, e melhorou a ejeção do corpo de prova da matriz de compactação. Neste caso, o NbC impediu a densificação do aço pré-ligado durante a sinterização super-sólida (SUSTARSIC et al., 2003);
- Estudar a precipitação do NbC em uma matriz austenítica, analisando especificamente os seguintes efeitos: como inibidor de crescimento do grão da austenita durante o reaquecimento; supressão da recristalização da austenita; e endurecimento a baixa temperatura (RAINFORTH et al., 2001).

Verifica-se, pelo exposto, a grande quantidade de pesquisas envolvendo aços, aço austenítico 316L e NbC. No entanto, não foram encontradas referências quanto ao uso do NbC como aditivo em 316L, exceto um estudo da precipitação do carbeto em aço austenítico, em uma liga de 316L com DIN4981, mas sem envolver a sinterização (TERAO, SASMAL, 1980).

Capítulo 4

Metodologia Experimental

4. Metodologia Experimental

Aços são ligas de ferro com carbono podendo conter ainda concentrações de outros elementos. Aço Inox identifica as famílias de aço contendo no mínimo 11% de cromo, que confere elevada resistência à oxidação. O cromo, estando disperso no aço, em contato com o oxigênio forma uma fina camada passiva (50Å), contínua estável e altamente aderente que serve de proteção contra o meio corrosivo. Os principais atributos do aço inox são: a sua resistência à corrosão, além de manter as suas propriedades numa ampla faixa de temperatura. Outros elementos como níquel e molibdênio, quando adicionados ao aço inox elevam a sua resistência à corrosão e alteram as suas propriedades físicas e mecânicas. De acordo com os elementos de liga contidos, eles são agrupados em famílias de aço com características semelhantes e destinados a aplicações específicas. São os aços martensíticos, os ferríticos e os austeníticos. Os aços inoxidáveis martensíticos são aços magnéticos que podem atingir altas durezas por tratamento térmico, além de excelente resistência mecânica (MESQUITA, 1997). Os aços inoxidáveis ferríticos também são aços magnéticos. Normalmente são endurecidos por conformação a frio, e utilizados basicamente no estado recozido. Os aços inoxidáveis austeníticos são aços não magnéticos que podem ser endurecidos por trabalho mecânico. Apresentam resistência à corrosão melhorada pela adição de níquel e são facilmente conformados a frio. O baixo teor de Carbono confere uma propriedade que evita o fenômeno da sensitização que afeta os aços austeníticos. O fenômeno consiste na precipitação de carbonetos de cromo nos contornos dos grãos dos aços inoxidáveis austeníticos, dependendo do tempo de aquecimento e a faixa de temperatura. Os aços com baixo teor de carbono não respondem a tratamentos térmicos, com o objetivo de formar martensitas, sendo que o aumento de resistência é obtido através do trabalho a frio.

Estes aços são também relativamente moles, mas possuem uma ductilidade e uma tenacidade excepcional comparada aos outros aços sendo soldáveis e os de mais baixo custo de produção. Desta forma, as suas propriedades (CHEN et al., 2005), sua evolução micro estrutural (KOSESKI et al., 2005), sua densidade final (JI et al., 2001) são estudadas para uso específico, destacando se atualmente o seu potencial em micro sistemas, na fabricação de micro engrenagens apresentando aspectos em muitas aplicações melhores que os polímeros (LIU et al., 2001; LIU et al., 2003; FU et al., 2005).

O aço 316L a altas temperaturas tem a sua microestrutura alterada aumentando a sua suscetibilidade à corrosão intergranular. Geralmente a resistência à corrosão é diminuída

devido à sensitização do Cromo ao longo do contorno do grão pela presença de carbeto (MATULA, 2001). O aço 316L é um aço inoxidável padronizado pela norma AISI (American Iron and Steel Institute) tendo a correspondente referência alemã (DIN 1.4404). A letra L representa o baixo teor em carbono, máximo de 0,030%, sendo a sua composição básica constituída de: Cr 16,5 / 18,5% , Ni 11 / 14 % , Mo 2 / 3% , Cu aproximadamente 0,8%, e índices máximos de Mn – 2 % , Si – 1 % , Sn – 2% , P – 0,04 % , S – 0,035% e completando com o Fe.

O princípio básico para conferir mais resistência ao material é o de impedir ou restringir o movimento das discordâncias, mediante diversos mecanismos, tais como a redução do tamanho do grão, a formação de ligas por solução sólida e o tratamento térmico. O efeito do tratamento térmico em metais normalmente resulta em três variações estruturais distintas: recuperação de deformações elásticas internas; recristalização e crescimento do grão. Este último é o processo que segue normalmente a recristalização e é o mais importante na sinterização, e pode ser o único fenômeno a ocorrer.

A adição de átomos de impureza em um metal resulta na formação de uma solução sólida ou uma nova fase, dependendo do tipo de impureza, sua concentração e da temperatura. Uma solução sólida se forma quando não há a formação de nova estrutura, com a adição de átomos de soluto ao material hospedeiro. Além disso, os átomos de impureza com frequência se localizam preferencialmente ao longo desses contornos devido ao seu maior estado de energia.

Existem várias características dos átomos de soluto e do solvente que determinam o grau segundo o qual o primeiro se dissolve no outro. O tamanho atômico ou a diferença do raio atômico, as suas estruturas cristalinas (ambos os átomos devem ter a mesma estrutura cristalina), e as valências (maior tendência de dissolver um outro metal de maior valência do que um de menor valência).

Quando um átomo de discordância está presente, a energia associada a uma discordância é menor que a do caso de um metal puro. Assim quando uma discordância encontra átomos estranhos, seu movimento ficará restringido porque se torna necessário fornecer energia de forma a liberá-la do futuro deslizamento. Daí resulta que a solução sólida metálica tem sempre maior resistência que os metais puros. Um átomo estranho à rede reduz a tensão em volta da discordância. Como resultado, deve ser fornecido uma energia adicional para destacar a discordância do átomo soluto. (VAN VLACK, 1984).

Os materiais cerâmicos são conhecidos pela suas propriedades de resistência à oxidação e à deterioração em temperaturas elevadas. Apresentam ainda propriedades interessantes como elevada dureza, elevado módulo de elasticidade, alta resistência específica, inércia química devido à ligação iônica covalentes, alta resistência a agressões mecânicas, térmicas e químicas e são altamente refratários.

Alguns destes materiais têm aplicações em altas temperaturas e sob severas condições de tensão. No entanto, os valores da tenacidade à fratura para os materiais cerâmicos são baixos em contraste com a maioria dos metais que apresentam altos valores de tenacidade. O crescimento da trinca em cerâmica cristalina se dá geralmente através dos grãos, e ao longo dos planos cristalográficos ou de clivagem específicos. A tenacidade à fratura das cerâmicas pode ser melhorada significativamente pelo desenvolvimento de uma nova geração de compósitos com material cerâmico.

A maioria das cerâmicas consiste em compostos que são formados entre elementos metálicos e não metálicos, nas quais as ligações atômicas são totalmente iônicas ou são predominantemente iônicas com alguma natureza covalente. Eles são frequentemente óxidos, nitretos e carbetos. Estes materiais são tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e calor e são mais resistentes, em altas temperaturas e ambientes abrasivos, do que os metais e polímeros. Com relação ao comportamento mecânico, as cerâmicas são duras, porém muito quebradiças.

Recentemente houve um progresso significativo em relação à compreensão da natureza fundamental desses materiais e dos fenômenos que são responsáveis pelas suas propriedades características. Conseqüentemente, uma nova geração dessas matérias tem sido desenvolvida, e as indústrias de componentes eletrônicos, de computadores, de comunicação, a indústria aeroespacial e outras, dependem do uso desses materiais.

No caso das cerâmicas cristalinas, a deformação plástica ocorre como nos metais, através do movimento de discordância. Uma razão para a dureza e a fragilidade desses materiais é a dificuldade de escorregamento, ou movimento da discordância. Para materiais cerâmicos cristalinos em que a ligação é predominantemente iônica, existem poucos sistemas de escorregamento ao longo dos quais as discordâncias podem se mover. Para o escorregamento em algumas direções os íons de mesma carga são colocados próximos uns aos outros e devido à repulsão essa modalidade de escorregamento é muito restrita.

Os carbetos podem ser classificados, de acordo com o tipo de ligação química que ocorre na sua formação em, carbetos iônicos, covalentes ou metálicos (SHRIVER, et al, 1992). Os carbetos metálicos, quando formados com metais refratários (do 4º ao 6º grupo e do 4º, 5º e 6º período da tabela periódica), são denominados de cerâmica avançada ou carbetos de metais refratários. Esta denominação deve-se ao fato que estes compostos têm o ponto de fusão extremamente alto (2000 °C – 4000°C), extrema dureza e boa resistência ao desgaste (CAHAN, 1993). Devido a estes fatores, os carbetos de metais refratários têm uma grande importância tecnológica (TOTH, 1977). Eles também podem ser denominados como cerâmicos não óxidos ou cerâmicas covalentes (WEINER, 1997).

As partículas de partida do aço inoxidável, 316L, fornecido pela Hoganaes, e dos carbeto de nióbio - NbC produzidos nos laboratórios da UFRN e fornecidos pela Alfa Aesar Johnson Matthey Company, denominados de “OR”, “NbCu”, e “NbCc” respectivamente, foram caracterizados quanto a sua morfologia, tamanho, composição química e presença de fases, através da microscopia eletrônica de varredura, granulometria e difração de raios-X.

Ao aço misturou-se 3% de cada partida de carbeto, moendo-se posteriormente, seguindo três rotas diferentes. A rota nº 1 de moagem, foi em um moinho planetário, por uma hora. As rotas 2 e 3 foram em moinho horizontal convencional, por 24 e 48 horas respectivamente. As três rotas foram denominadas de “R1”, “R2” e “R3”. Assim, R1C é a denominação da amostra moída pela rota 1 contendo carbeto do tipo C, R2U é a denominação da amostra moída pela rota 2 contendo carbeto do tipo “U”, produzido na UFRN, e assim por diante.

Os particulados moídos foram mais uma vez caracterizados através da microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Compactados a frio, sem lubrificante, uniaxialmente, em uma matriz com diâmetro de 5 mm e com pressão de 700 MPa. Corpos de prova de aço inoxidável puro foram preparados seguindo a mesma rota.

As amostras compactadas foram sinterizadas a 1290°C (pela inflexão da curva obtida no DTA), em vácuo, com taxa de aquecimento de 20°C / min, em patamares de 30 e 60 minutos, sendo resfriados no próprio vácuo.

As amostras foram submetidas aos ensaios de dureza e medição de densidade. Análises pela microscopia eletrônica, difração de raios-x e microscopia ótica complementaram os resultados obtidos nos ensaios.

O fluxograma do processo é apresentado na figura 7.

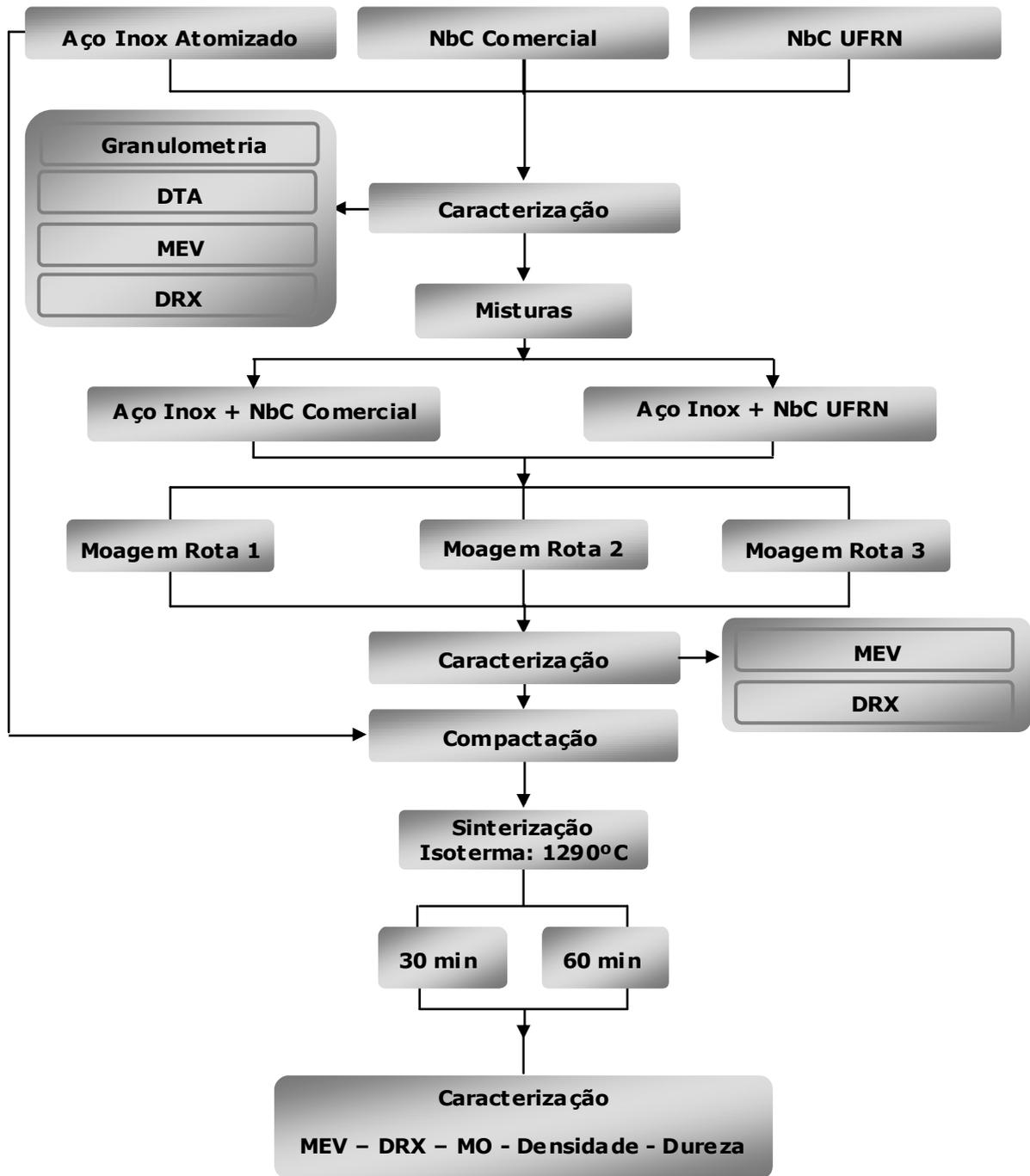


Figura 7: Fluxograma do procedimento experimental.

4.1. Caracterização do aço inoxidável

O difratograma de raios x do aço apresentou picos característicos de aço austenítico, identificados na figura 8. Estes dados servirão para a comparação com as amostras submetidas às diferentes etapas do processo, verificando possíveis alterações ou surgimento de fases durante a moagem e sinterização.

O ensaio de granulometria para o aço inox foi feito em um granulômetro CILAS 9201. A medida do tamanho de partícula e sua distribuição são apresentadas na figura 9. Na análise morfológica, percebe-se que a sua característica é própria de aço atomizado à água, com formas e distribuição de tamanhos irregulares, como apresentado na figura 10 a. A sua superfície apresenta-se rugosa, conforme a figura 10 b.

O objetivo desta caracterização inicial é de orientar o processo de sinterização. Além disso, verificar as possíveis alterações devido aos processos de impacto e de aquecimento a que serão submetidos.

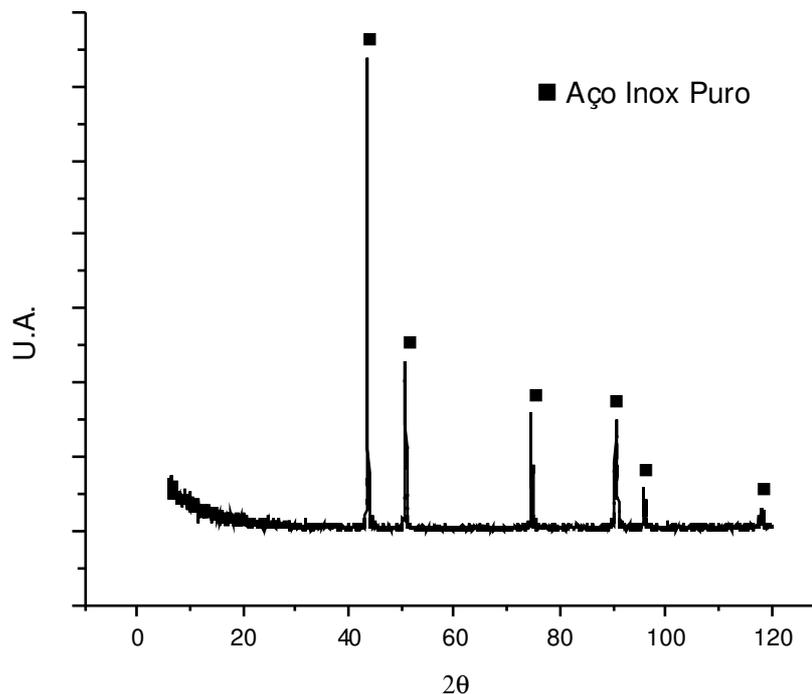


Figura 8. Padrão de difração de raios-X do aço inox original

Ultra-som	90	s (+d)
Concentração	21	
Diâmetro a 10%	59,40	μm
Diâmetro a 50%	95,23	μm
Diâmetro a 90%	155,18	μm
Diâmetro Médio	101,87	μm
Diluição automática	Não / Não	
Nb Medida. / Limp.	20/20/4	

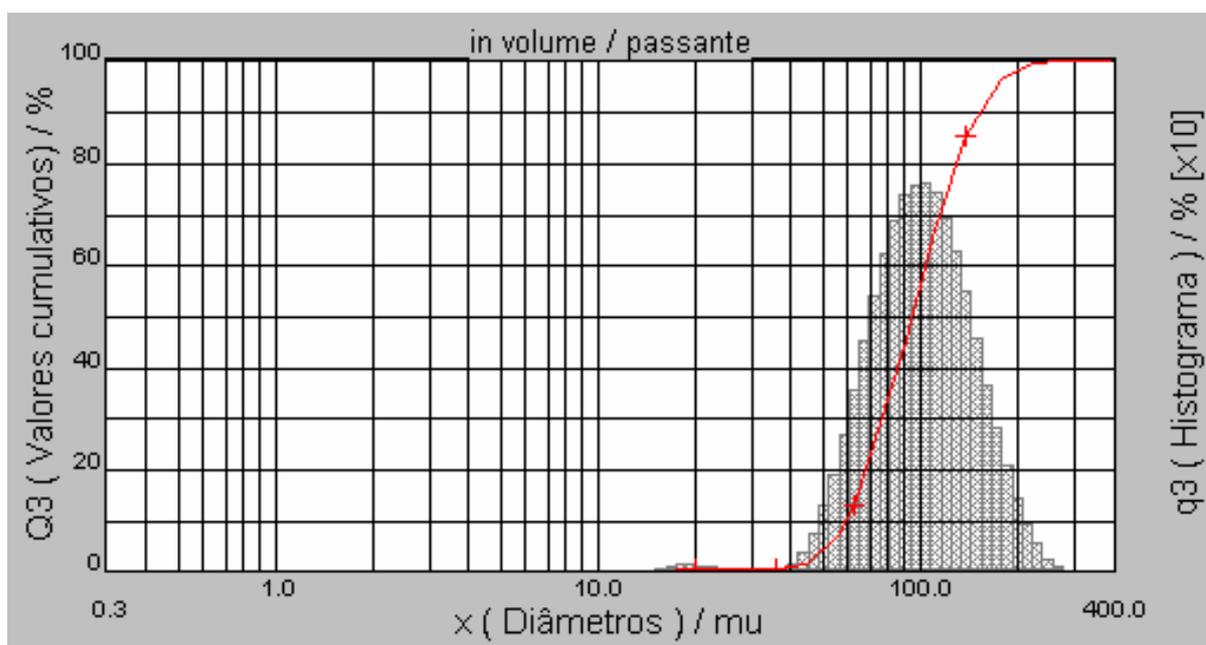
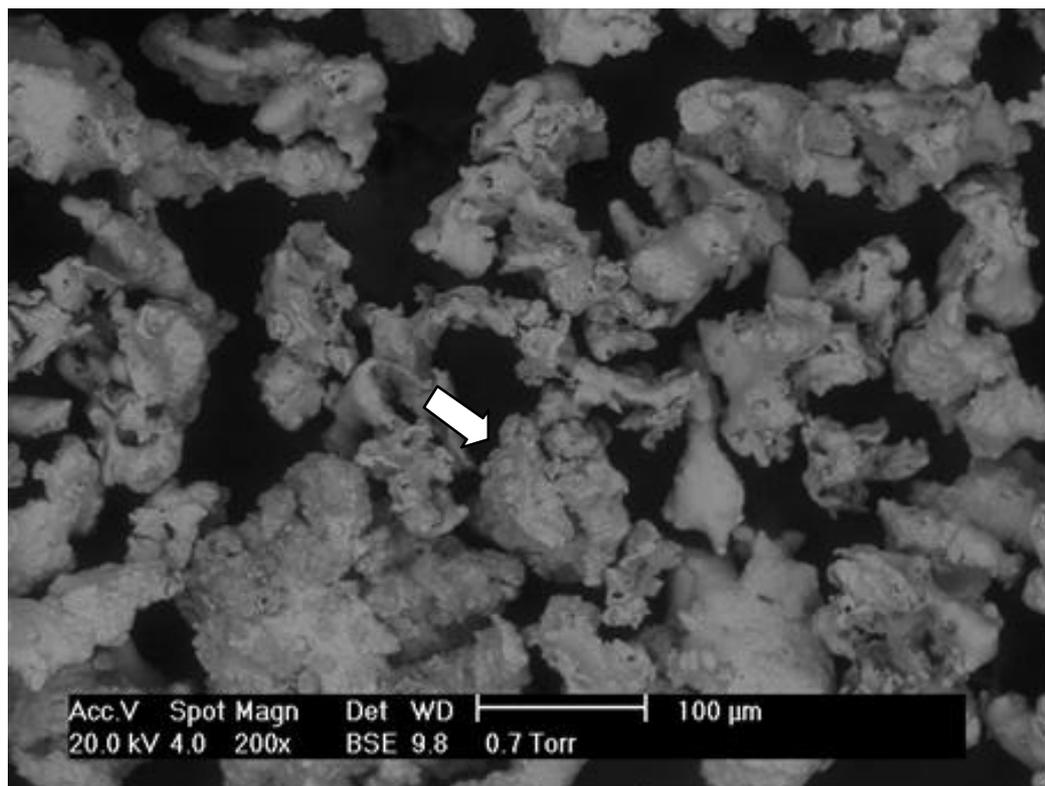
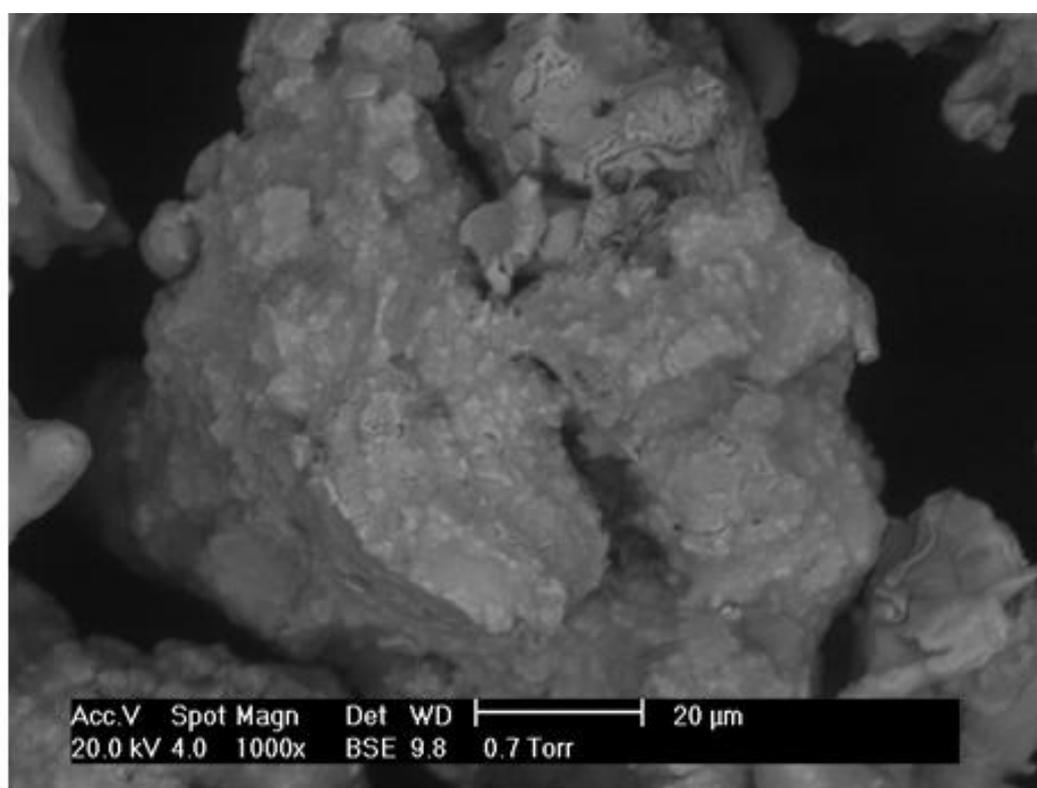


Figura 9. Resultado da granulometria do aço inoxidável, indicando o tamanho e a sua distribuição.



(a)



(b)

Figura 10. Morfologia do pó do aço inox original. (a) aumento de 200x e (b) aumento de 1000x.

4.2. Caracterização dos carbetos

Amostras de cada um dos carbetos foram analisadas através da técnica DRX-difratômetro de raios-x, para verificação da sua pureza. Os resultados são apresentados na figura 11.

Pela análise morfológica nas figuras 12 e 13, percebe-se as diferenças nas duas partidas de NbC. O NbC do tipo “C” apresenta tamanhos heterogêneos de grãos consistentes, cujo destaque é apresentado na figura 12 b. Por outro lado, o NbC do tipo “U” apresenta aglomerados de tamanhos diferentes, mas constituídos por minúsculas partículas, sendo o destaque apresentado na figura 13 b.

Estas avaliações iniciais sobre a morfologia dos carbetos mostram que, para alcançar os objetivos na fase de mistura e moagem, com boa distribuição das partículas de carbeto no conjunto das partículas de aço, será necessário quebrar os grãos maiores do carbeto “C”, assim como, desaglomerar o carbeto “U”, para possibilitar que os carbetos se distribuam uniformemente por toda a matriz metálica.

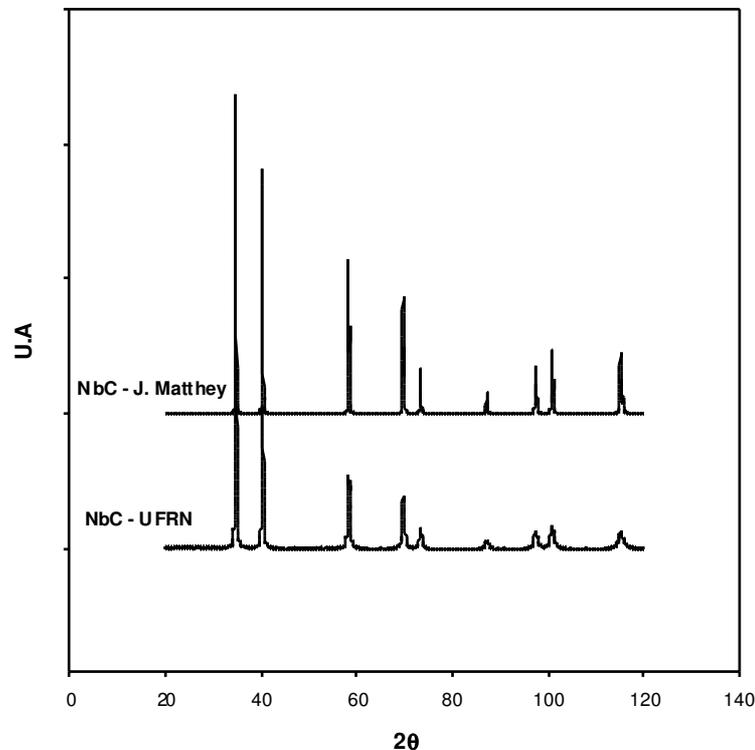
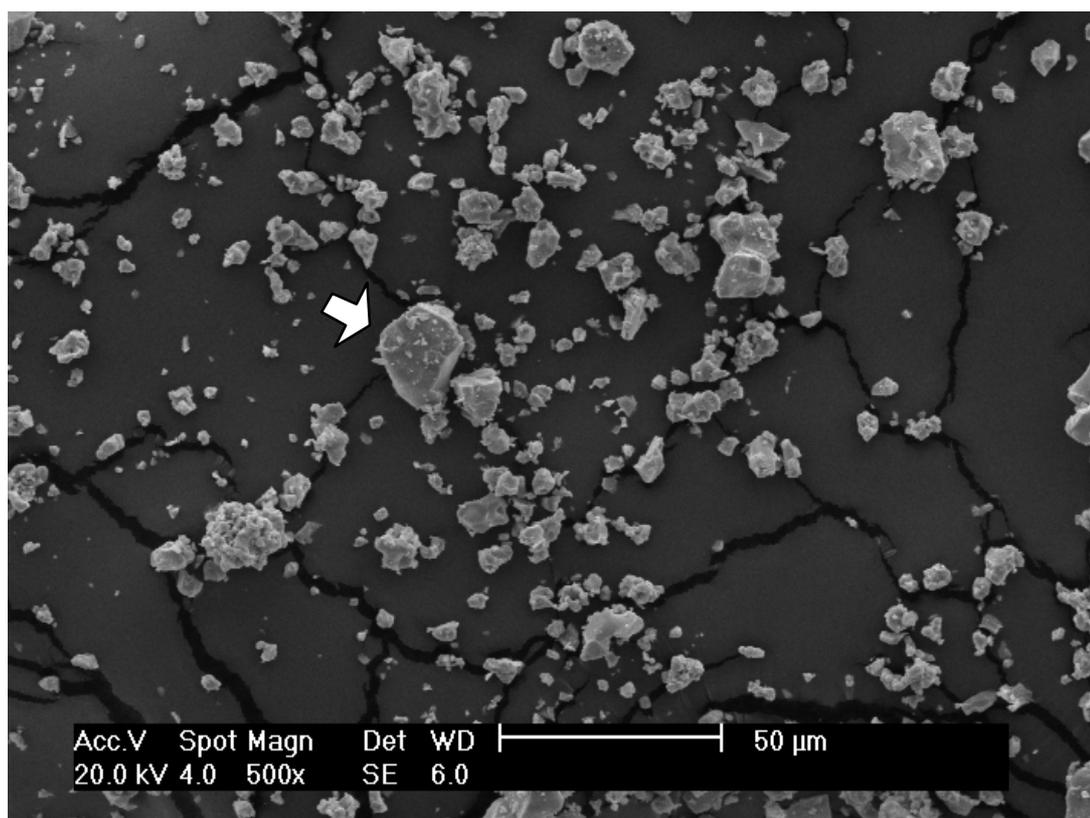
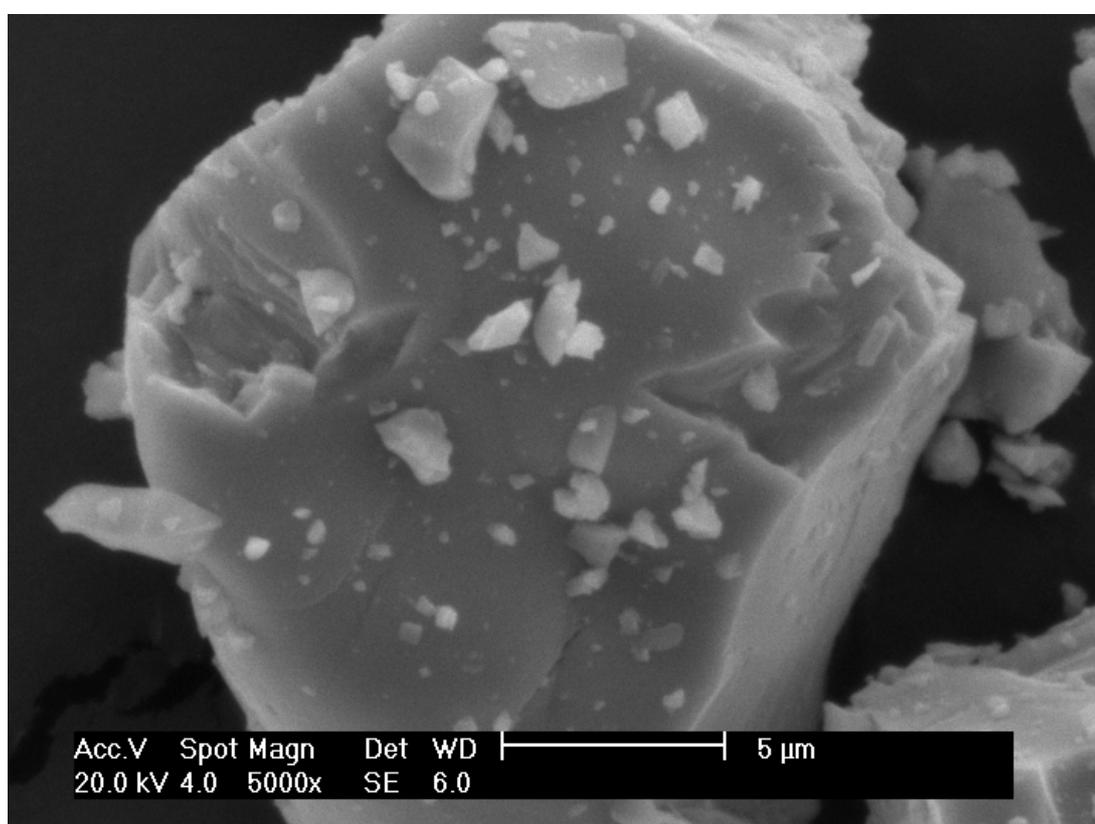


Figura 11: Padrão de difração de raios-X dos carbetos utilizados.

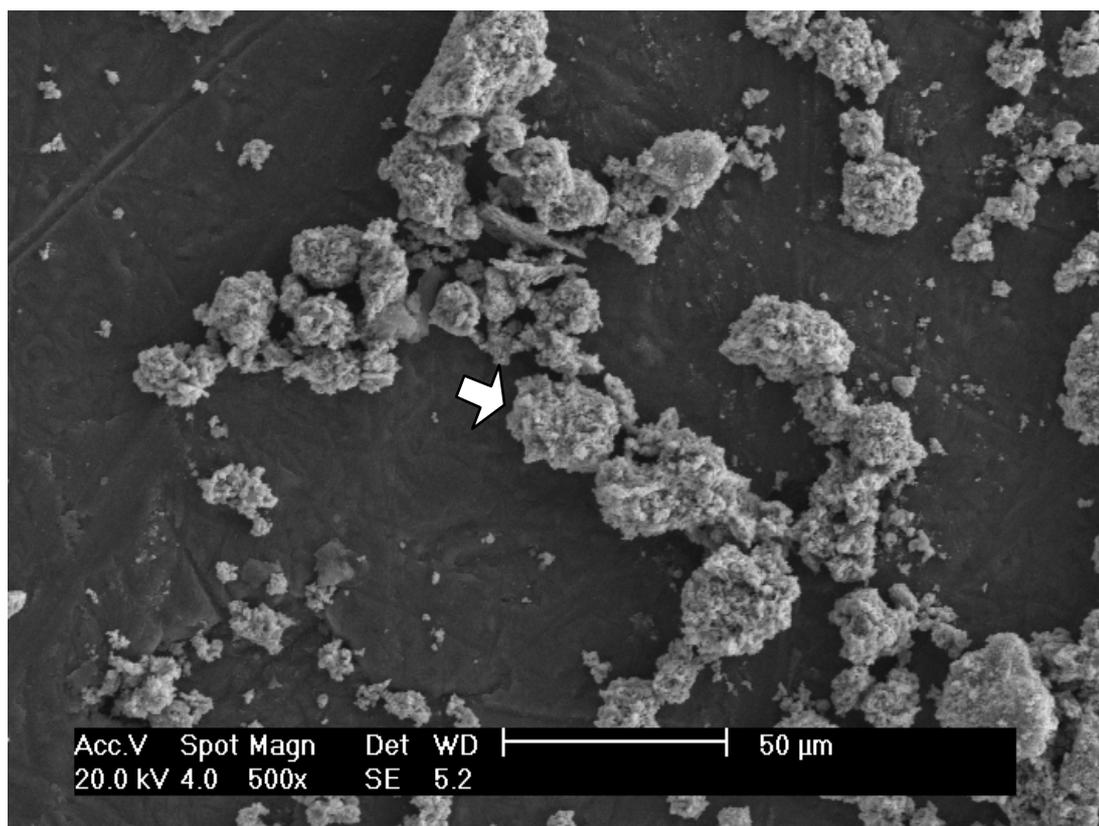


(a)

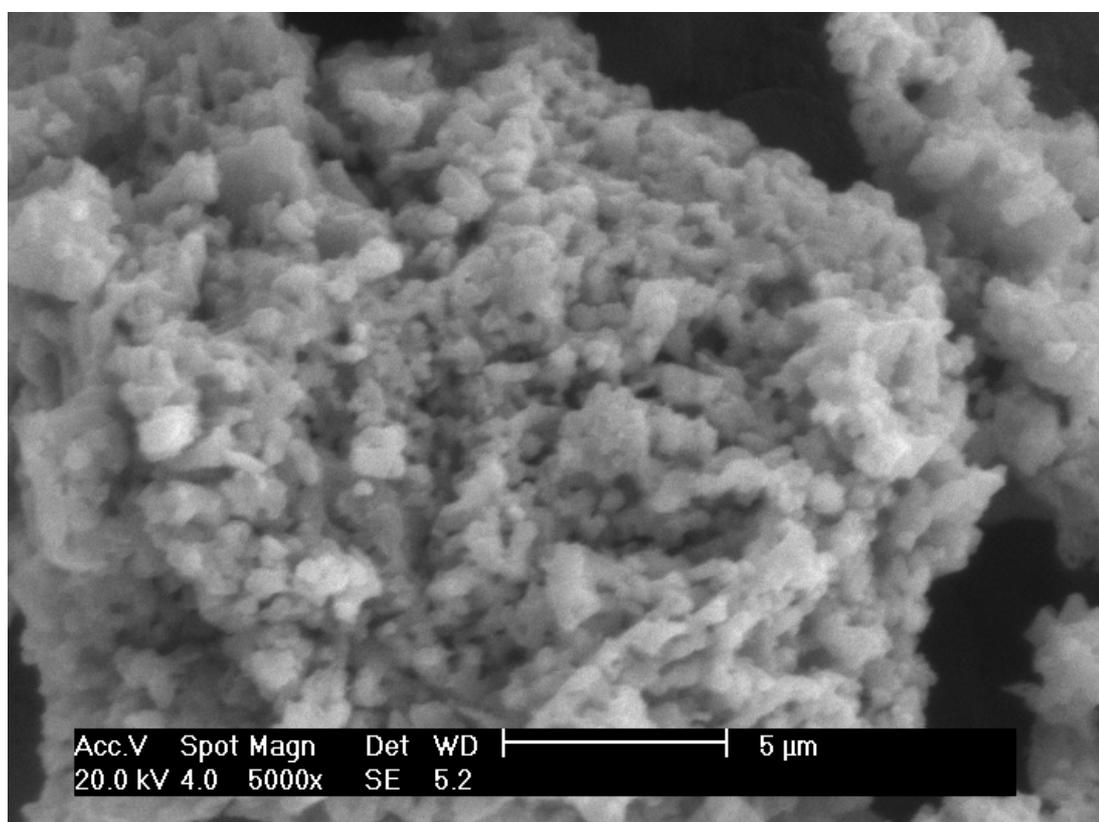


(b)

Figura 12. Morfologia do NbCc. Aumento: (a) 500x; (b) 5000x.



(a)



(b)

Figura 13. Morfologia do NbCu. Aumento: (a) 500 x ; (b) 5000 x.

O método Rietveld foi utilizado para a medição do tamanho médio do cristalito e a micro deformação da rede cristalina devido ao tamanho das partículas, menores que 1 μm . Os resultados estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Tamanho do cristalito

Pós	Tamanho médio de cristalito (nm)								M_d (%)
	Posição (2 θ)								
	34,90	40,49	58,40	69,90	73,40	87,48	97,70	T_m (nm)	
NbC U	17,65	17,64	17,10	16,43	16,22	15,27	16,38	16,67	0,0009
NbC C	75,77	75,65	77,22	79,44	80,61	84,73	80,35	79,11	0,000145

Obs: T_m = Tamanho Médio de Cristalito; M_d = Microdeformação do material particulado; NbC U = Típico carbeto sintetizado pela UFRN e NbC C = Carbeto fornecido pela Aesar Alfa Johnson Matthey Company.

4.3. Mistura e moagem

Os particulados do carbeto “U” e do carbeto “C” foram misturados na proporção de 3% do peso, diretamente no cadinho mostrado na figura 14, e conjuntamente com as partículas de aço inoxidável, foram moídos seguindo as três rotas diferentes. A rota 1, processado em planetário (figura 15), durante uma hora. Para as rotas 2 e 3 utilizou-se do mesmo cadinho adaptado em um moinho horizontal convencional, sendo moídos por 24 e 48 horas.



Figura 14. Cadinhos utilizados neste trabalho.



Figura 15. Moinho Planetário utilizado na moagem pela rota 1.

4.4. Compactação

A compactação convencional foi efetuada em uma matriz de aço, (figura 16), com pressão de 700 Mpa, uniaxialmente aplicado, com dupla ação. A quantidade de particulado foi prevista para alcançar a dimensão final de 5 mm de altura.



Figura 16. Matriz de compactação

4.4.1. Morfologia do compactado

Na figura 17, verifica-se a morfologia da superfície de uma amostra do pó de aço inox, caracterizado anteriormente, compactada uniaxialmente a 700 MPa.

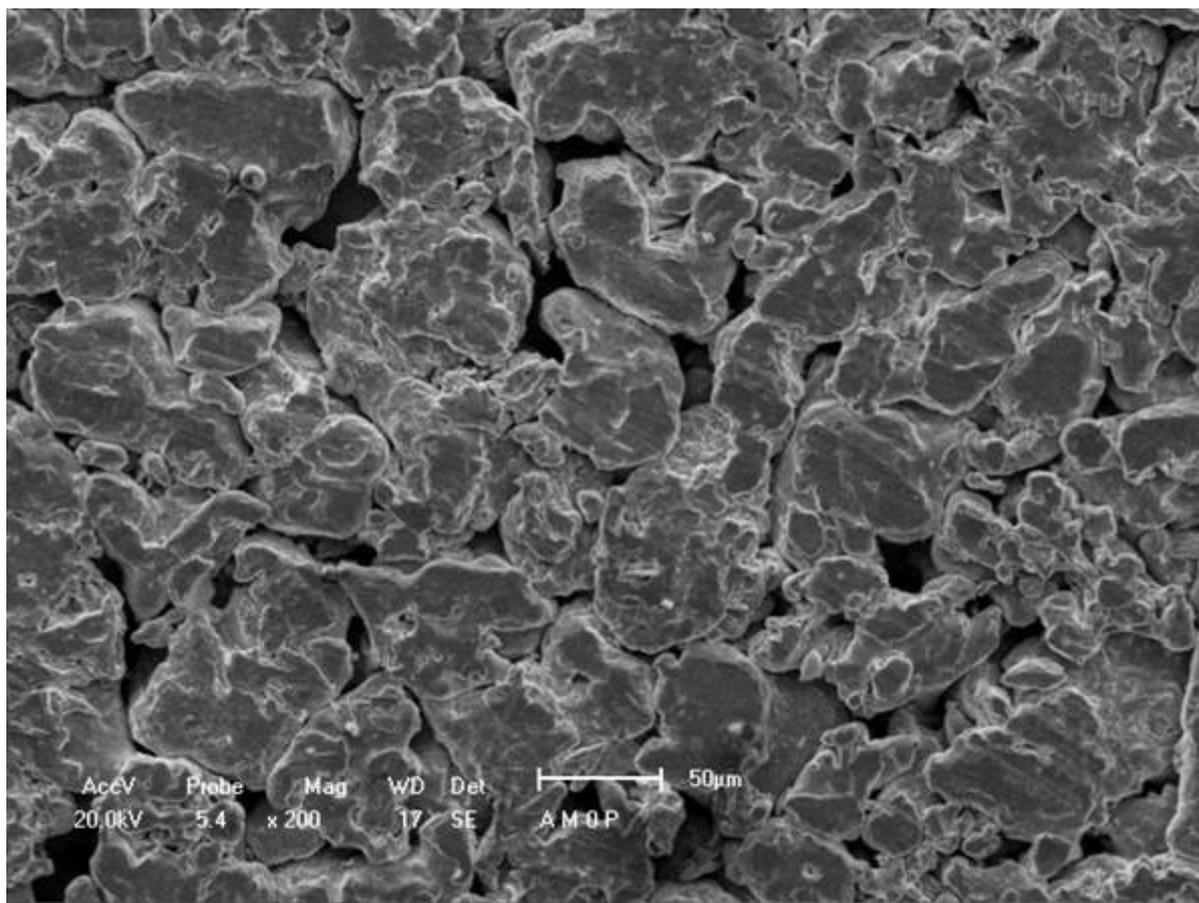


Figura 17 – Morfologia do aço inoxidável original, compactado a 700 MPa, uniaxialmente.

4.5. Sinterização

As condições de sinterização neste caso foram: sinterização à vácuo em um forno Centorr VI, serie 15, mod. 3x4-W-D-O2S2-A20 e n° de série 20354, semi-automático eletropneumático, zona de calor cilíndrica 3”x 4”, variação de temperatura de 20°C/minuto, aquecidos até 1290°C, mantidos por 30 ou 60 minutos.

4.5.1 - Temperatura de sinterização

Amostras de aço inox foram analisadas por DTA (análise térmica diferencial), e o resultado é apresentado no gráfico da figura 18.

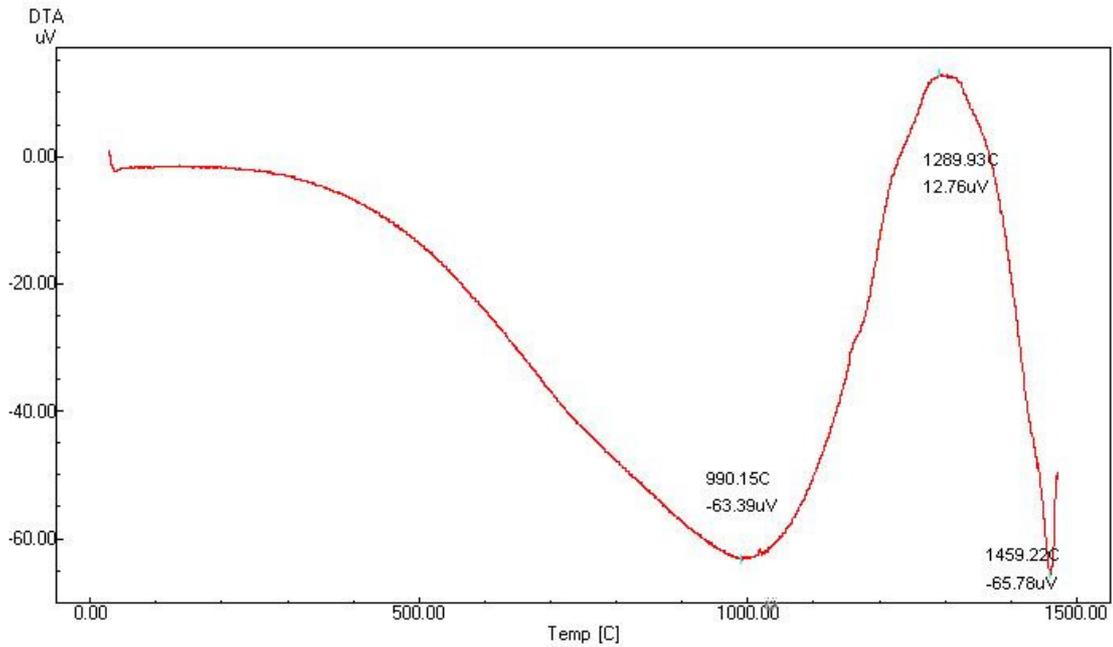


Figura 18. DTA do aço inoxidável

Neste caso foi utilizado um DTA da marca SHIMADZU para análise de particulados de partida do aço inoxidável. As condições em que foram efetuados os testes: atmosfera controlada com temperatura de até 1450°C, variação de 10°C/minuto.

Esta análise apresenta o comportamento deste lote de aço inox com o aporte de calor e foi efetuada com o objetivo de confirmar o ponto de “líquidus”/”solidus” apresentado na literatura (BOLLINA, 2005). Neste caso, a curva resultante mantém o ponto de “liquidus” em 1459°C, compatível com aços produzidos por atomização a água.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5. Resultados e Discussões

Neste capítulo estão apresentados os resultados das análises obtidos após os processos de moagem e sinterização a que os pós foram submetidos.

5.1. Caracterização dos particulados após moagem

Os materiais particulados resultantes das três rotas de moagem foram caracterizados, mais uma vez por microscopia eletrônica e difração de raios-x para verificar se houve alteração provocada pela moagem. Os resultados estão apresentados por rotas de moagem.

5.1.1. Rota 1

Na figura 19, são apresentados os padrões de difração resultante da moagem processado pela rota 1, (planetário por 1 hora) com carbeto do tipo "U" e "C". Na figura 20, é apresentada a morfologia do compósito resultante da moagem pela rota 1, contendo carvão do tipo "C". O detalhe é apresentado na figura 20b. Na figura 21, é apresentada a morfologia do compósito resultante da moagem pela mesma rota anterior, mas contendo carvão do tipo "U". O detalhe é apresentado na figura 21b.

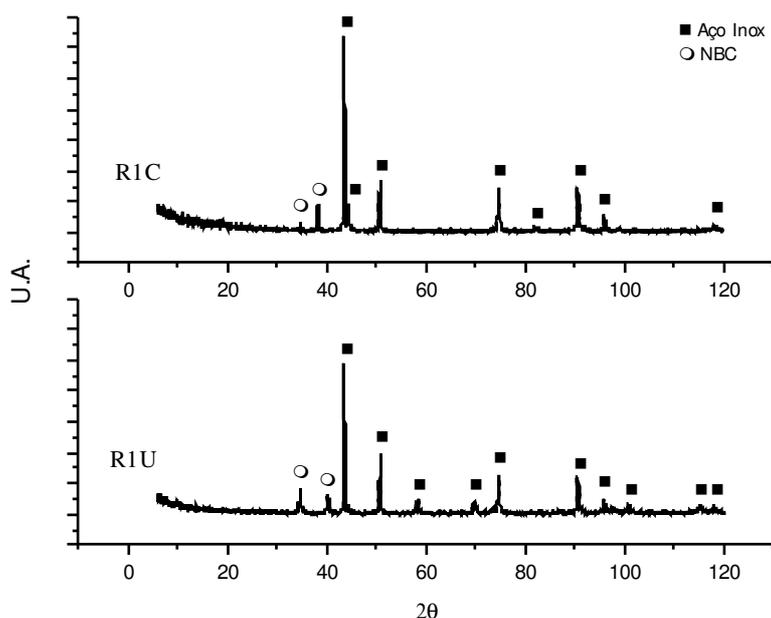
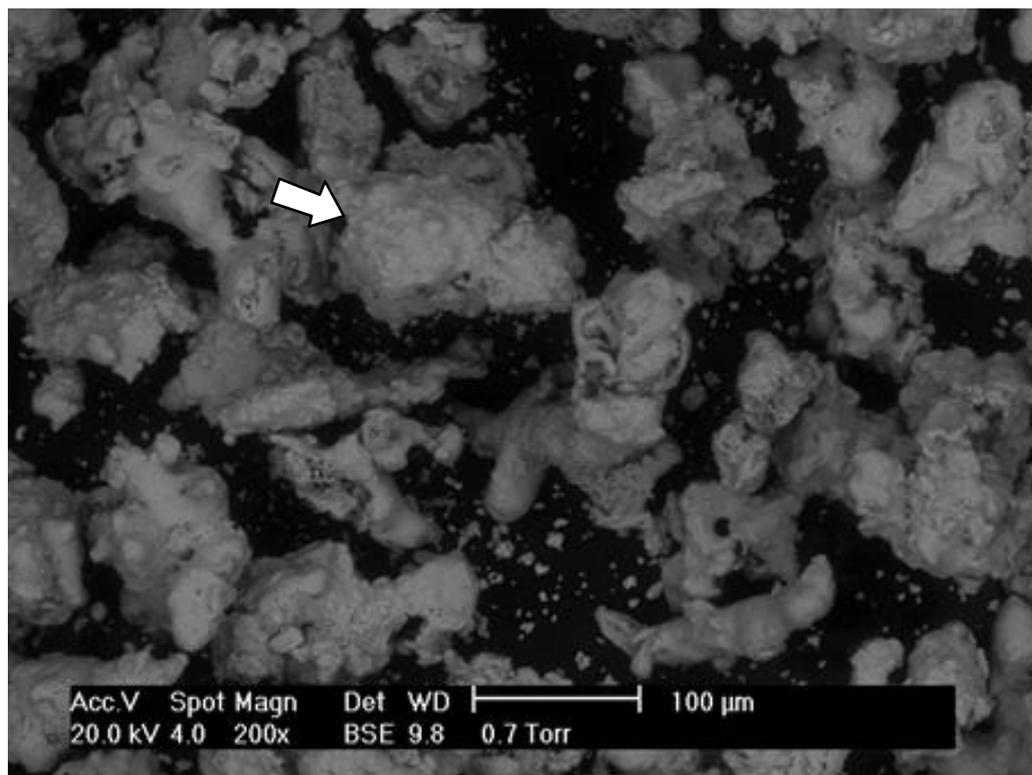
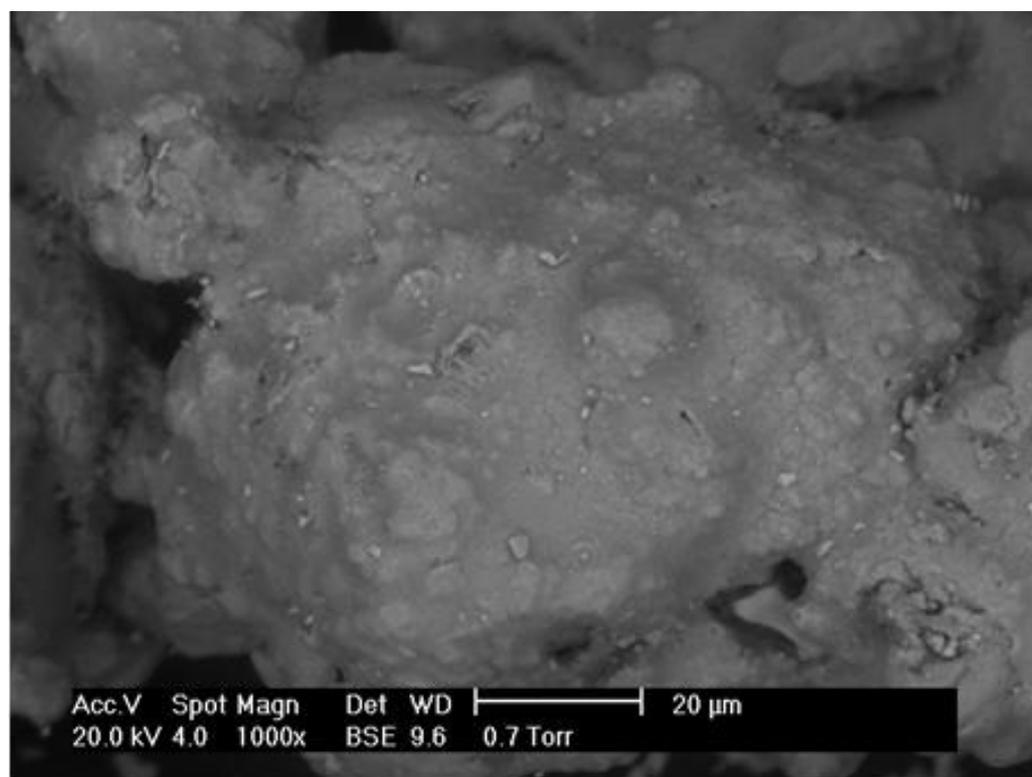


Figura 19: Padrões de Difração de raios X de R1C e R1U



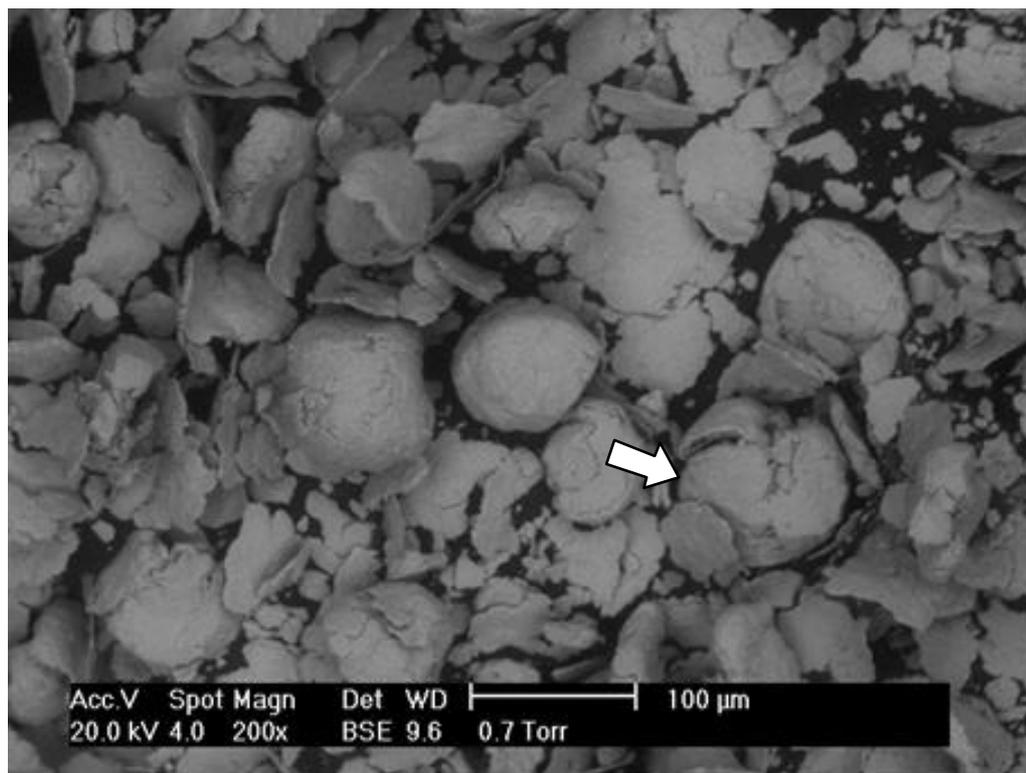
(a)



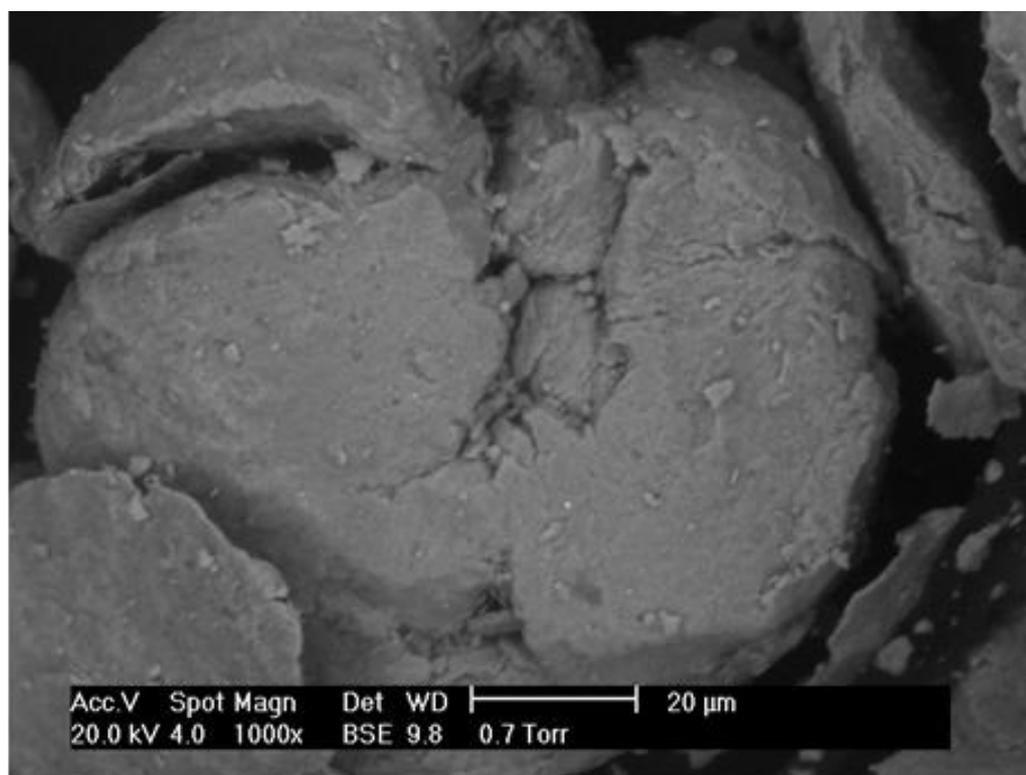
(b)

Figura 20: Morfologia dos compósitos particulados moídos pela Rota 1 com carbetos C- R1C.

(a) 200X e (b) 1000X



(a)



(b)

Figura 21: Morfologia dos compósitos particulados moídos pela rota 1 com carbetos U - R1U.

(a) 200X e (b) 1000X

5.1.2. Rota 2

Os padrões de difração dos compósitos particulados moídos pela rota 2, figura 22, apresentam picos mais largos que a difração anterior da figura 19, mostrando o efeito da moagem sobre o particulado de partida.

Pode-se perceber através da análise das morfologias dos particulados após a rota 2, apresentados nas figuras 23 e 24, a maior eficiência desta rota de moagem, comparativamente com a rota 1, resultando em maiores alterações na morfologia, quanto ao tamanho e forma. O impacto do moinho e a própria plasticidade do material metálico arredondaram as partículas maiores e disformes da configuração original, embutindo e quebrando as suas extremidades. Este fato pode ser verificado principalmente na partícula em detalhe da figura 23b e da figura 24 b. Destaca-se nestas figuras, a presença de partículas minúsculas e claras de carbeto na sua superfície.

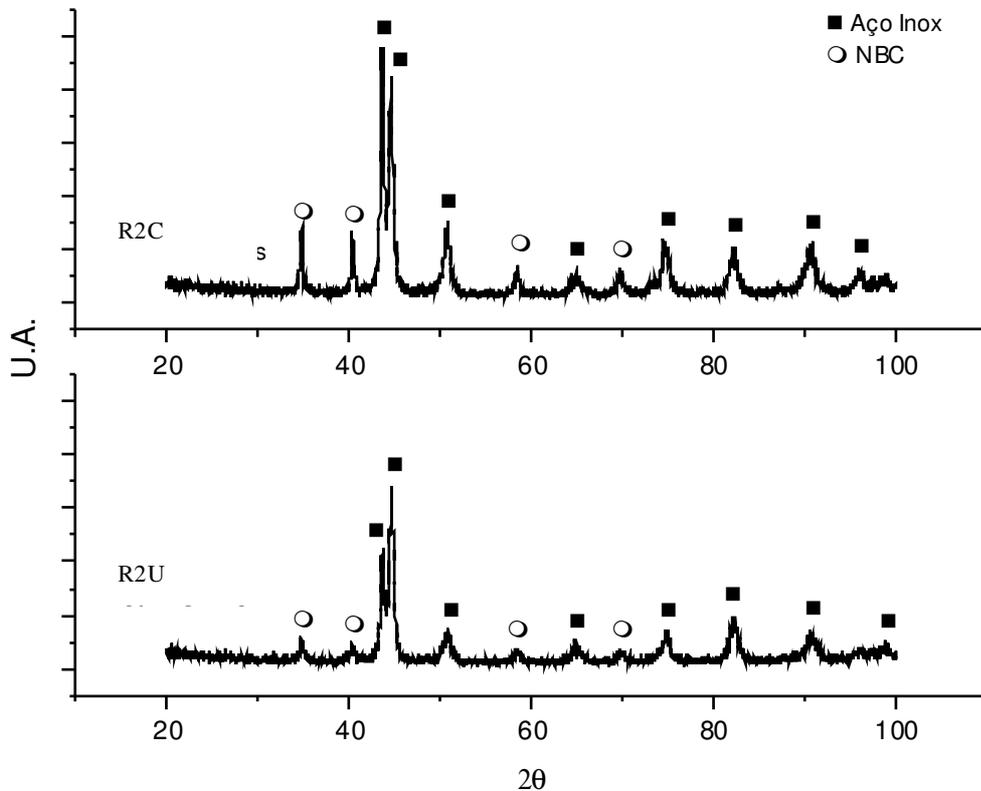
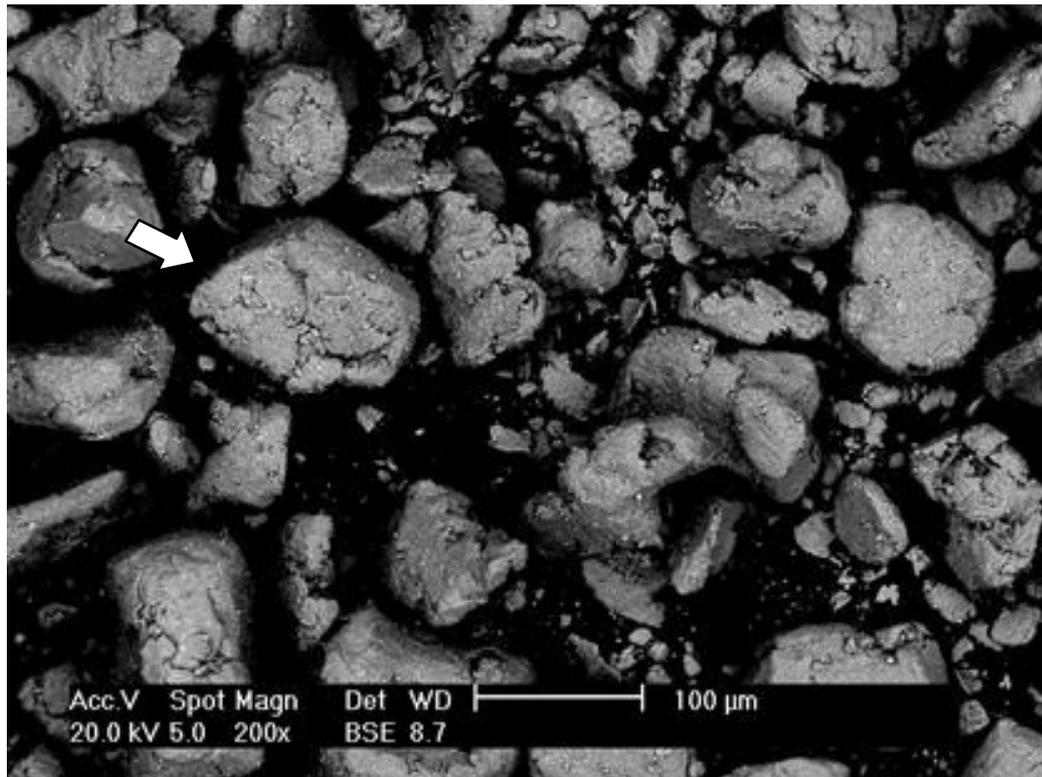
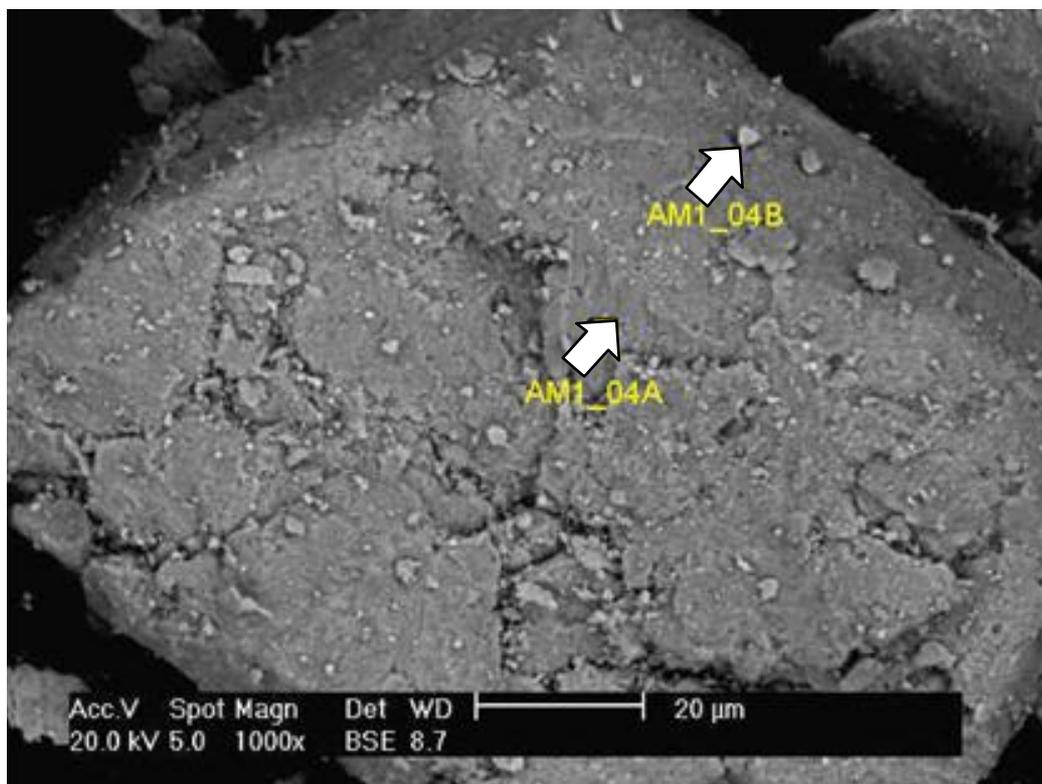


Figura 22: Padrões de Difração de raios X de R2C e R2U



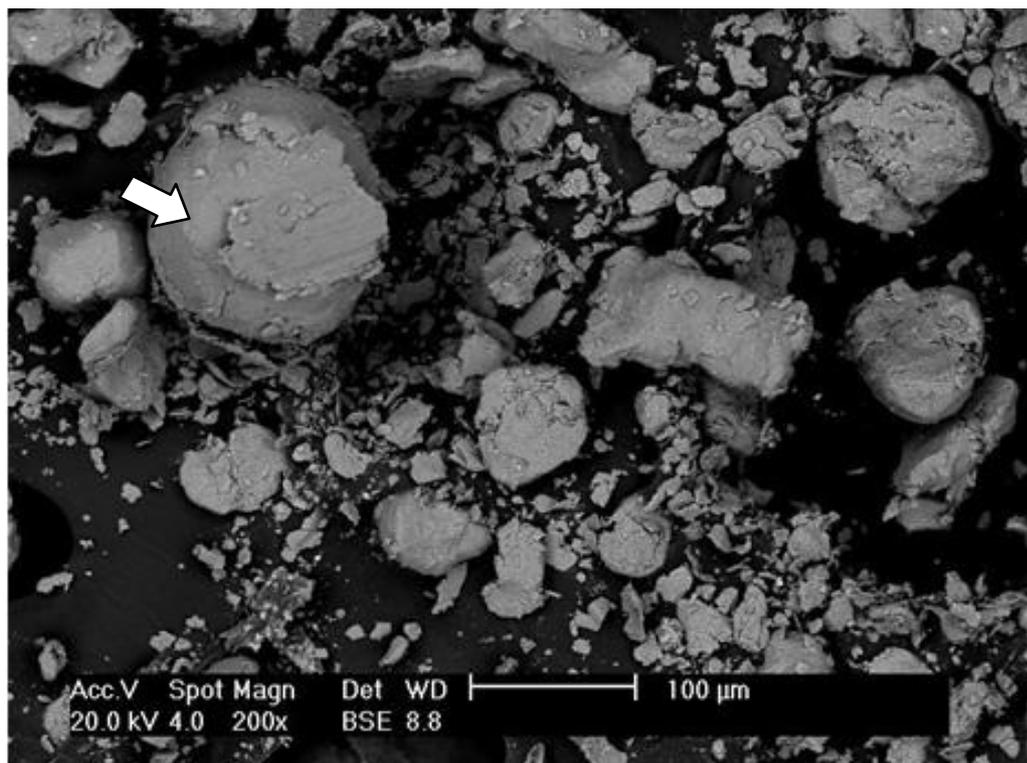
(a)



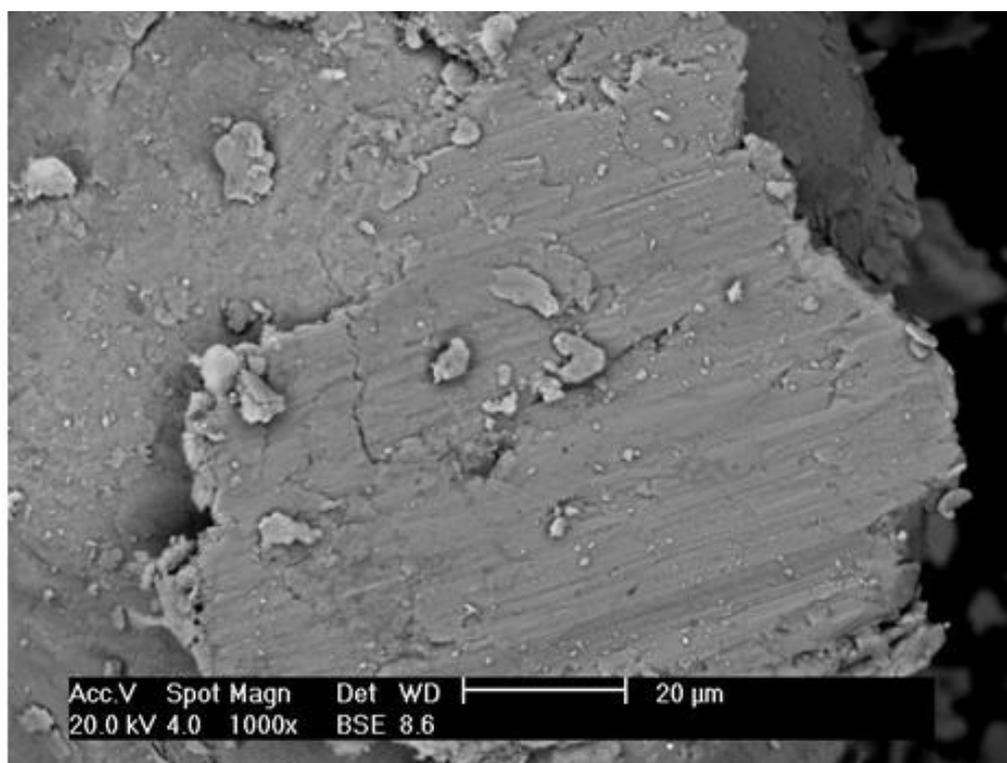
(b)

Figura 23: Morfologia dos compósitos particulados moídos pela rota 2 com carbetos C- R2C.

(a) 200x e (b) 1000x.



(a)



(b)

Figura 24. Morfologia dos compósitos particulados moídos pela rota 2 com carbetos U - R2U.

(a) 200x e (b) 1000x.

5.1.3. Rota 3

Os padrões de difração do compósito particulado, após a moagem pela rota 3 estão apresentados na figura 25.

A diferença desta rota 3 em relação à anterior, foi o tempo de moagem de 48 horas, equivalente ao dobro do tempo anterior. As morfologias podem ser vistas nas figuras 26 e 27. Observando-se os detalhes apresentados nas figuras 26 b e 27 b, as partículas maiores são compostas de várias outras partículas, incluindo as lamelas, que se micro soldaram novamente.

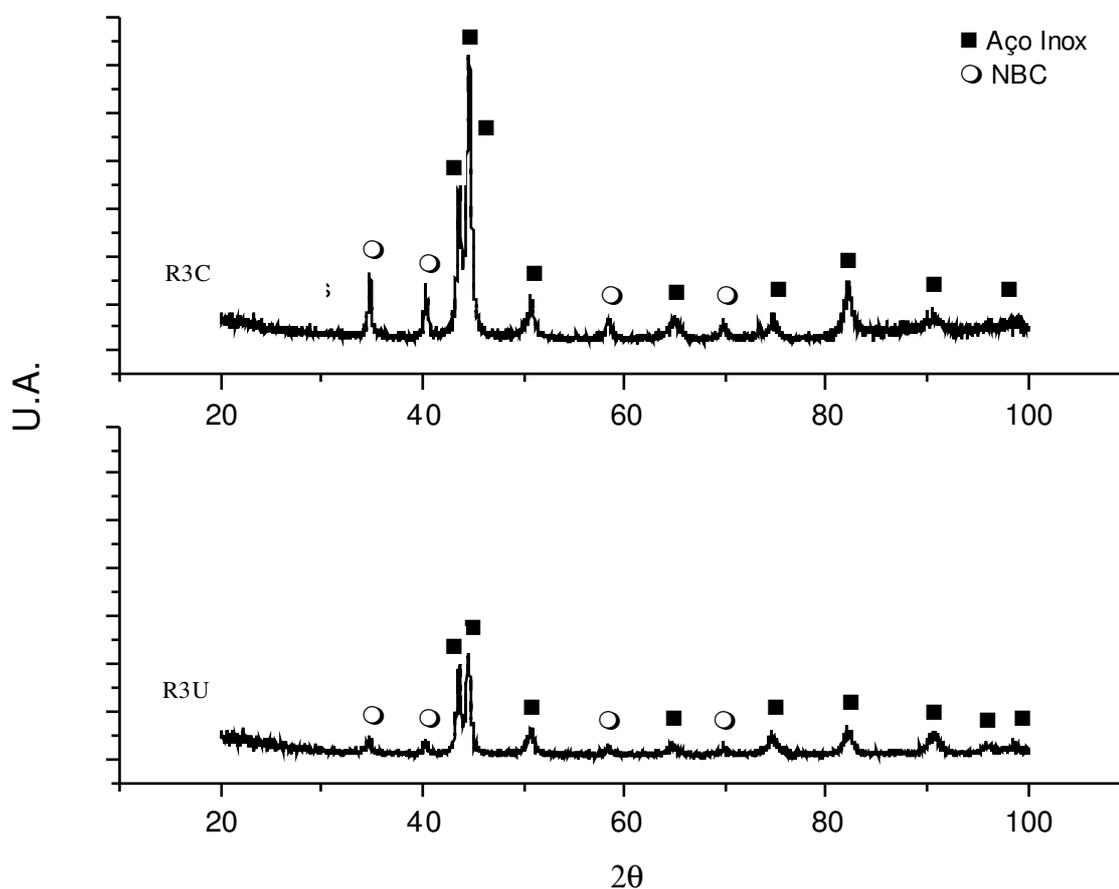
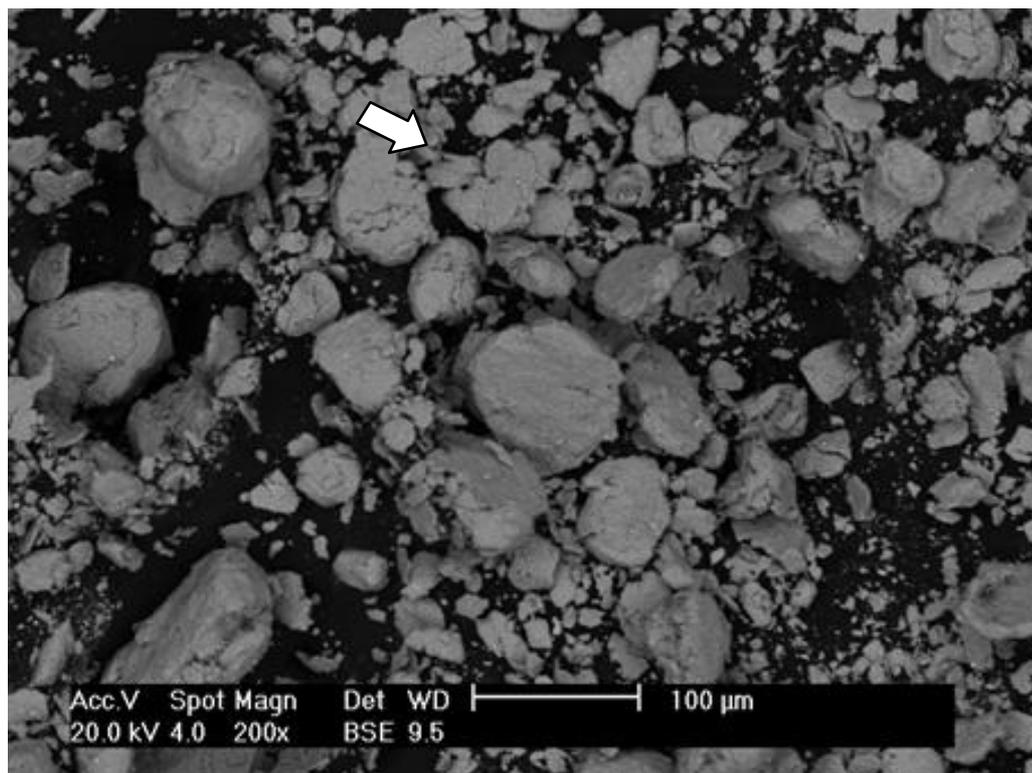
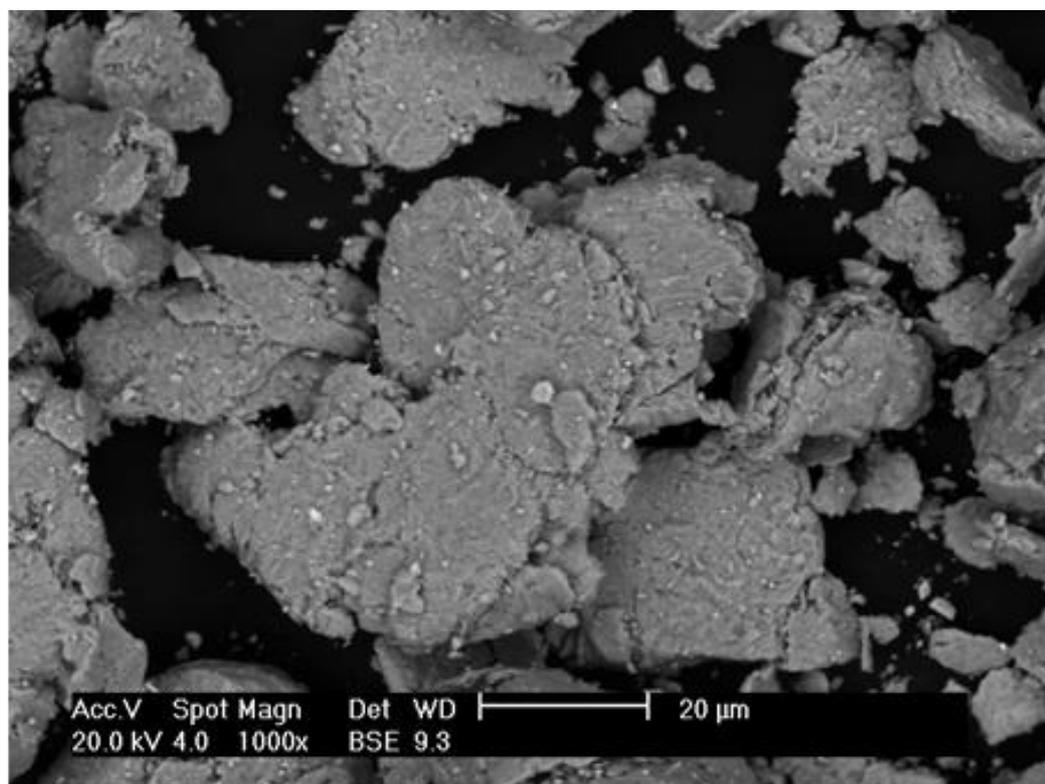


Figura 25: Padrões de Difração de raios X de R3C e R3U.

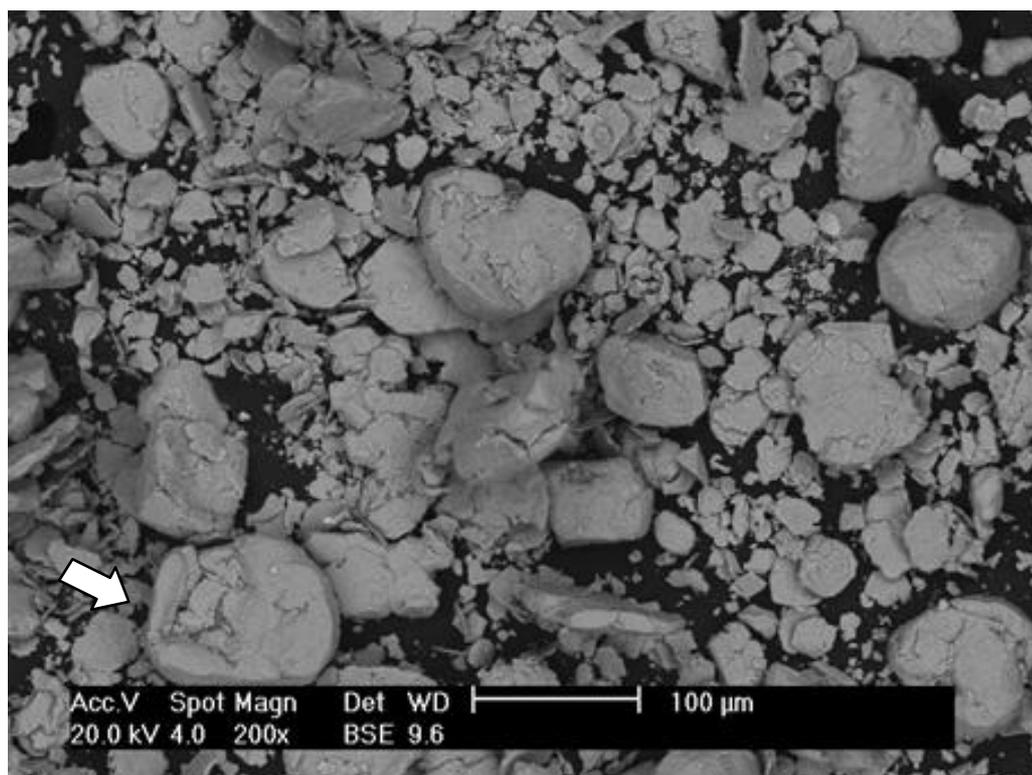


(a)

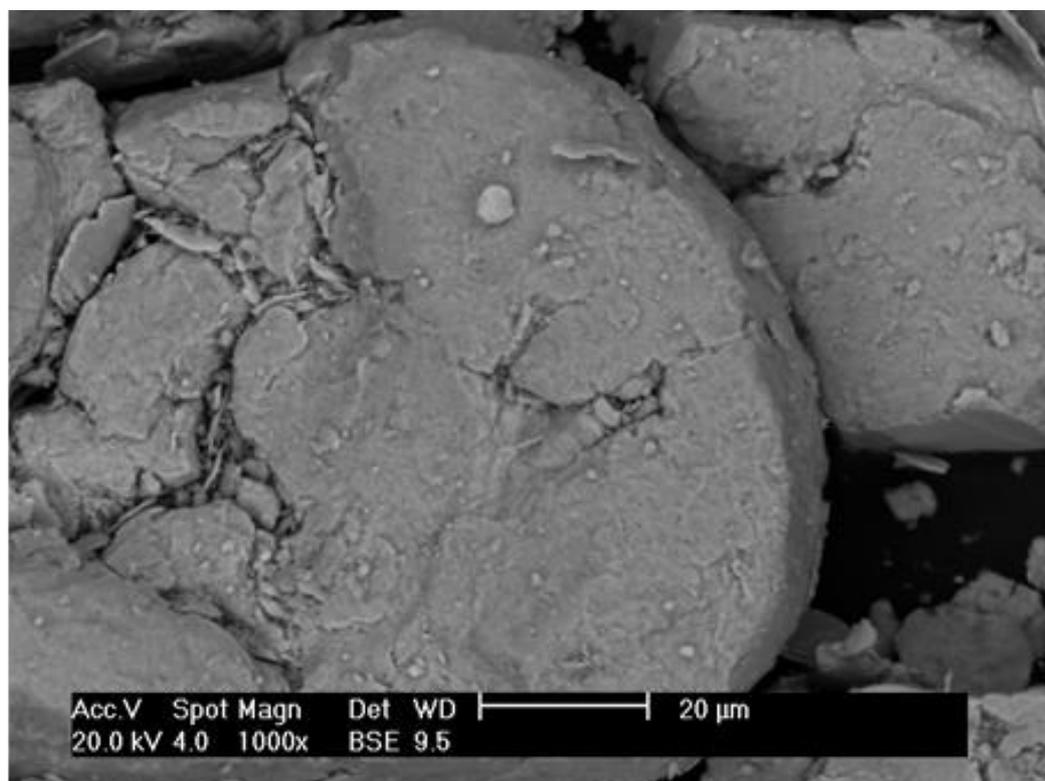


(b)

Figura 26 – Morfologia dos compósitos particulados moídos pela rota 3 com carbetos C – R3C. (a)200x e (b) 1000x.



(a)



(b)

Figura 27 – Morfologia dos compósitos particulados moídos pela rota 3 com carbetos U-R3U.(a) 200x e (b) 1000x

5.2. Densidade dos sinterizados

As amostras sinterizadas, foram devidamente preparadas para a análise microestrutural, sendo utilizado o método Quantikov para a medição do tamanho dos grãos e poros, e posteriormente foram obtidos os valores de suas densidades. Os dados, para análises estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Tamanho dos poros e densidade

Amostras	Tamanho de Poros		Densidade (g/cm ³)	Desvio	Densidade Relativa (%)
	Diâmetro (µm)	Frequência			
OR30	2,895	48	6,92	± 0,04	87,0
R1C30	2,988	15	6,76	± 0,03	85,0
R1U30	3,682	19	7,17	± 0,05	90,0
R2C30	3,162	29	7,60	± 0,03	95,4
R2U30	2,813	40	7,53	± 0,05	94,6
R3C30	2,401	24	7,64	± 0,04	95,9
R3U30	2,845	41	7,57	± 0,06	95,0
OR60	5,933	28	7,23	± 0,02	91,0
R2C60	6,716	23	7,54	± 0,03	94,6
R2U60	3,096	39	7,57	± 0,05	95,0
R3C60	3,532	39	7,61	± 0,04	95,5
R3U60	5,445	41	7,55	± 0,03	94,7

Obs. OR – referência, aço original 316L, puro.

Comparando-se o tamanho dos poros apresentados por OR 30 e OR 60 (amostras de referência), o maior tempo de sinterização diminuiu a frequência de ocorrência dos poros, mas ao mesmo tempo aumentou-os de tamanho. O valor de densidade apresentados pela amostra R1C30 é inferior à do aço inox puro com o mesmo tempo de sinterização, e a amostra R1U30 apresenta densidade relativa menor que a do aço puro sinterizado por 60 minutos, ou seja, na rota 1, os carbeto não tiveram uma atuação significativa. No entanto, as amostras das rotas 2 e 3 apresentaram um aumento significativo no valor da densidade em relação a rota 1 e ao aço puro, sem contudo apresentar um padrão diferenciador entre as rotas 2 e 3.

Também não há um padrão diferenciador para a densidade, em relação às amostras contendo carbeto do tipo U ou do tipo C e em relação ao tempo de sinterização. No entanto, o maior tempo de sinterização implica no aumento no tamanho dos poros.

5.3 - Evolução micro estrutural com a sinterização

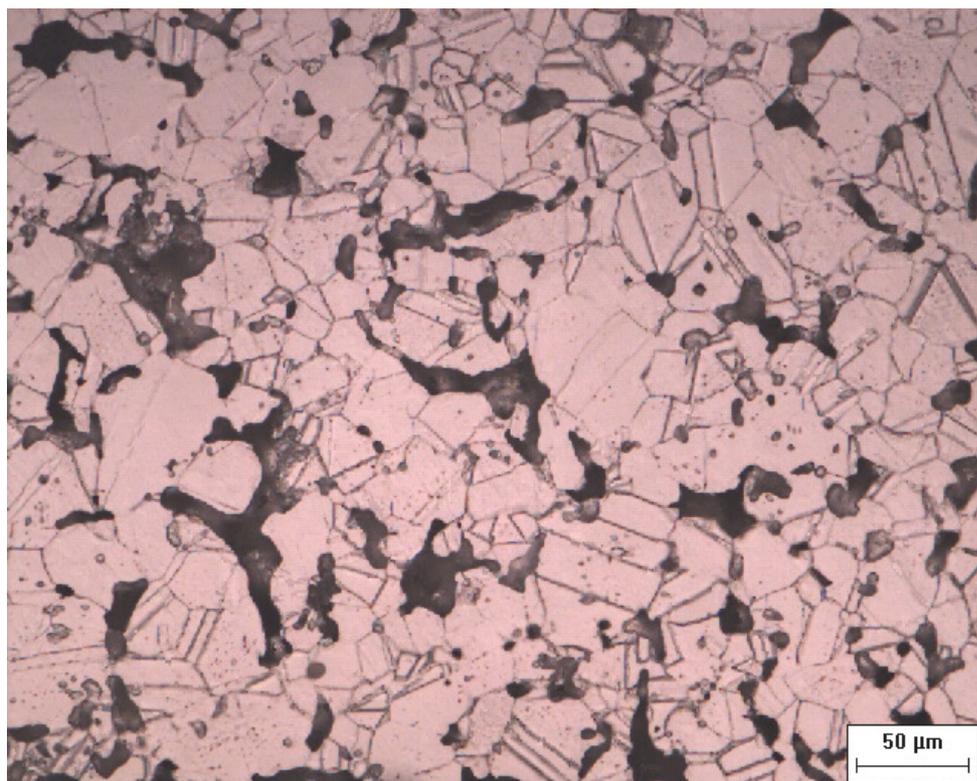
As microestruturas das amostras foram analisadas com o propósito de avaliar a interferência da presença do NbC, da rota de moagem e tempos de sinterização.

Na figura 28 são apresentadas micrografias das amostras sinterizadas por 30 minutos, diferenciadas pela presença ou não dos carbeto. Na figura 28 a é apresentada a micrografia da amostra sinterizada de aço inox puro, e na figura 28 b, a micrografia do sinterizado R2U. A diferença visível nas micrografias das duas figuras, pode ser atribuída a presença das partículas de NbC, dispersas na matriz metálica. O NbC alterou significativamente toda micrografia.

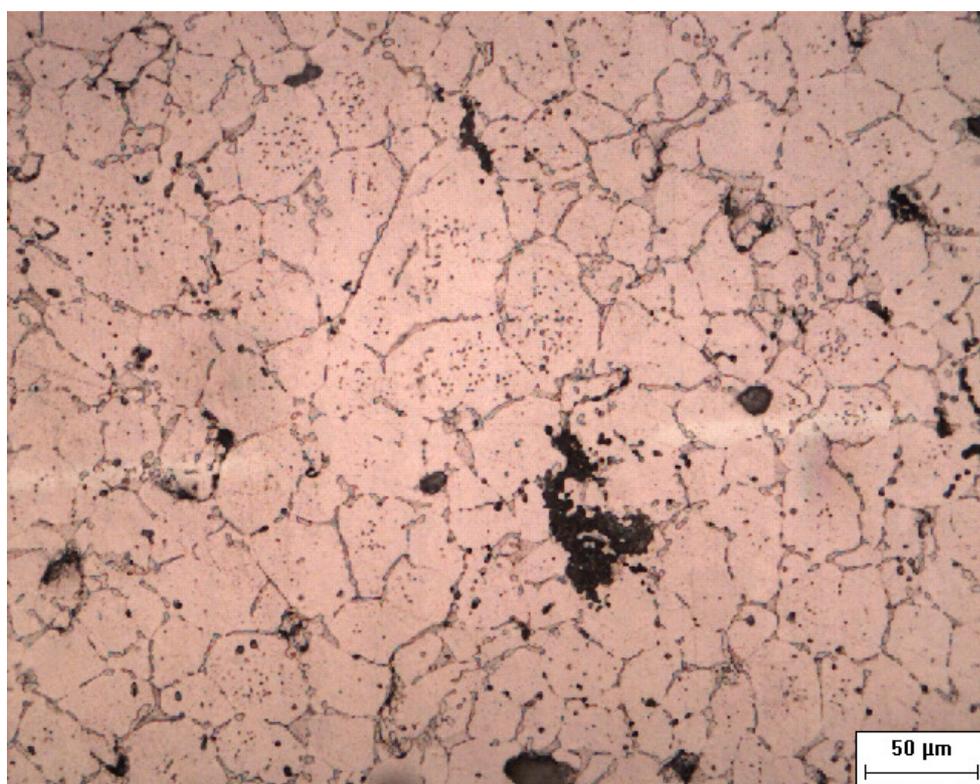
A distribuição de partículas de carbeto de dimensões nanométricos, incrustadas nos contornos das partículas de aço inox formadas durante a moagem, não somente impediram a sua união e o seu crescimento, mas direcionaram esta força motriz para o deslocamento de todo o grão, preenchendo os vazios. Esta constatação pode ser numericamente traduzida pelo aumento significativo da densidade, apresentado na tabela 5. Os poros são bem menores, e com formatos circulares.

Na figura 29 são apresentadas as micrografias das amostras sinterizadas, comparando a influência dos dois tipos de rotas utilizadas: a rota 1 e a rota 3. Aqui, pode-se confirmar visualmente os números apresentados pela tabela 5. Na figura 29 a é mostrada a micrografia da amostra sinterizada por 30 minutos, após moagem pela rota 1, e na figura 29 b a micrografia do sinterizado pelo mesmo tempo, mas moído pela rota 3. Vale ressaltar que ambas as amostras contém carbeto. No entanto, os poros são maiores na amostra a e menores e circulares na figura 29b.

Na figura 30 são apresentadas as micrografias das amostras sinterizadas em diferentes tempos de permanência no isoterma de 1290°C. A figura 30 a, por 30 minutos, contendo carbeto C, e a figura 30 b, por 60 minutos, contendo carbeto U. Ambas as amostras foram moídas pela rota 2. Os poros são maiores na figura a, no entanto continuam presentes, mesmo com o maior tempo de sinterização. A diminuição da força motriz com o aumento do tempo de sinterização, para uma dada temperatura é uma das dificuldades de eliminação completa da porosidade na sinterização.

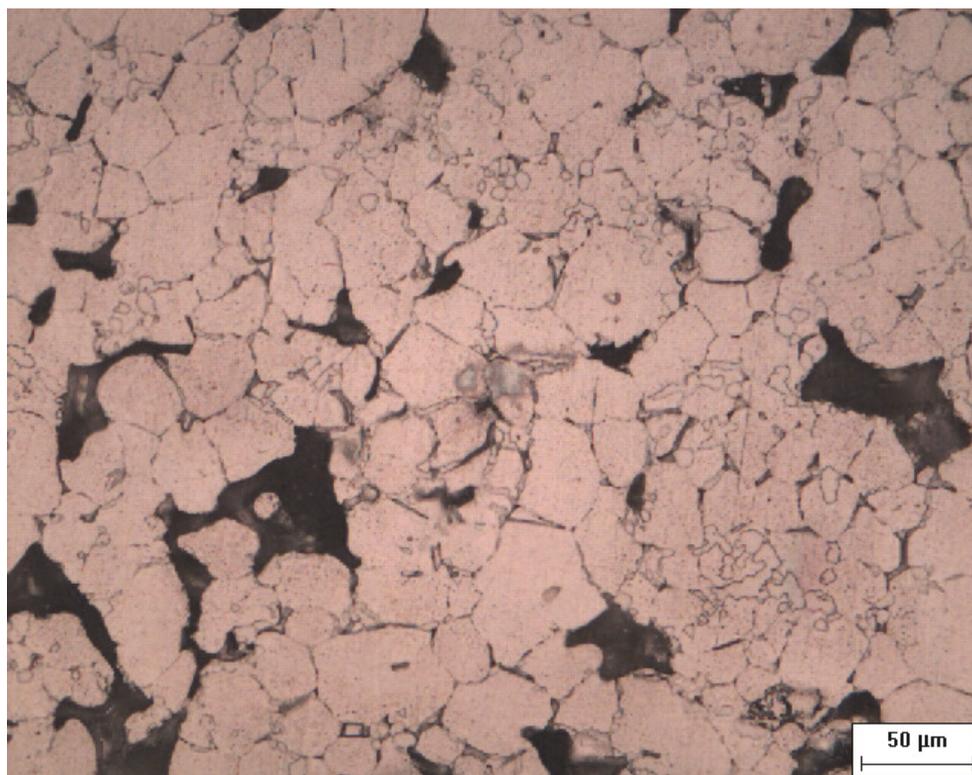


(a)

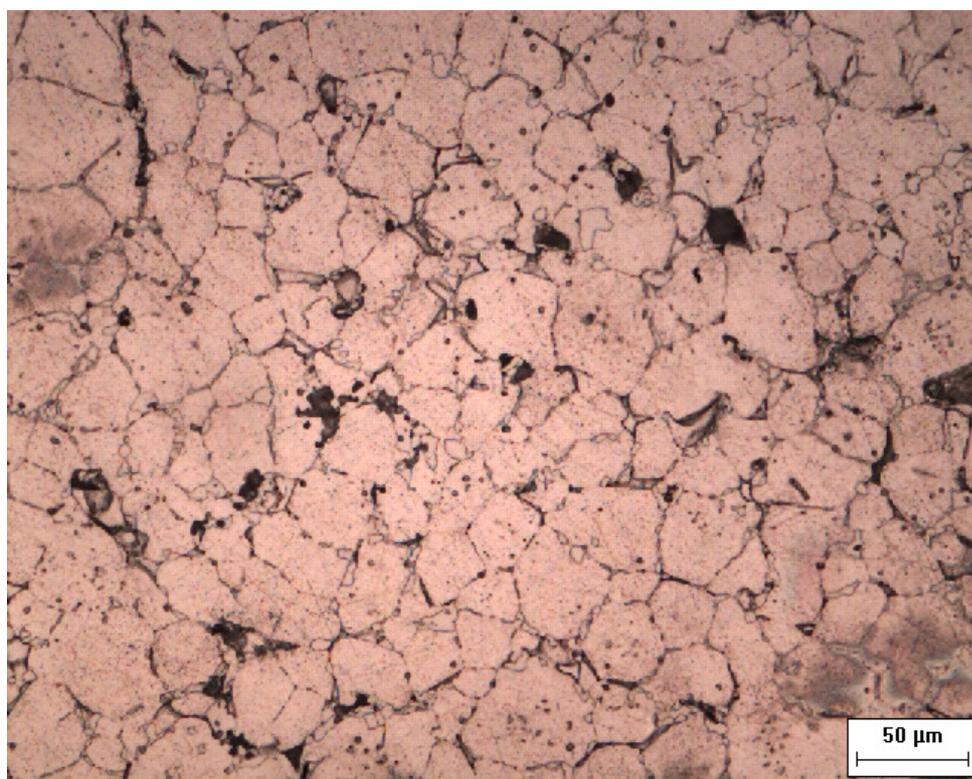


(b)

Figura 28. Micrografia dos sinterizados por 30 minutos. Aumento de 500X
(a) Aço inox puro - OR e (b) contendo NbC U - R2U.



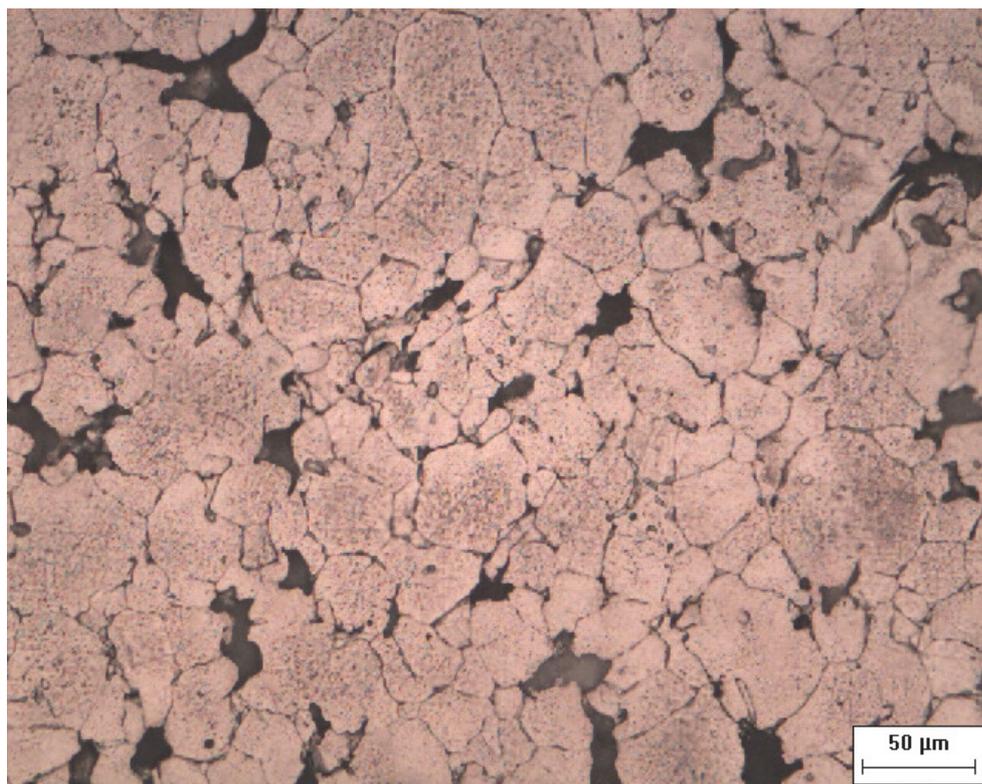
(a)



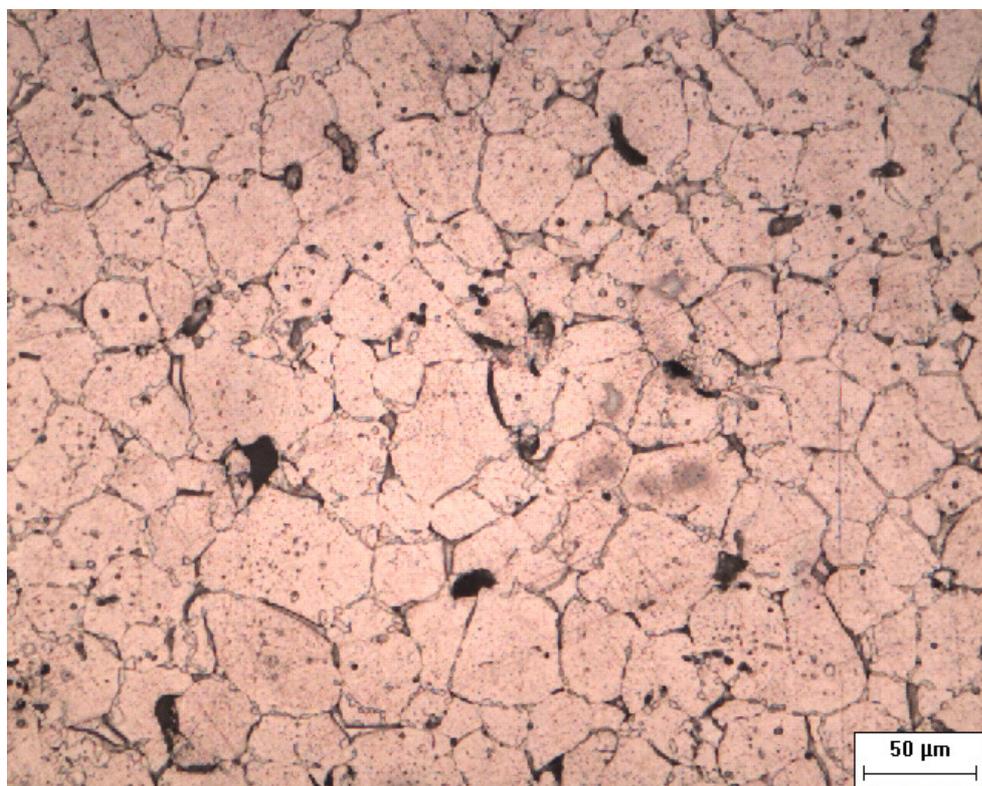
(b)

Figura 29. Micrografias dos sinterizados por 30 minutos. Aumento de 500X.

(a) moído pela rota 1 - R1C e (b) moído pela rota 3 - R3U



(a)



(b)

Figura 30. Micrografias dos sinterizados. Aumento de 500x.

(a) R2C 30 minutos e (b) R2U 60 minutos.

A densificação depende que a força motriz de sinterização seja maior que o limite de resistência. Na sinterização de partículas grandes, a tensão que causa a densificação é pequena e frequentemente insuficiente para vencer a resistência do compacto que resiste a densificação. Neste caso, sinterização de partículas com tamanho médio de 95 μm apresenta amostra com grande quantidade de poros, visíveis pela micrografia da figura 28 e quantificados na tabela 5, tendo como resultado final, a baixa densidade relativa (87%).

Por outro lado, as amostras que contêm carbetos apresentaram um aumento significativo no valor da densidade, exceto quando moídos pela rota 1. O NbC distribuído na matriz metálica, impede que dois grãos em contato se unam formando um grão maior. Desvia parte desta tensão para o deslocamento destes grãos, fechando os poros e provocando a densificação. A distribuição de partículas de carbetos de dimensões nanométricas, incrustadas nos contornos das partículas de aço inox, durante a moagem, não somente impediram a sua união e o crescimento dos grãos, mas direcionaram esta força motriz para o preenchimento dos poros.

Quanto as rotas determinadas para a moagem, excetuando-se a rota 1, as outras duas rotas, que diferem entre si pelo tempo de moagem, não apresentaram interferências significativas nos valores das densidades. Assim, o moinho planetário utilizado na rota 1 não provocou uma boa distribuição dos carbetos sobre a matriz metálica, mostrando que o moinho convencional horizontal é mais adequado aos propósitos deste trabalho. Além disso, a diferença do tempo de moagem entre as rotas 2 e 3 não refletiu proporcionalmente no valor da densidade final dos sinterizados.

Cada um dos dois tipos de carbetos utilizados interferiu na sinterização de forma diferente quanto a diminuição do tamanho ou quantidade de poros, sem que isto refletisse no resultado da densidade.

O tempo de sinterização interferiu no aumento do tamanho dos poros. Quanto maior o tempo, maior os poros. No entanto, assim como o tempo de moagem, não interferiu de maneira significativa no valor da densidade.

Na figura 31 é apresentada a evolução da sinterização, relacionando o valor da densidade com as micrografias correspondentes.

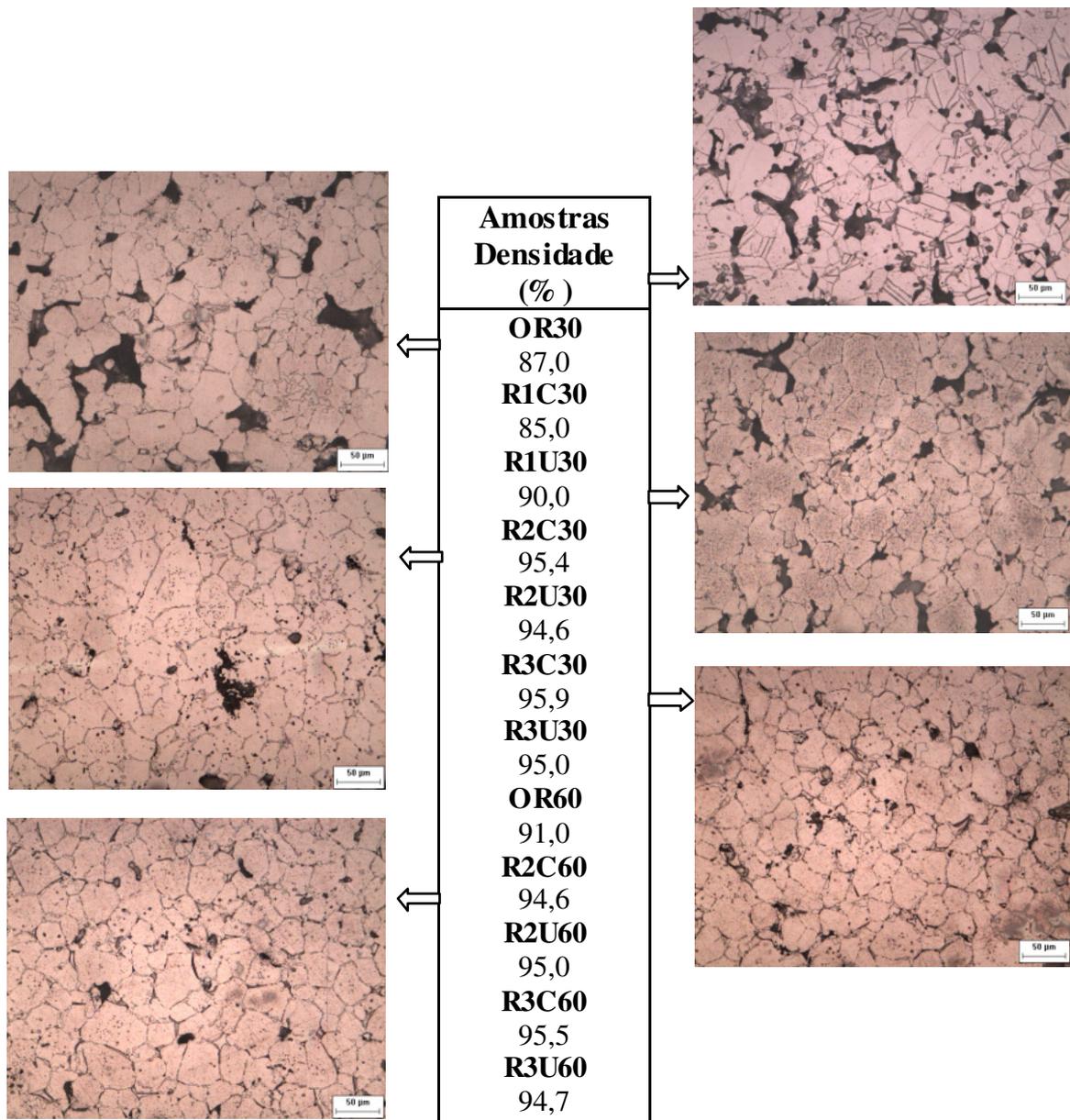


Figura 31. Densidade com as micrografias correspondentes.

5.4 Dureza dos sinterizados

As amostras foram também submetidas ao ensaio de dureza Vickers. Na tabela 6, são apresentados os valores dos tamanhos dos grãos medidos pelo método Quantikov com as durezas correspondentes.

Tabela 6: Tamanho de Grãos e Dureza

Amostras	Tamanho de Grãos		Microdureza (1000gf) HV	Desvio
	Diâmetro (μm)	Frequência		
OR30	*	*	76,0	$\pm 3,90$
R1C30	4,069	18	70,0	$\pm 10,0$
R1U30	16,327	9	86,0	$\pm 11,0$
R2C30	5,789	18	120,3	$\pm 11,0$
R2U30	5,639	11	133,0	$\pm 8,30$
R3C30	*	*	123,0	$\pm 11,0$
R3U30	5,665	28	131,0	$\pm 14,0$
OR60	6,000	46	72,0	$\pm 3,50$
R2C60	3,702	14	132,0	$\pm 10,0$
R2U60	3,785	26	140,0	$\pm 8,20$
R3C60	2,656	135	127,0	$\pm 12,0$
R3U60	4,101	43	134,0	$\pm 8,0$

O tempo de sinterização influencia o tamanho de grãos, diminuindo o seu tamanho com o maior tempo. A dureza é aumentada, nas amostras contendo carbetos, com o aumento do tempo de sinterização. Também os dois tipos de carbetos resultam em diferentes valores de dureza, embora não reflita no tamanho de grãos. As amostras contendo carbetos do tipo U, apresentam maiores valores de dureza, destacando-se que a amostra R2C30 com 120,3 HV, e o R2U30 com 133,0 HV assim como, R2C60 com 132,0HV e R2U60 com 140,0 HV. Ressalta-se também que a dureza das amostras sem o NbC, ou moídos pela rota 1 apresentam valores de dureza inferiores.

5.5. Evolução morfológica com a sinterização

Na figura 32 são mostradas as superfícies vistas no MEV das amostras de aço inox puro, sinterizadas por 30 e 60 minutos.

Na figura 33, as superfícies das amostras R1U e R1C, sinterizadas por 30 minutos.

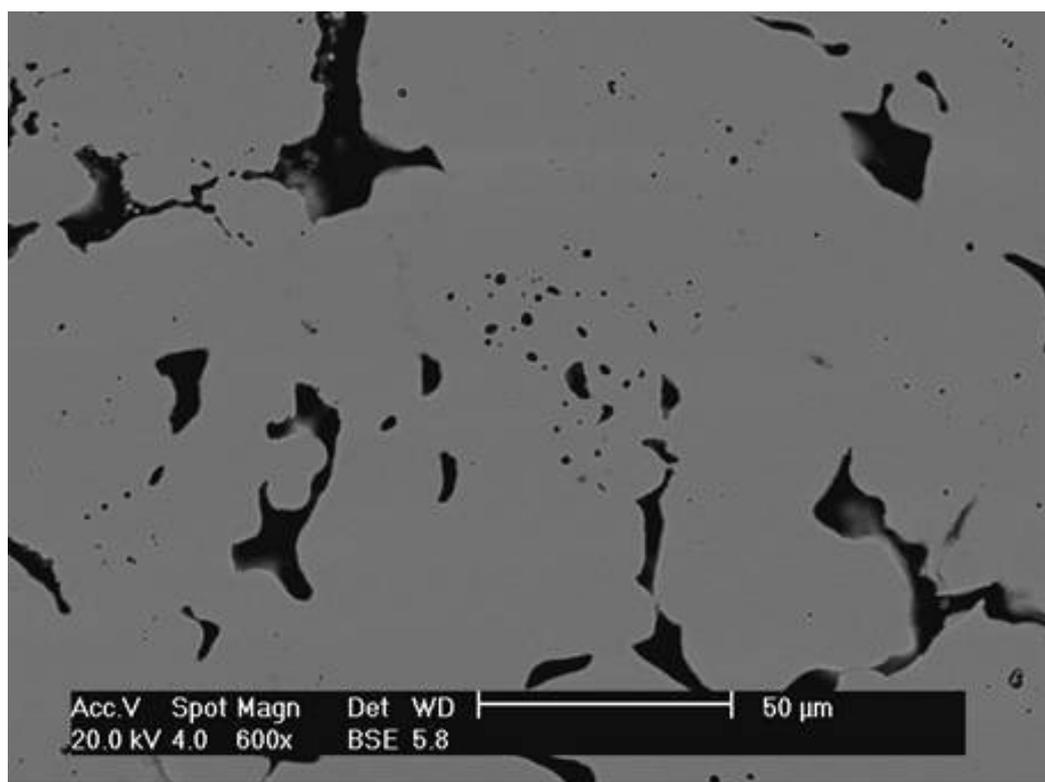
Na morfologia da figura 32 a, da amostra do aço inox puro sinterizado por 30 minutos (OR30), destaca-se a presença de poros interligados, de formato delimitado pelos contornos de grãos, sem geometria definida. Esta amostra servirá como referência para a verificação das alterações provocadas pela modificação de parâmetros como a adição de NbC, a rota de moagem e o tempo de sinterização. A evolução da sinterização, com as alterações destes parâmetros será analisada, confrontando com os dados da tabela 5 indicadores da frequência de ocorrência e tamanho de poros e densidade relativa, e a tabela 6 que apresenta os valores de dureza e tamanhos de grãos.

Na figura 32b é apresentada a morfologia da superfície da amostra de aço inox puro sinterizado por 60 minutos (OR60). Destaca-se a presença de poros maiores ($5,933\mu\text{m}$ / $2,895\mu\text{m}$) que na amostra sinterizada por 30 minutos, embora a sua densidade relativa passe de 87% para 91%, consequência do maior tempo de sinterização, atraindo e juntando, diminuído a quantidade de poros. Isto refletiu nos valores da dureza que diminuiu em 5% passando de 76 HV para 72 HV.

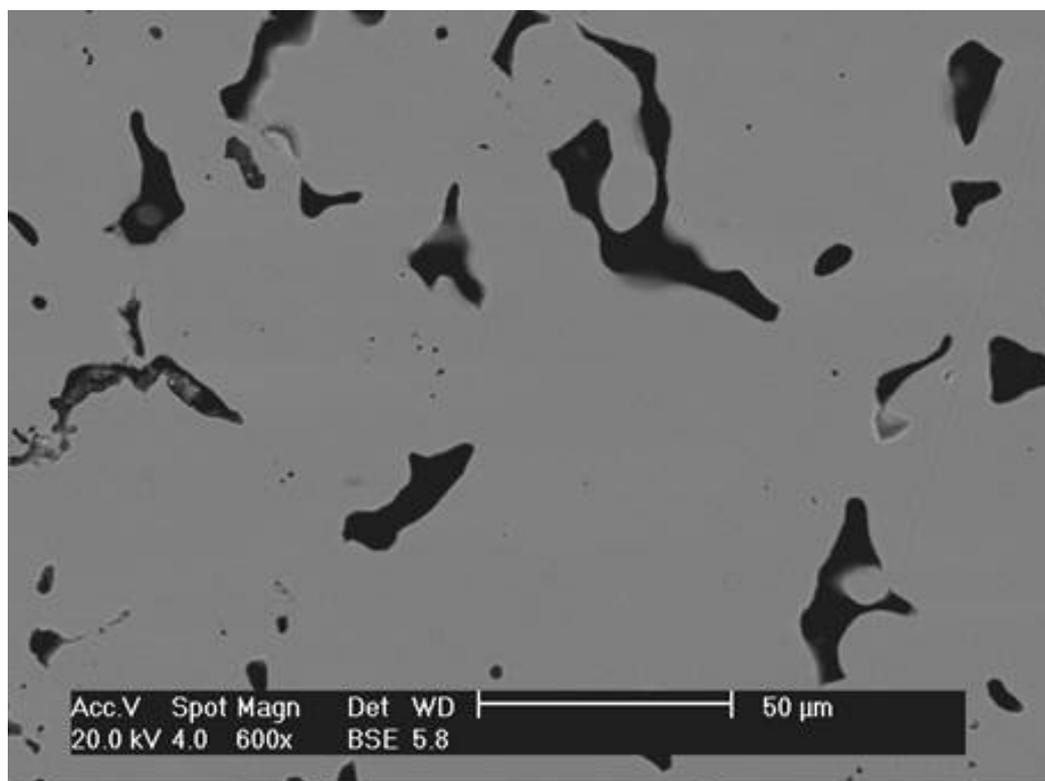
Na figura 33a é apresentada a morfologia da superfície da amostra R1C, (moída pela rota 1, contendo carbetos C), sinterizado por 30 minutos. Apresenta poucos poros de formatos irregulares. Sua densidade relativa é mais baixa do que as apresentadas pelas amostras anteriores (85% / 87%), e a sua dureza também é mais baixa (70 HV / 76 HV) embora sinterizadas em tempos iguais (30 minutos). Destaca-se no centro uma área branca (partícula de NbC). Estes dados indicam que a rota 1 não distribuiu uniformemente os carbeto sobre a matriz, e que a adição de carbetos, por esta rota, não provoca a densificação e não aumenta a dureza do material.

Na figura 33b é apresentada a morfologia da superfície da amostra R1U, (moída pela rota 1, contendo carbeto U), sinterizadas por 30 minutos. Aparecem grandes poros, maiores que da amostra contendo NbC C, ($3,682\mu\text{m}$ / $2,988\mu\text{m}$), mas apresentam também maior densidade relativa (90,0% / 85,0%) tamanhos de grãos maiores ($16,327\mu\text{m}$ / $4,069\mu\text{m}$) e maior valor de dureza (86,0% / 70,0%). Destacam-se também áreas mais claras, de regiões com grandes concentrações de NbC, que não foram desaglomerados, resultado da moagem pela rota 1.

Nas figuras 34 e 35 são apresentadas as superfícies das amostras submetidas à rota 2 de moagem e sinterizadas por 30 ou 60 minutos. A parte “a” das figuras são as morfologias das amostras contendo carbetos C e a parte “b” com o carbetos U.

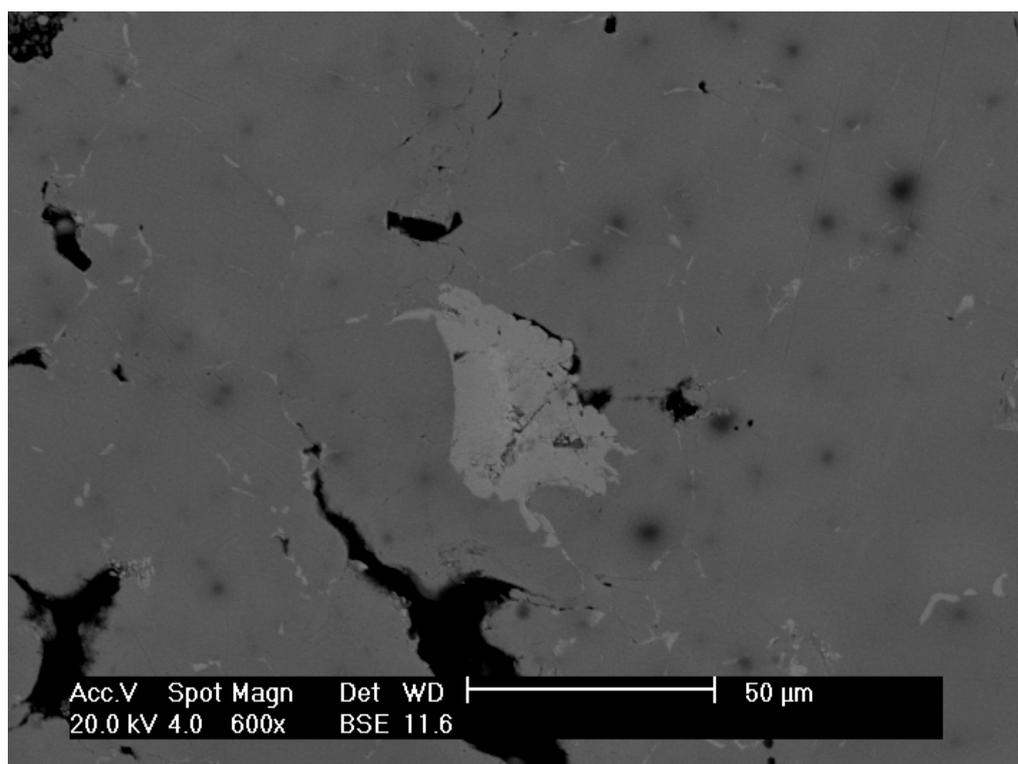


(a)

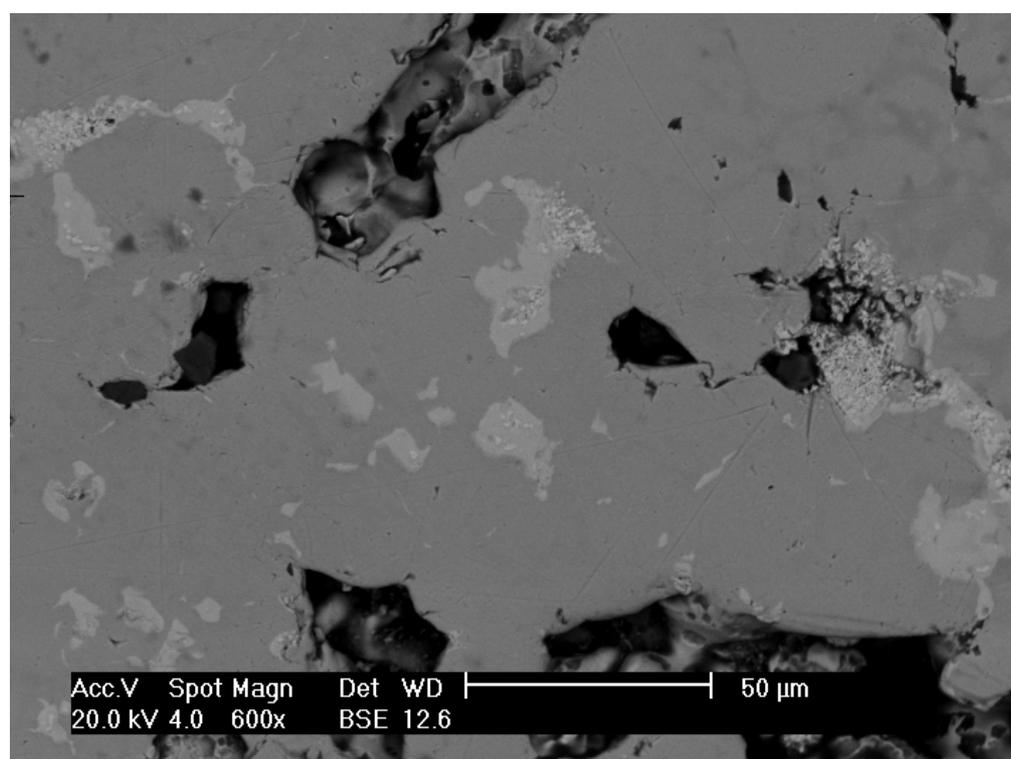


(b)

Figura 32. Morfologia do aço inox puro – OR – sinterizados por: (a) 30 minutos e (b) 60 minutos



(a)



(b)

Figura 33: Morfologia das amostras R1 sinterizadas por 30 minutos. Aumento de 600x. (a) R1C e (b) R1U

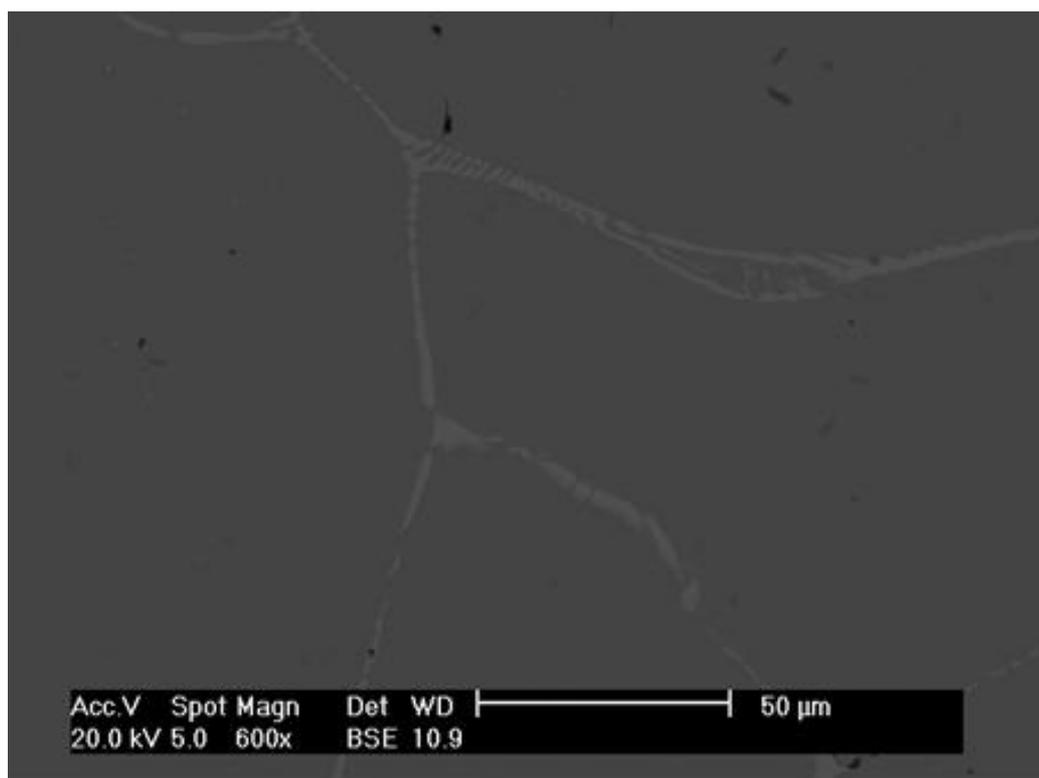
Na figura 34 a é apresentada a morfologia da superfície correspondente a amostra R2C (moído pela rota 2, contendo carbeto C), sinterizada por 30 minutos. Não apresenta poros de tamanhos significativos e em consequência, a sua densidade relativa (95,4%) é superior a todas as densidades das amostras anteriores. A sua dureza também apresenta valores superiores a das amostras moídas pela rota 1 (120,3 HV contra 86,0 HV da R1U e 70,0 HV da R1C). Apresenta contornos de grãos bem definidos.

Na figura 34 b é apresentada a morfologia da superfície correspondente a amostra R2U (moído pela rota 2, contendo carbeto U), sinterizada por 30 minutos. Difere da figura 34 a no carbeto utilizado apresentando morfologia diferenciada quanto a distribuição não uniforme e linear dos carbetos, (regiões mais claras), como a anterior. Assim, os carbetos estão mais distribuídos e contribuindo com o aumento da dureza (133 HV /120HV). Apresenta maior quantidade de poros, e em consequência, a sua densidade é menor (94,6% / 95,4%). Estes valores de densidade e de dureza são superiores aos do sinterizado de aço inox puro, com o mesmo tempo de sinterização, como consequência da distribuição de NbC na matriz.

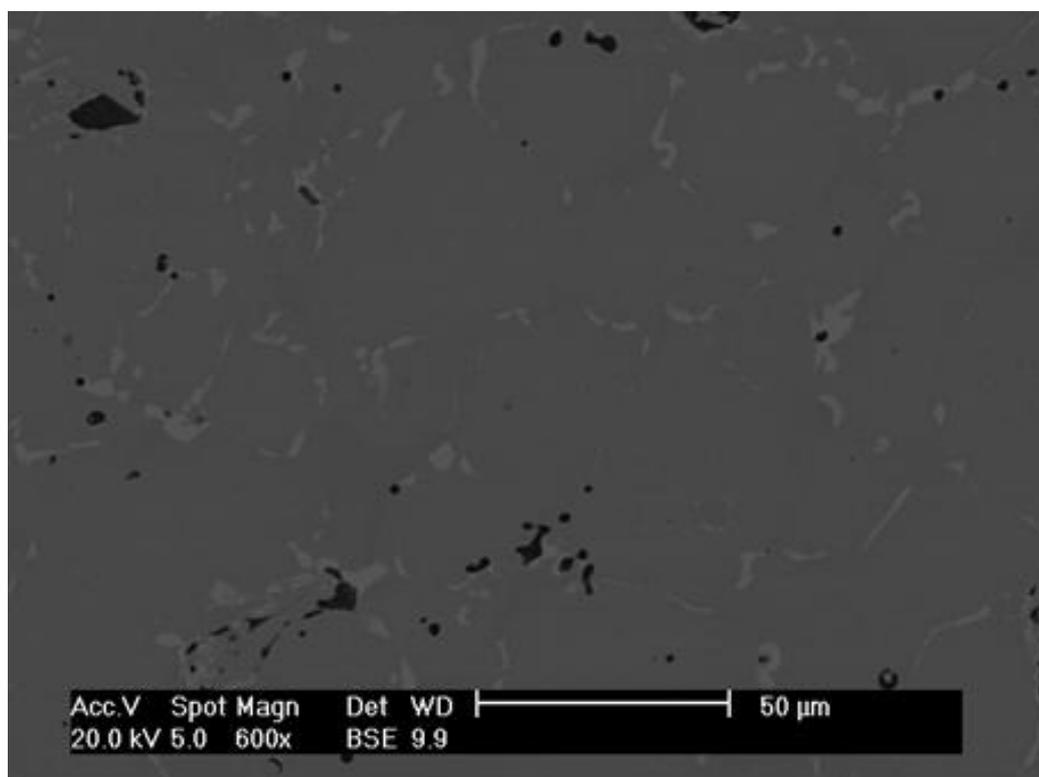
Na figura 35 a é apresentada a morfologia da superfície correspondente a amostra R2C, semelhante a da figura 34 a, mas sinterizadas por 60 minutos. Guarda certa semelhança com a distribuição dos carbetos pelos contornos dos grãos, no entanto seus valores de densidade e dureza refletem o maior tempo de sinterização. A sua densidade relativa diminuiu (95,4% /94,6%) pelo aumento do tamanho dos poros, mas também teve diminuído o tamanho dos grãos, e em consequência a dureza aumentou de 120 HV para 132 HV. Desta forma, teve desempenho semelhante ao da amostra R2U sinterizada por 30 minutos, cuja morfologia é apresentada na figura 34 b.

Na figura 35 b é apresentada a morfologia da superfície correspondente a amostra R2U, sinterizada por 60 minutos. Comparando com a figura 34 b, com o mesmo material de partida, mas sinterizada por menor tempo, teve sua densidade ligeiramente aumentada (94,6% / 95,0%). Teve também uma redução do tamanho dos grãos e em consequência, um aumento significativo no valor da dureza (140 HV/ 133 HV). Comparativamente com a amostra sinterizada por mesmo tempo, porém com carbeto do tipo C, apresentou maior valor de dureza.

Na figura 36 são apresentadas as morfologias das superfícies das amostras moídas pela rota 3, com o carbeto C, na parte a e com o carbeto U na parte b. Na figura 37 são apresentadas as morfologias das amostras sinterizados por 60 minutos, seguindo a mesma rota de moagem da figura anterior.



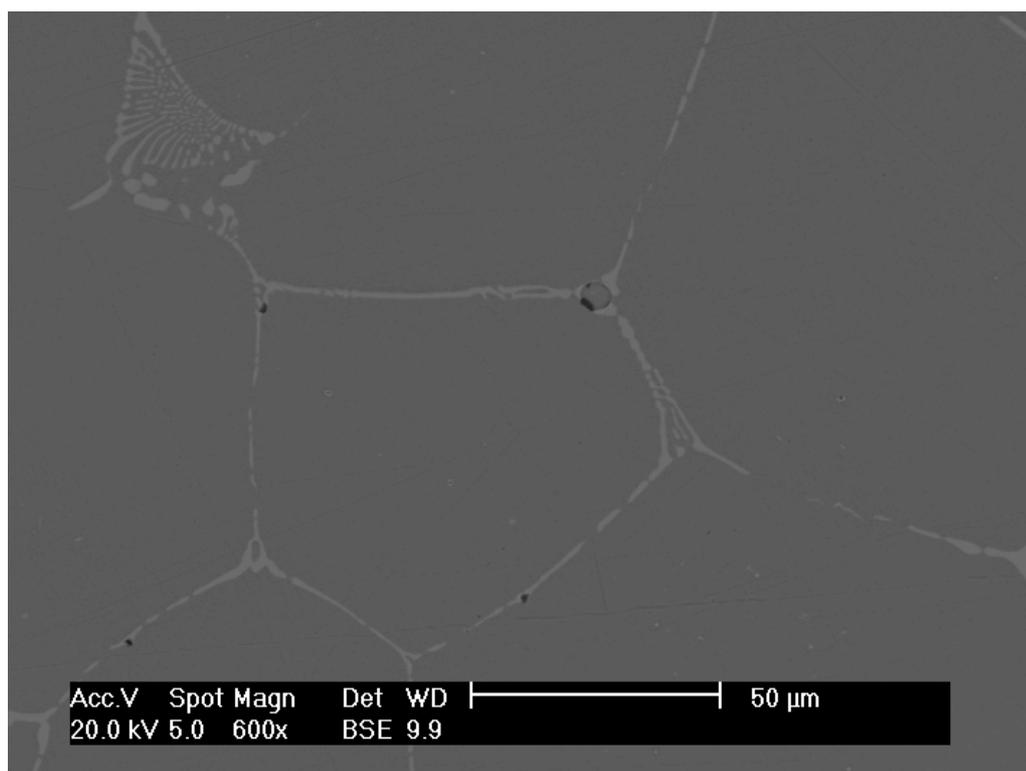
(a)



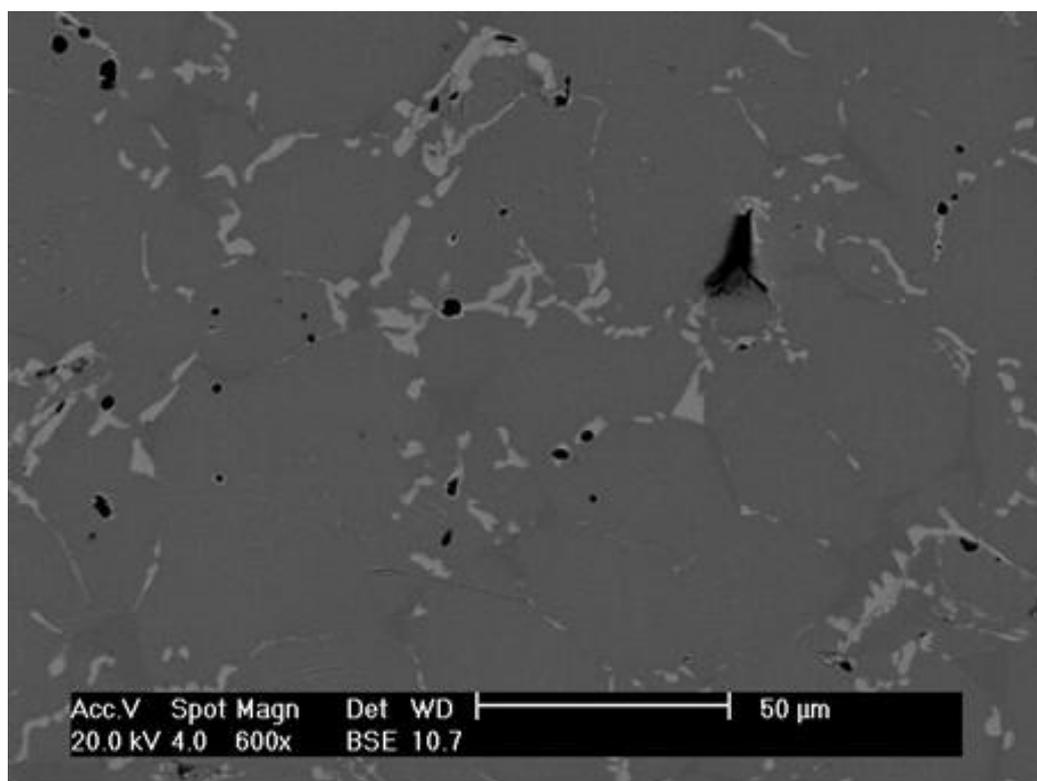
(b)

Figura 34 – Morfologia das amostras sinterizadas por 30 minutos. Aumento de 600x.

(a) R2C e (b) R2U



(a)



(b)

Figura 35. Morfologia das amostras sinterizadas por 60 minutos. Aumento de 600x.

(a) R2C e (b) R2U

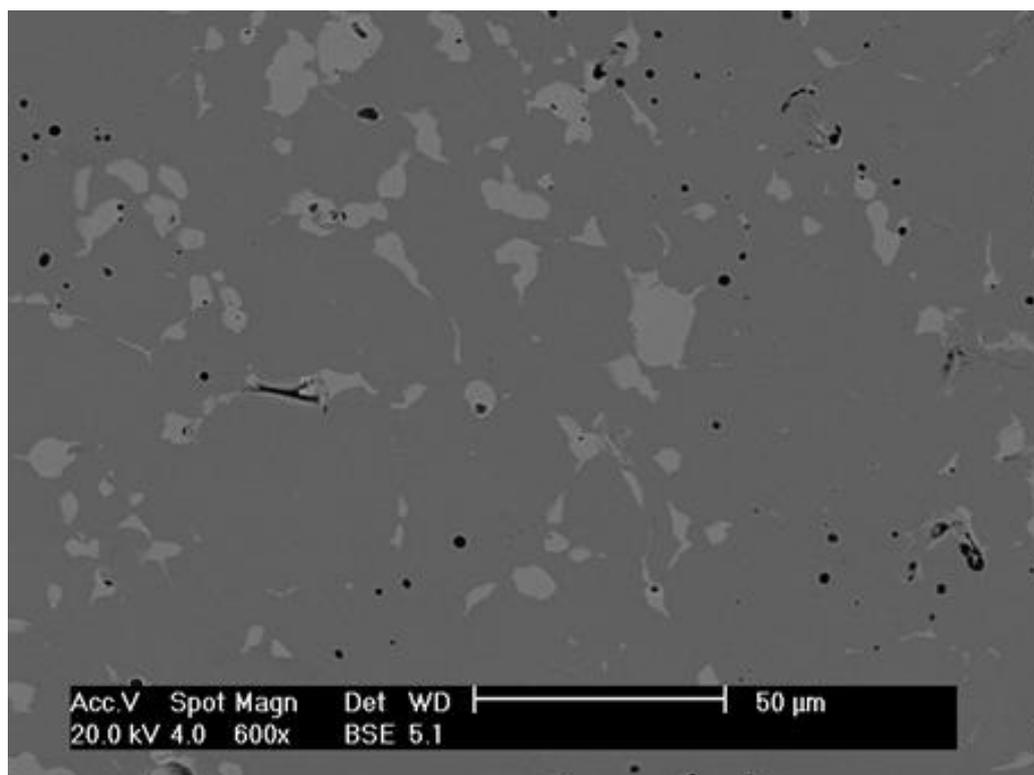
Na figura 36 a é apresentada a morfologia correspondente a amostra R3C (moído pela rota 3 com carbeto C), sinterizada por 30 minutos. Esta é diferente da figura 34 a contendo o mesmo tipo de carbeto e sinterizada pelo mesmo tempo (R2C30), mas com tempo de moagem diferente (24 H / 48 H). O maior tempo de moagem afetou a distribuição dos carbetos, que não guardaram mais a uniformidade de distribuição sobre os contornos dos grãos de aço inox, passando a se aglomerar e apresentar distribuição semelhante ao do carbeto U, com menor tempo de moagem. Sua densidade é maior (95,9% / 95,4%) e também a sua dureza (123,0 HV / 120,3 HV) que os valores apresentados pela amostra moída em tempo menor

Na figura 36 b é apresentada a morfologia da superfície da amostra R3U (moída pela rota 3, com carbeto U), sinterizada por 30 minutos. O valor de sua densidade é superior (95,0% / 94,6%) a da amostra R2U sinterizada também por 30 minutos, porém a sua dureza é menor (131 HV / 133 HV). O maior tempo de moagem influenciou levemente a sinterização, aumentando o valor da densidade, mas em contrapartida diminuiu o valor da dureza.

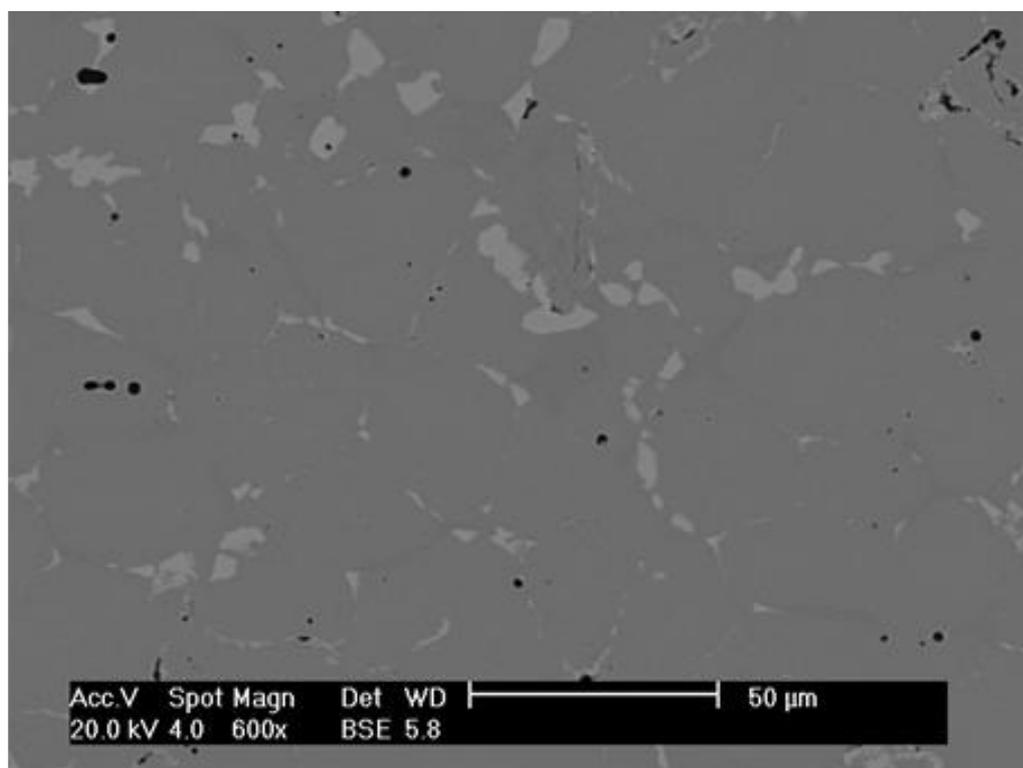
Na figura 37 a é apresentada a morfologia da superfície da amostra R3C (moída pela rota 3, com carbeto C), sinterizada por 60 minutos. Semelhante a figura 36 a, o maior tempo de moagem, distribuiu os carbetos por toda a matriz. Como consequência o valor da densidade diminuiu com o tempo de sinterização. No entanto, o valor da dureza aumentou, passando de 123 HV (R3C30) para 127 HV (R3C60). Apresenta pequenos poros, próximos às regiões claras, consequência do maior tempo de sinterização, quando os poros migraram para a superfície dos grãos.

Na figura 37 b é apresentada a morfologia da superfície da amostra R3U (moída pela rota 3, com carbeto U), sinterizada por 60 minutos. O maior tempo de sinterização, comparativamente com a amostra R3U 30, diminuiu a densidade (95,0% / 94,7%), mas elevou ligeiramente o valor da dureza (131HV / 134 HV). Também apresenta poros localizados nos contornos dos grãos, junto às regiões mais claras.

Na figura 38 é apresentada a evolução da morfologia dos sinterizados, relacionando-os com os respectivos valores de dureza.



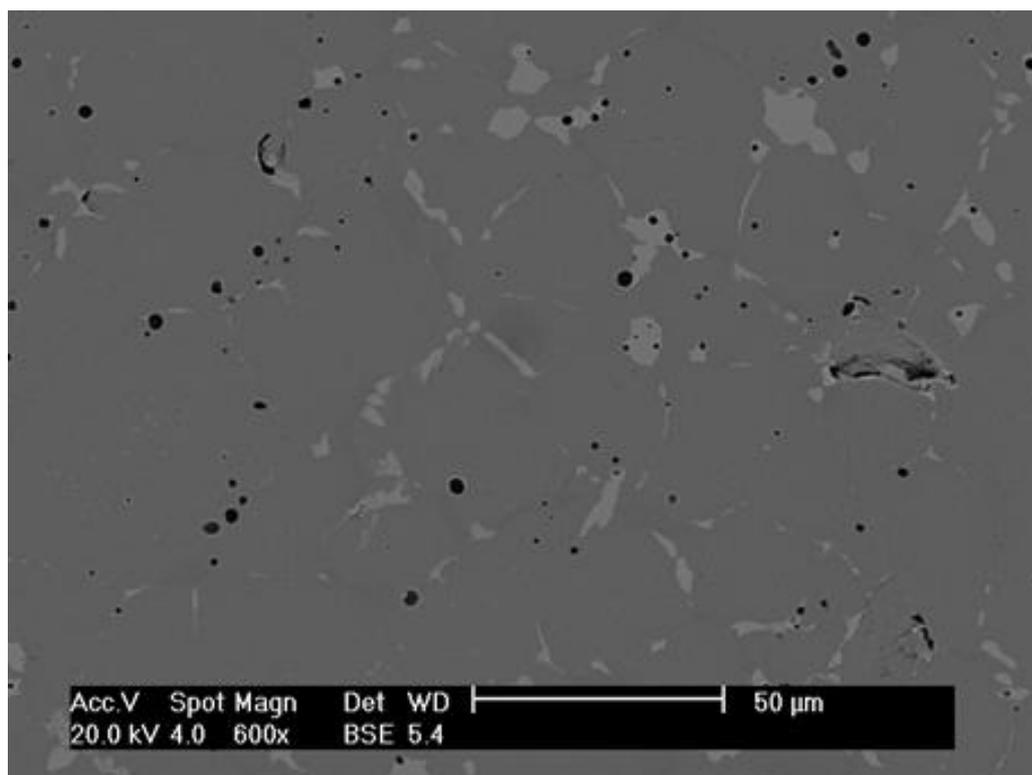
(a)



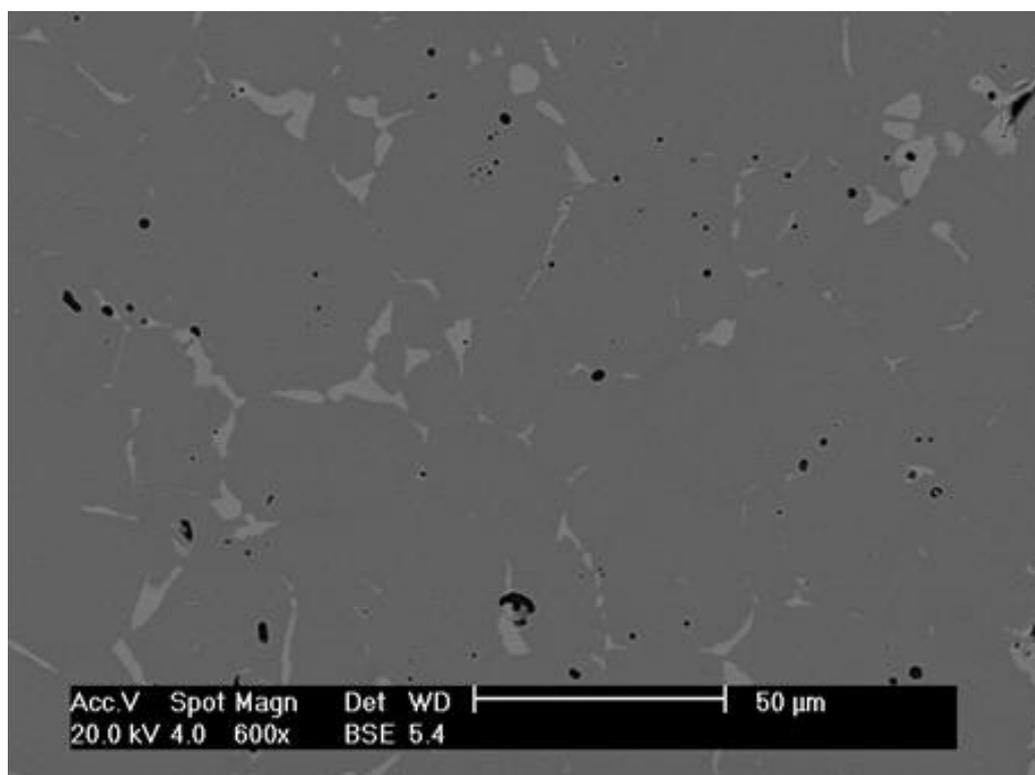
(b)

Figura 36. Morfologia das amostras sinterizadas por 30 minutos. Aumento de 600x.

(a) R3C e (b) R3U



(a)



(b)

Figura 37. Morfologia das amostras sinterizadas por 60 minutos. Aumento de 600x.

(a) R3C e (b) R3U

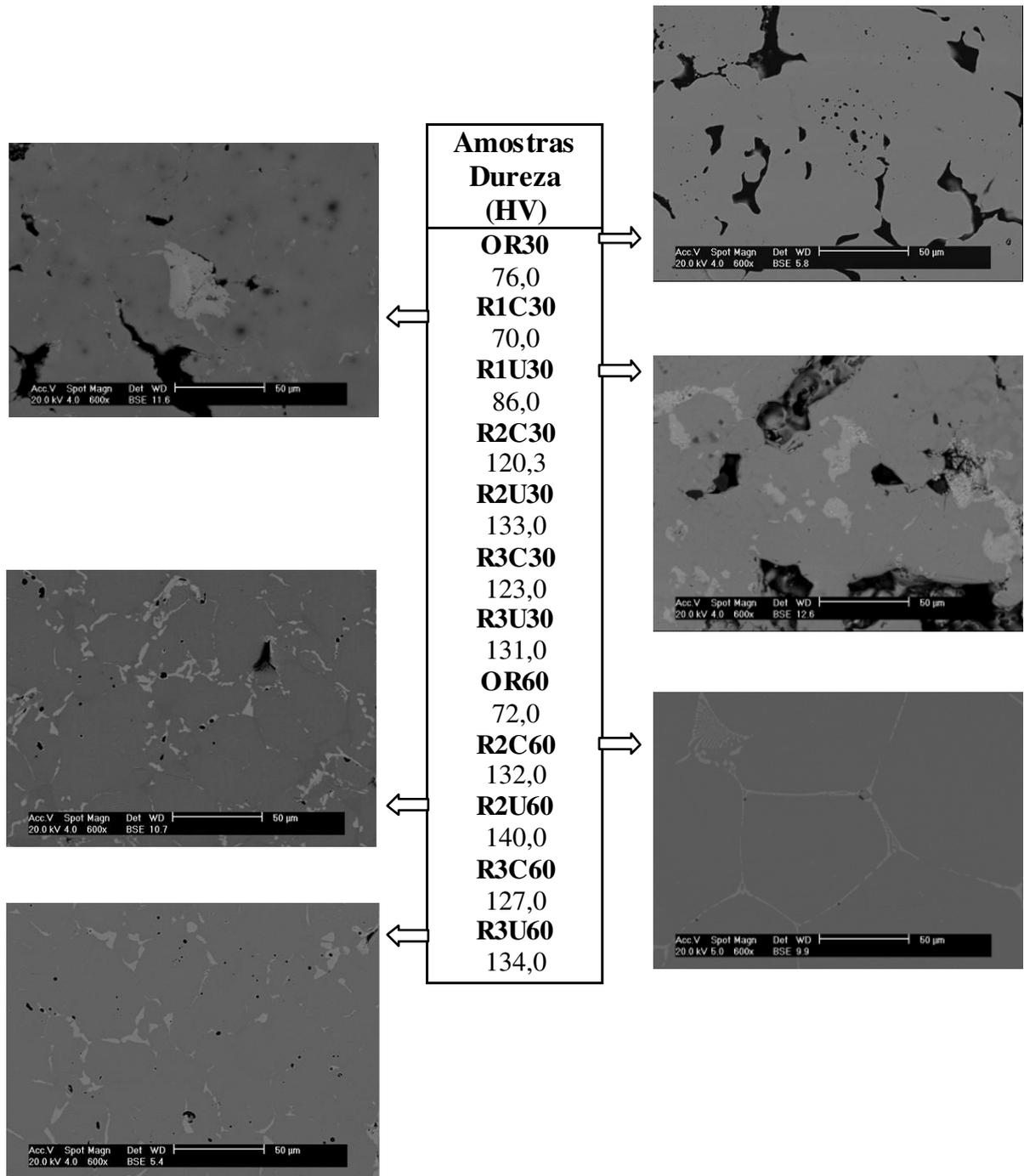


Figura 38. Dureza com as morfologias correspondentes

5.6. Densidade e Dureza

A tabela 7 relaciona os valores de densidades e dureza para cada amostra.

Tabela 7. Densidade e Dureza

Amostra	Tempos Sinter. (min)	Densidade Sinterizada (g/cm ³)	Desvio (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)	Dureza (10kgf)	Desvio (10kgf)
OR	30	6,92	± 0,04	87,0	76,0	± 3,90
R1C	30	6,76	± 0,03	85,0	70,0	± 10,0
R1U	30	7,17	± 0,05	90,0	86,0	± 11,0
R2C	30	7,60	± 0,03	95,4	120,3	± 11,0
R2U	30	7,53	± 0,05	94,6	133,0	± 8,3
R3C	30	7,64	± 0,04	95,9	123,0	± 11,0
R3U	30	7,57	± 0,06	95,0	131,0	± 14,0
OR	60	7,23	± 0,02	91,0	72,0	± 3,5
R2C	60	7,54	± 0,03	94,6	132,0	± 10,0
R2U	60	7,57	± 0,05	95,0	140,0	± 8,2
R3C	60	7,61	± 0,04	95,5	127,0	± 12,0
R3U	60	7,55	± 0,03	94,7	134,0	± 8,0

As amostras de referência, puras de aço inox, sinterizados por 30 e 60 minutos (OR30 e OR60) apresentaram valores de densidade de 87% e 91% e valores de dureza de 76 HV e 72,0 HV.

Para os sinterizados contendo NbC, o menor valor de densidade relativa, (85%) corresponde a amostra R1C que apresenta também o menor valor de dureza (70,0 HV), abaixo dos valores de referência. Embora contendo NbC o processo de moagem não foi eficiente na sua distribuição e os carbeto não tiveram atuação sobre a densificação e o endurecimento da amostra. O maior valor de densidade relativa (95,9%) corresponde a amostra R3C30, (moídos pela rota 3, com carbeto C e sinterizada por 30 minutos), e o maior valor de dureza (140 HV) corresponde a amostra R2U60 (moídos pela rota 2, com carbeto U e sinterizada por 60 minutos).

Capítulo 6

Conclusão

6. Conclusão

Nas amostras contendo somente partículas de aço inoxidável 316L ocorre o mecanismo de sinterização modelado e descrito na literatura. Devido às forças de compactação e com o aumento da temperatura, inicia-se a formação do pescoço entre duas partículas em contato, pela difusão, constituindo uma partícula única e maior. Internamente a estas partículas, o crescimento do grão é um fenômeno dominante na evolução microestrutural. A força motriz para este crescimento é o decréscimo na energia superficial. Após a absorção de uma partícula pela outra, a força motriz não é mais suficiente para fechar os poros que se mantêm no formato irregular, delimitados pelos contornos das partículas. .

O carbeto de nióbio - NbC com cristalitos de tamanho nanométrico, fortemente aglomerados, constituindo partículas menores que as partículas de aço inox 316, foram dispersas pela moagem, permanecendo na compactação, entre as partículas que constituem a matriz metálica.

Os resultados mostram significativa diferença na dispersão das partículas de carbetos em função da rota adotada, sendo que a melhor dispersão aumenta o efeito do refino na microestrutura e permite a obtenção de maiores valores de densidades e de dureza. Os procedimentos de moagem dos pós de NbC, conjuntamente com o aço inoxidável maleável, levaram a quebra das partículas maiores e dos aglomerados dos carbetos, em tamanhos suficientes, e a sua dispersão uniforme sobre as partículas na matriz metálica. Um maior tempo de moagem resultou em morfologia semelhante após a sinterização, mesmo com carbetos de morfologias diferentes, ou seja, o carbeto aglomerado necessita de menos tempo de moagem, para uma distribuição mais homogênea na matriz.

Durante a sinterização, as partículas de NbC, localizadas entre as partículas de aço inox 316L, impediram a formação do pescoço e a absorção de uma partícula pela outra, controlando o seu crescimento. A densificação durante a sinterização sólida é promovida pela difusão pelo contorno e a difusão por lacuna que requer grande energia de ativação. Assim, este controle do processo difusional, com a presença de partículas nanométricos, fez com que a energia fosse desviada para o preenchimento dos poros. As partículas nanométricas e dispersas de NbC contribuíram para a atração, arredondamento e diminuição do tamanho dos poros. Observou-se o posicionamento destes poros junto aos carbetos nos contornos dos grãos. Com isto, os valores das densidades dos sinterizados nas mesmas condições de temperatura, tempo e atmosfera, aumentaram de 87,0% para até 95,9% com a adição de 3%

de NbC. As partículas de NbC aumentaram a densidade de todas as outras amostras para valores muito próximos deste valor, mesmo com diferentes tipos e morfologias de NbC.

As partículas de NbC permaneceram segregadas sobre os contornos do grãos da matriz metálica. A morfologia apresenta duas fases distintas: grãos de aço, de coloração mais escura, circundados por uma fase mais clara de carbeto, ou seja, as partículas nanométricos e dispersas de antes da sinterização, segregaram-se nos contornos dos grãos. A desordem atômica na região do contorno de grão resulta em descontinuidade de planos de escorregamento de um grão para outro. Além dos grãos adjacentes possuírem orientações cristalográficas diferentes, seus contornos estão segregados de um átomo estranho à rede.

Todos estes fatores: densificação, poros arredondados e menores, controle do crescimento do grão e esta segregação dos carbeto nanoparticulados nos contornos de grãos provocaram um grande aumento no valor da dureza, que passou de 76 HV, no sinterizado puro de aço inoxidável, para até 140 HV no composto contendo carbeto. Para esta propriedade, diferente da densidade, o tempo de sinterização influenciou no aumento da dureza, assim como o carbeto U apresentou maiores valores de dureza que o carbeto C, nas mesmas condições de rota de moagem e tempo de sinterização.

Os valores de densidade e dureza obtidos das amostras contendo NbC comprovam a superioridade das propriedades do novo composto obtido pela sinterização de aço inoxidável 316 L atomizado à água, contendo reforço de partículas nanométricos e segregadas de NbC. A caracterização do material de partida, a análise e compatibilidade da rota adotada foram fundamentais para a obtenção destes resultados. O NbC na forma empregada mostrou seu potencial atuando significativamente na densificação e no aumento da dureza do material resultante. Por sua vez, o NbC produzido na UFRN, com tamanhos de cristalitos menores, e com menos aporte de energia, apresentou comportamento superior ao disponível comercialmente.

Sugestões para Futuros Trabalhos

O trabalho experimental desenvolvido e principalmente, os resultados obtidos indicam o potencial da extensão deste tema para futuras pesquisas, envolvendo a abordagem de outros parâmetros e a modelagem matemática da dispersão de uma fase nanométrico mais dura em uma matriz metálica, na sinterização sólida.

Dentre estes estudos, sugere-se:

- Analisar o comportamento do NbC em outras matrizes metálicas, bem como o efeito da variação do seu percentual de adição na sinterização;
- Comparar o comportamento de outros materiais de reforço como o TaC e WC no processo de sinterização;
- Desenvolver mecanismos físico-químicos de quebra e dispersão de aglomerados de nano particulados, assim como a dopagem química do carbetto na matriz metálica;
- Analisar o comportamento do sinterizado quanto a sua resistência à corrosão;
- Confirmar a correlação entre os valores de dureza e de resistência ao desgaste;
- Analisar o potencial do plasma na sinterização;
- Avaliar a influência da porcentagem de NbC na matriz metálica, e a sua sinterização em diferentes temperaturas.

Referências

ABENOJAR, J., VELASCO, F., BAS, J. A., TORRALBA, J.; Atmosphere influence on sintered 316L austenitic stainless steel matrix composites reinforced with intermetallic and carbide particles, *Key Engineering Materials*, v. 230-232, 102-105, (2001).

ABENOJAR, J., VELASCO, F., BAUTISTA, A., CAMPOS, M., BAS, J. A., TORRALBA, J. M.; Atmosphere influence in sintering process of stainless steels matrix composites reinforced with hard particles, *Composites Science and Technology*, v. 63, 69-79, (2003).

ABENOJAR, J., VELASCO, F., TORRALBA, J. M., BAS, J. A., CATERO, J. A. MARCÈ, R.; Reinforcing 316L stainless steel with intermetallic and carbide particles, *Materials Science & Engineering A*, v. 335, 1-5, (2002).

ACESITA S.A. Disponível em: <http://acesita.com.br>. Acesso em: 27 de janeiro de 2007.

AHN, J. -H., BERGHEZAN, A.; Scanning electron microscopy of liquid metal infiltrations capillaries, *Materials Science and Technology*, v. 7, 643-648, (1991).

AHN, J. -H., TERAOKA, N., BERGHEZAN, A.; Experimental observations on wetting and infiltration fronts in metals, *Scripta Metallurgica*, v. 22, 793-796, (1988).

ANDERSEN, I., GRONG, O.; Analytical modeling of grain growth in metals and alloys in the presence of growing and dissolving precipitates - I. Normal grain growth, *Acta metall. mater.* v. 43, 7, 2673-2688, (1995).

ASHBY, M. F.; Drivers for material development in the 21st century, *Progress in Materials Science*, v. 46, 191-199, (2001).

ASM HANDBOOK; *Powders metal technologies and applications*, USA: ASM International-The Materials Society. V. 7, (1998).

BALAJI, S., UPADHYAYA, A.; Electrochemical behavior of sintered YAG dispersed 316L stainless steel composites. *Materials Chemistry Physics*, v. 101, 310-316, (2007).

BATES, J. S., FAULKNER, R. G.; Phase stability in austenitic stainless steel weld deposits, *Materials Science and Technology*, v. 4, 2, 173-177, (1988).

BENJAMIN, J. S., BONFORD, M. J.; Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying, *Metallurgical Transactions*, v. 8A, 1301-1305, (1977).

BENJAMIN, J. S., SCHELLENG, R. D.; Dispersion strengthened aluminum-4 Pct magnesium alloy made by mechanical alloying, *Metallurgical Transactions*, v. 12A, 1827-1832, (1981).

BENJAMIN, J. S., VOLIN, T. E.; The mechanism of mechanical alloying, *Metallurgical Transactions*, v. 5, 1929-1934, (1974).

BENJAMIN, J. S.; Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metallurgical Transactions*, v. 1, 2943-2951, (1970).

BENJAMIN, J. S.; Mechanical alloying, *Scientific American*, v. 234, n.5, 40-48 (1976).

BOLLINA, R.; *In Situ Evaluation of supersolidus liquid phase sintering phenomena of stainless steel 316L: Densification and distortion*, (2005). 171f. These (Doctor of Philosophy), The Pennsylvania State University - The Graduate School.

BOLTON, J. D., GANT, A. J.; Fracture in ceramic-reinforced metal matrix composites based on high-speed steel, *Journal of Materials Science*, v. 33, 939-953, (1998).

BRAGINSKY, M., TIKARE, V., OLEVSKY, E.; Numerical simulation of solid state sintering, *International Journal of Solids and Structures*, v. 42, 621-636, (2005).

CAHN, R. W., HAANSEN, P., KRAMER, E. J.; *Materials science and technology*, New York: VCH Publishers, Inc., 13, Structure and Properties of Composites, (1993).

CAHN, R. W., HAANSEN, P., KRAMER, E. J.; *Materials science and technology*, New York: VCH Publishers, Inc., 11, Structure and Properties of Ceramics, (1994).

CALLISTER Jr., W. D.; *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*, traduzido por S. M. S. Soares, Revisado por P. E. V. de Miranda; 5ª Edição, Rio de Janeiro: LTC Editora, (2002). Traduzido de *Materials science and engineering: An introduction*.

CAMPOS, M., BAUTISTA, A., CÁCERES, D., ABENOJAR, J., TORRALBA, J. M.; Study of the interfaces between austenite and ferrite grains in P/M duplex stainless steels, *Journal of the European Ceramic Society*, v.23, 2813-2819, (2003).

CARDELLINI, F., MAZZONE, G., MONTONE, A., ANTISARI, M. V.; Solid state reactions between Ni and Al powders induced by plastic deformation, *Pergamon*, v.42, n. 7, 2445-2451, (1994).

CHEN, X. H., LU, J., LU, L., LU, K.; Tensile properties of a nanocrystalline 316L austenitic stainless steel, *Scripta Materialia*, v. 52, 1039-1044, (2005).

CHIDAMBARAM, P. R., EDWARDS, G. R., OLSON, D. L.; A Thermodynamic criterion to predict wettability at metal-alumina interfaces, *Metallurgical Transactions B*, v.23 B, 215-222 (1992).

COCKS, A. C. F.; Constitutive modeling of powder compaction and sintering, *Progress in Materials Science*, v.46, 201-229, (2001).

COOVATTANACHAI, O., TOSANGTHUM, N., MORAKOTJINDA, M., YOTKAEW, T., DARAPHAN, A., KRATAINTONG, R., VETAYANUGUL, B., TONGSRI, R.; Performance improvement of PM 316L by addition of liquid phase forming powder, *Materials Science and Engineering*, 440-445, (2007).

COSTA, F. A.; *Síntese e sinterização de pós Compósitos do sistema W-Cu*, (2004). 185f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Aplicações), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.

DA SILVA, A. G. P., DE SOUZA, C. P., GOMES, U. U., MEDEIROS, F. F. P., CIARAVINO, C., ROUBIN, M.; A low temperature synthesized NbC as grain growth inhibitor for WC-Co composite, *Materials Science and Engineering*, v A 293, 242-246, (2000).

DA SILVA, V. L. S. T., SCHMAL, M., OYAMA, S. T.; Niobium carbide synthesis from niobium oxide: Study of the synthesis conditions, kinetics, and solid-state transformation mechanism, *Journal of Solis State Chemistry*, v.123, 168-182, (1996).

DATA, P., UPADHYAYA, G. S.; Sintered duplex stainless steels from premixes of 316L and 434L powders. *Materials Chemistry and Physics*, v. 67, 234-242, (2001).

DAVER, E. M., TROMBINO, C. J.; State of the PM Industry in North América. *PowderMet*, (2006).

DE MACEDO, H. R., DA SILVA, A. G. P., DE MELO, D. M. A.; The spreading of cobalt, nickel and iron on tungsten carbide and the first stage of hard metal sintering, *Materials Letters*, v.57, 3924-3932, (2003).

DURAND, J. M., VARDAVOULIAS, M., JEANDIN, M.; Role of reinforcing ceramic particles in the wear behavior of polymer-based model composite, *Wear*, v.181-183, 833-839, (1995).

ECKERT, J.; Niobium compounds and alloys, *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials*, v.12, 335-340, (1994).

ECKERT, J.; Relationships governing the grains size of nanocrystalline metals and alloys, *NanoStructured Materials*, v.6, 413-416, (1995).

FECHT, H. -J., HELLSTERN, E., FU, Z., JOHNSON, W. L.; Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling, *Metallurgical Transactions A*, v.21A, 2333- 2337 (1990).

FECHT, H. -J.; Nanostructure formation by mechanical attrition, *NanoStructured Materials*, v.6, 33-42, (1995).

FONTES, F. A. O., GOMES, K. K. P., OLIVEIRA, S. A., SOUZA, C. P., SOUSA, J. F.; Niobium carbide synthesis by solid-gas reaction using a rotating cylinder reactor, *Braz. J. Chem. Eng.*, 21, 3, (2004).

FONTES, F. A. O.; *Protótipo de reator de cilindro rotativo para obtenção de NbC: cinética e desempenho da redução e carbonetação*. 178f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, (2003).

FONTES, F. D. A., DE SOUZA, J. F., DE SOUZA, C. P., GOMES, U. U.; Synthesis and Kinetics of the niobium carbide obtained from niobium oxide by gas-solid reaction under H₂/CH₄ atmosphere in rotary cylinder reactor. In: 16th International Congress of Chemical and Process Engineering, 5793-5797, (2004).

FROES, F. H., SURYANARAYANA, C., RUSSELL, K., LI, C. G.; Synthesis of intermetallics by mechanical alloying, *Materials Science & Engineering*, v.192/193, 612-623, (1995).

FU, G., LOH, N. H., TOR, S. B., TAY, B. Y., MURAKOSHI, Y., MAEDA, R.; Injection molding, debinding and sintering of 316L stainless steel microstructures, *Appl. Phys.* v.A81, 495-500, (2005).

FUJITA, N., BHADESHIA, H. K. D. H., KIKUCHI, M.; Precipitation sequence in niobium-alloyed ferritic stainless steel, *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.*, v.12, 273-284, (2004).

FURUKAVA, M., GOMES, U. U., SOARES, S. R., SOUZA, C. P.; Effects of the addition of the Niobium Carbide in the behavior of the sintering and mechanical properties of the stainless steel 316L III Encontro SBPMat – Brazilian mrs meeting, Foz do Iguçu, (2004).

FURUKAVA, M., OLIVEIRA Jr., M. D., GOMES, U. U., SOUZA, C. P. ALVES Jr, C., AMBROSIO FILHO, F.; Effects of niobium carbide on the reinforcement of the properties of sintered stainless steel. PM2004, Vienna, (2004).

FURUKAVA, M., SOUZA, C. P., OLIVEIRA Jr., M. D., SOARES, S. R., CARVELHO, R. H. R, GOMES, U. U.; Synthesis and characterization of Ta(1-x)Nb(x)C from tantalum-niobium ammonium tartarate precursor at low temperature: application on reinforcement of proprieties of sintered stainless steel., Scotland, (2005).

GACHON, J. C.; Advanced materials for high temperature applications. New Ways of Elaboration, *Pure & Appl. Chem.*, v.66, n.9, 1823-1930, (1994).

GERMAN, R. M.; Powder metallurgy of iron and steel, John Wiley. New York, (1998).

GERMAN, R. M.; *Powder metallurgy science*, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, (1984).

GILL, S. P. A., CORNFORTH, M. G., COCKS, A. C. F.; Modeling microstructure evolution in engineering materials, *International Journal of Plasticity*, v.17, 669-690, (2001).

GLEITER, H.; Nanostructured Materials: Basic concepts and microstructure, *Acta Mater*, v.48, 1-29, (2000).

GLEITER, H.; Nanostructured materials: state of the art and perspectives. *NanoStructured Materials*, 6, 3-14, (1995).

GOMES, U. U., FURUKAVA, M., SOARES, S. R. S., ALVES, L. A. O., SOUZA, C. P.; Carbide distribution effect on sintering and mechanical properties of stainless steel 316L, poster, MATERIAIS 2007 Conference, Portugal, (2007)

GOMES, U. U., SOARES, S. R., OLIVEIRA Jr. M. D., FURUKAVA, M., SOUZA, C. P., ALVES C., SANTIAGO, B. H.; Estudo comparativo do efeito das condições de sinterização na microestrutura de amostras de aço AISI 316L. Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, (2004).

GOMES, U. U.; Tecnologia dos Pós – Fundamentos e Aplicações. Natal. UFRN Editora Universitária. (1995).

GONÇALVES, E. A., SICILIANO, F. Jr., AMBROSIO FILHO, F., ALMEIDA FILHO, D. A., ARAÚJO, V. S., NEVES, M. D. M.; Sintering of high speed steels containing niobium. *Advances in Powder Metallurgy*, v 3, 397-410, (1992).

GORDO, E., RUBIO, A., VELASCO, J., TARRALBA, J. M.; Microstructural development of high speed steels metal matrix composites, *Journal of Materials Science Letters*, v.19, 2011-2014, (2000).

GORDO, E., VELASCO, F., ANTÓN, N., TORRALBA, J. M.; Wear mechanisms in high speed reinforced with (NbC)_p and (TaC)_p MMCs, *Wear*, v.239, 251-259, (2000).

GOTOH, K., MASUDA, H., HIGASHITANI, K.; *Powder Technology Handbook*, Second Edition, New York: Marcel Dekker, Inc., (1997).

GROZA, J. R., DOWDING, R. J.; Nanoparticulate materials densification, *NanoStructured Materials*, v.7, 749-768, (1996).

GROZA, J. R.; Nanosintering, *NanoStructured Materials*, v.12, 987-992, (1999).

GUILLOT, M., CHTOUROU, H., PARENT, S.; Local density measurements in green and sintered 316L stainless steel powder compacts. *Advanced in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, v. 3, 31-47, (1995).

HASLAM, A. J., PHILLPOT, S. R., WOLF, D., MOLDOVAM, D., GLEITER, H.; Mechanisms of grain growth in nanocrystalline fcc metals by molecular-dynamics simulation, *Materials Science and Engineering*, v.A318, 293-312, (2001).

HIGASHI, K., NIEH, T. G., WADSWORTH.; Effect of temperature on the mechanical properties of mechanically-alloyed materials at high strain rates, *Acta Metall Mater.* V.49, 9, 3275-3282, (1995).

HUANG, B. L., LAVERNIA, E. J.; Materials synthesis by mechanical alloying, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, v.3, 1, 1-10, (1995).

HUPPMANN, W. J., RIEGGER, H.; Modeling of rearrangement processes in liquid phase sintering, *Acta Metallurgica*, v.23, 965-971, (1975).

JAIN, J., KAR, A. M., UPADHYAYA, A.; Effect of YAG addition on sintering of P/M 316L and 434L stainless steels, *Materials Letters*, v.58 2037-2040,(2004).

JI, C. H., LOH, N. H., KHOR, K. A., TOR, S. B.; Sintering study of 316L stainless steel metal injection molding parts using Taguchi method: final density, *Materials Science and Engineering*, v.A 311, 74-82, (2001).

JILLAVENKATESA, A., DAPKUNAS, S. J., LUM, L. S. H.; *Particle size characterization*, Washington: National Institute of Standards and Technology (NIST), (2001).

JOHNSSON, M.; Synthesis and characterization of NbC whiskers, *Journal of Materials Science Letters*, v.19, 1571-1574, (2000).

KAZIOR, J., NYKIEL, M., PIECZONKA, T., PUSCAS, T. M., MOLINARI, A.; Activated sintering of P/M duplex stainless steel powders, *Journal of Materials Processing Technology*, v.157-158, 712-717, (2004).

KEHL, G. L.; *The Principles of metallographic laboratory practice*, Third Edition. USA: McGraw-Hill Book Company, (1949).

KENDALL, K.; Significance of interparticle forces to powder behavior, Rotterdam: Powder & Grains, Thornton ed., (1993).

KIM, H. S., BUGLI, G., -MARIADASSOU, G. D.; Preparation and characterization of niobium carbide and carbonitride, *Journal of Solid State Chemistry*, v.142, 100-107, (1999).

KIM, K. T., LEON, Y. C.; Densification behavior of 316L stainless steel powder under high temperature, *Materials Science & Engineering A*, v.245, 64-71, (1998).

KOCH, C. C.; WHITTENBERGER, J. D.; Mechanical milling/alloying of intermetallics, *Intermetallics*, 4. 339-355, (1996).

KOCH, C. C.; Amorphization of single composition powders by mechanical milling, *Scripta Materialia*, v.34, 1, 21-27, (1996).

KOCH, C. C.; Intermetallic matrix composite prepared by mechanical alloying - a review, *Materials Science and Engineering*, v. A244, 39-48, (1998).

KOCH, C. C.; Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: Problems and opportunities, *NanoStructured Materials*, v.9, 13-22, (1997).

KOSESKI, R. P., SURI, P., EARHARDT, N. B., GERMAN, R. M., KWON, Y. -S.; Microstructural evolution of injection molded gas-and water-atomized 316L stainless steel powder during sintering, *Materials Science and Engineering*, v.A 390, 171-177, (2005).

LAL, A., IACOCCA, R. G., GERMAN, R. M.; Microstructural evolution during the supersolidus liquid phase sintering of nickel-based prealloyed powder mixtures, *Journal of Materials Science*, v.35, 4507-4518, (2000).

LAL, S., UPADHYAYA, G. S.; Effect of ternary additions on the sintered properties of 316L stainless steel and its yttria containing composites, *Proc 1988 Int Powder Metall Conf*, 581-594, (1988).

LAL, S., UPADHYAYA, G. S.; Effect of Y//2O//3 addition and sintering period on the properties on PM 316L austenitic stainless steel, *Journal of Materials Science Letters*, v. 6, 761-764, (1987).

LAY, L. A.; Metallographic Procedures for advanced ceramic, *Microscopy & Metallography*, 543-547, (1991).

LI, J. -B., XU, G. -Y., SUN, E. Y., HUANG, Y., BECHER, P. F.; Synthesis and morphology of niobium monocarbide whiskers. *Journal of the American Ceramic Society*, v.81, 6, 1689-1691, (1998).

LIMA, W. M., VELASCO, F. J., ABENOJAR, J., TORRALBA, J. M.; Numerical approach for estimating the elastic modulus in MMCs as a function of sintering temperature. *Journal of Materials Processing Technology*, 698-702, (2003).

LINDSTEDT, U., KARLSSON, B.; Microstructure and mechanical behaviour of single pressed and vacuum sintered gas-and water-atomized 316L stainless steel powder, *Doktorsavhandlingar vid Chalmers Tekniska Hogskola*, n 1375, 1-25, (1998).

LIU, J., LAL, A., GERMAN, R. M.; Densification and shape retention in supersolidus liquid phase sintering, *Acta Mater*, v.47, 18, 4615-4626, (1999).

LIU, L., LOH, N.H., TAY, B. Y., TOR, S.B., MURAKOSHI, Y., MAEDA, R.; Mixing and characterization of 316L stainless steel feedstock for micro powder injection molding, *Materials Characterization*, v.54, 230-238, (2005).

LIU, Z. Y., LOH, N. H., KHOR, K. A., TOR, S. B.; Microstructure evolution during sintering of injection molded M2 high speed steel, *Materials Science and Engineering*, v. A293, 46-55, (2000).

LIU, Z. Y., LOH, N. H., KHOR, K. A., TOR, S. B.; Sintering activation energy of powder injection molded 316L stainless steel, *Scripta Materialia*, v.44, 1131-1137, (2001).

LIU, Z. Y., LOH, N. H., KHOR, K. A., TOR, S. B.; Sintering activation energy of powder injection molded 316L stainless steel. *Scripta Mater*, v. 44, 1131-1137, (2001).

LIU, Z. Y., LOH, N. H., KHOR, K. A., TOR, S. B.; Sintering of injection molded M2 high-speed steel, *Materials Letters*, v.45, 32-38, (2000).

LIU, Z. Y., LOH, N. H., TOR, S. B., MURAKOSHI, Y., MAEDA, R., KHOR, K. A., SHIMIDZU, T.; Injection molding of 316L stainless steel microstructures, *Microsystem Technologies*, v.9, 507-510, (2003).

LIU, Z. Y., LOH, N. H., TOR, S. B., MURAKOSHI, Y., MAEDA, R., KHOR, K. A., SHIMIDZU, T.; Injection molding of 316L stainless steel microstructures. *Microsystem Technologies*, 507-510, (2003).

LU, P., GERMAN, R. M.; Multiple grain growth events in liquid phase sintering, *Journal of Materials Science*, v.36, 3385-3394, (2001).

MATTEAZZI, P., CAËR, G. L., MOCELLIN, A.; Synthesis of nanostructured materials by mechanical alloying, *Ceramics International*, v.23, 39-44, (1997).

MATULA, M., HYSPECKA, L., SVOBODA, M., VODAREK, V., DAGBERT, C., GALLAND, J., STONAWSKA, Z., TUMA, L.; Intergranular corrosion of AISI 316L steel, *Materials Characterization*, v.46, 203-210, (2001).

MAXIMENKO, A. L., OLEVSKY, E. A.; Effective diffusion coefficients in solid-state sintering, *Acta Materialia*, v.52, 2953-2963, (2004).

McCORMICK, P. G.; Application of mechanical alloying to chemical refining (Overview), *Materials Transactions*, v.36, n. 2, 161-169, (1995).

MEDEIROS, F. F. P., DA SILVA, A. G. P., DE SOUZA, C. P.; Synthesis of niobium carbide at low temperature and its use in hardmetal, *Powder Technology*, v.126, 155-160, (2002).

MEDEIROS, F. F.P.; *Síntese de carbetos de tungstênio e nióbio a baixa temperatura, através de reações gás-sólido em reator de leito fixo*. 144f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. (2002).

MESQUITA, E. L. A., RUGANI, L. L.; Conformação dos aços inoxidáveis, *ACESITA*, (1997).

MISTLER, R. E., COBLE, R. L.; Grain-boundary diffusion and boundary widths in metals and ceramics, *Journal of Applied Physics*, v.45, 4, 1507-1509, (1974).

MOLINARI, A., KAZIOR, J., STRAFFELINI, G.; Investigation of liquid-phase sintering by image analysis, *Materials Characterization*, v.34, 271-276, (1995).

MOLINARI, A., STRAFFELINI, G., PIECZONKA, T., KAIZOR, J.; *International Journal of Powder Metallurgy*, v. 34, n 2, 21-28, (1998).

MPIF. Disponível em: <http://mpif.org>. Acessos em: 27 de julho de 2006, 27 de janeiro de 2006.

NAKAZAWA, T., KIMURA, H., KIMURA, K., KAGUCHI, H.; Advanced type stainless steel 316FR for fast breeder reactor structures, *Journal of Materials Processing Technology*, v.143-144, 905-909, (2003).

NBR 8094, Material metálico revestido e não revestido – Corrosão por exposição à névoa salina, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro, (1983).

OH, Y. J., HONG, J. H.; Nitrogen effect on precipitation and sensitization in cold-worked type 316L(N) stainless steels, *Journal of Nuclear Materials*, v.278, 242-250, (2000).

OLEVSKY, E. A.; Theory of sintering: from discrete to continuum, *Materials Science and Engineering*, R23, 41-100, (1998).

OLIVEIRA Jr, M. D., GOMES, U. U., FURUKAVA, M., SOUZA Jr, C.; Study of addition effect of Tantalum Carbide on reinforcement of properties of sintered stainless steel, XII Portuguese Materials Society Meeting, III International Materials Symposium, (2005).

OLIVEIRA Jr., M. D., FURUKAVA, M., SOARES, S. R., GOMES, U. U., SOUZA, C. P.; Effect of the addition of refractory carbides (NbC, TaC) on the sintering and mechanical properties of AISI 316L. 16th International Plansee Seminar, (2005).

OLIVEIRA, M. M., BOLTON, J. D.; High-speed steels: increasing wear resistance by adding ceramic particles, *Journal of Materials Processing Technology*, v.92-93, 15-20, (1999).

ON LINE MATERIAL DATA SHEET. Disponível em: <http://matweb.com>. Acesso em: 29 de dezembro de 2005.

ORHAN, N., AKSOY, M., EROGLU, M.; A new model for diffusion bonding and its application to duplex alloys. *Materials Science and Engineering*, A271, 458-468, (1999).

OTTERBERG, R.; Influence of boron additions on the corrosion behavior of some austenitic stainless steels, In: International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Nalt Research Council of Canada, 134-140, (1984).

OTTO G.; Vacuum sintering of stainless steel, *J. Vac. Sci. Technol.*, v.11, 6, (1974).

PADILHA, A. F; AMBROZIO FILHO, F; Técnicas de Análise Microestrutural, SP: Hermus Editora Limitada, (1988).

PAN, J., CH'NG, H. N., COCKS, A. C. F.; Sintering Kinetics of large pores, *Mechanics of Materials*, v.37, 705-721, (2005).

PAN, J., COCKS, A. C. F.; A numerical technique for the analysis of coupled surface and grain-boundary diffusion, *Acta Metall. Mater.*, v.43, 4, 1395-1406, (1995).

PAN, J., LE, H., KUCHERENKO, S., YEOMANS, J. A.; A model for the sintering of spherical particles of different sizes by solid state diffusion, *Acta Mater*, v.46, 13, 4671-4690, (1998).

PANDA, S. S., SINGH, V., UPADHYAYA, A., AGRAWAL, D.; Sintering response of austenitic (316L) and ferritic (434L) stainless steel consolidated in conventional and microwave furnaces, *Scripta Materialia*, v.54, 2179-2183, (2006).

PARHAMI, F., McMEEKING, R. M.; A network model for initial stage sintering, *Mechanics of Materials*, v.27, 111-124, (1998).

PATANKAR, S. N., CHANDRASEKARAN, M., TAN, M. J.; Matrix reinforcement interaction in SiC/316L stainless steel composite, *Journal of Materials Science Letters*, v.19, 613-615, (2000).

PATANKAR, S. N., TAN, M. J.; Role of reinforcement in sintering of SiC/316L stainless steel composite, *Powder Metallurgy*, v.43, 4, 350-352, (2000).

PICKPM Disponível em: <http://pickpm.com>. Acessos em: 20 de setembro de 2006.

PIECZONKA, T., KAZIOR, J., TIZIANI, A., MOLINARI, A.; Dilatometric study of solid state sintering of austenitic stainless steel, *Journal of Materials Processing Technology*, v.64, 327-334, (1997).

PREUSSE, H., BOLTON, J. D.; Use of phosphide phase additions to promote liquid phase sintering in 316L stainless steels. *Powder Metallurgy*, v. 42, 51-62, (1999).

QUEIROGA, S. L.M., SILVA, J. H. E., LIMA, S. J.G., PONTES, L. R. A.; Aço rápido tipo M2 reforçado com NbC, FeNbC e TaC por dispersão de partículas em moinho de alta energia. CBECIMAT, (2005).

RADLINSKI, A. P., CALKA, A., NINHAM, B. W., KACZMAREK, W. A.; Applications of surface active substances in mechanical alloying, *Materials Science and Engineering*, v.A 134, 1346-1349, (1991).

RAWERS, J. C., DOAN, R. C.; Mechanical processing of iron powders in reactive and nonreactive gas atmospheres, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.25A, 381- 388, (1994).

RAWERS, J. C.; Study of mechanical alloyed nanocrystalline iron powder, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, v.3, 1, 69-79, (1995).

REED, J. S.; *Principles of ceramics processing*, Second Edition, New York: John Wiley & Sons, Inc., (1995).

ROEBUCK, B.; Terminology, testing, properties, imaging and models for fine grained hardmetals, *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials*, v.13, 265-279, (1995).

ROSSKAMP, H., OSTGATHE, M., THUEMMLER, F., ENGSTREM, U., VAENNMAN, E.; Sintered steels with inert hard phase produced by mechanical alloying in ball mill. *Powder Metallurgy*, v 39, n 1, 37-43, (1996).

SANDEROW, H. I.; *High Temperature sintering – New perspectives in powder metallurgy*, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, v.9, (1990).

SASIKUMAR, R., KUMAR, M.; The strength of the coupling between macroscopic heat flow and equiaxed grain formation in castings, *Acta. metall. mater.*, v.43, 12, 4387-4392, (1995).

SBROCKEY, N. M., JOHNSON, D. L.; Influence of second phase particles to retard surface smoothing and sintering, *Materials Science Research*, v. 13, 177-186, (1980).

SCHAEFER, D. L., TROMBINO, C. J.; State of the north American P/M Industry, PM²TEC - 2005.

SHI, L., GU, Y., CHEN, L., YANG, Z., MA, J., QIAN, Y.; Synthesis and oxidation behavior of nanocrystalline niobium carbide, *Solid State Ionics*, v.176, 841-843, (2005).

SHU, G. J., HWANG, K. S., PAN, Y. T.; Improvements in sintered density and dimensional stability of powder injection-molded 316L compacts by adjusting the alloying compositions, *Acta Materialia*, v. 54, 1335-1342, (2006).

SIVAKUMAR, S., SUBBANNA, M., SAHAY, S. S., RAMAKRISHNAN, V., KAPUR, P. C., PRADIP, MALGHAN, S. G.; Population balance model for solid state sintering II, Grain growth, *Ceramics International*, v.27, 63-71, (2001).

SOARES, S. R., FURUKAVA, M., OLIVEIRA Jr, M. D., GOMES, U. U., SOUZA, C. P.; Sintering study of 316L stainless steel reinforced with NbC. Fifth International Latin American Conference on Powder Technology. PTECH, Salvador, (2005).

SOUZA, C. P., SOARES, S. R., GOMES, U. U., FURUKAVA, M.,...; Effect of the size and carbides dispersion in the sintering and hardness of samples stainless steel reinforced with NbC and TaC, Powder Metallurgy, World Congress & Exhibition, Korea, (2006).

SPRIGGS, G. E.; A history of fine grained hardmetal, *Int. J. of Refractory & Hard Materials*, v.13, 241-255, (1995).

STEIN, F., PALM, M., SAUTHOFF, G.; Structure and stability of Laves phases, Part I. critical assessment of factors controlling Laves phase stability, *Intermetallics*, v.12, 713-720, (2004).

SUBBANNA, M., KAPUR, P. C., PRADIP, MALGHAN, S. G.; Population balance model for solid state sintering I. pore shrinkage and densification, *Ceramics International*, v.27, 57-62, (2001).

SUPATI, R., LOH, N. H., KHOR, K. A., TOR, S. B.; Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding, *Materials Letters*, v. 46, 109-114, (2000).

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

SUSTARSIC, B., JENKO, M., GODEC, M., KOSEC, L.; Microstructural investigation of NbC-doped vacuum-sintered tool-steel-based composite. *Vacuum*, v.71, 77-82, (2003).

SVOBODA, J., RIEDEL, H.; New solutions describing the formation of interparticle necks in solid-state sintering. *Acta Metall. Mater.*, v.43, 1, 1-10, (1995).

SVOBODA, J., RIEDEL, H.; Quasi-equilibrium sintering for coupled grain-boundary and surface diffusion. *Acta Materials*, v.43, 2, 499-506, (1995).

TERAO, N., SASMAL, B.; Precipitation of M₂₃C₆ type carbide on twin boundaries in austenitic stainless steels. *Metallography*, v 13, n 2, 117-133, (1980).

THÜMMLER, F., OBERACKER, R.; An Introduction to Powder Metallurgy. The Institute of Materials, (1993).

TOMANDL, G., VARKOLY, P.; Three-dimensional computer modeling of grain growth and pore shrinkage during sintering. *Materials Chemistry and Physics*, v.67, 12-16, (2001).

TOMASI, R., RABELO, A. A., CHINELATO, A. S. A., REIS, L., BOTTA F^o, W. J.; Characterization of high-energy milled alumina powders. *Cerâmica*, v.44,289, 166-170, (1998).

UTRILLA, M.V., URENA, A., OTERO, E., MUNEZ, C. J.; Influence of the heat treatments on the corrosion resistance of a duplex stainless steel manufactured by powder metallurgy. *Corrosion*, v. 62, 84-89, (2006).

VAN VLACK, L. H.; *Princípios de ciência e tecnologia dos materiais*, Traduzido por E. MONTEIRO; Editora Campus, 11^a Edição, Rio de Janeiro. Tradução da 4^a edição: Elements of materials science and engineering, (1984).

VARDAVOULIAS, M., JEANDIN, M., VELASCO, F., TORRALBA, J. M.; Dry sliding wear mechanism for P/M austenitic stainless steels and their composites containing Al₂O₃ and Y₂O₃ particles. *Tribology International*, v.29, 6, 499-506, (1996).

VELASCO, F., LIMA, W. M., ANTÓN, N. ABENÓJAR, J., TORRALBA, J. M.; Effect of intermetallic particles on wear behavior of stainless steel matrix composites. *Tribology International*, v.36, 547-551, (2003).

WAKAI, F., AKATSU, T., SHINODA, Y.; Shrinkage and disappearance of a closed pore in the sintering of particle cluster, *Acta Materialia*, v.54, 793-805, (2006).

WAKAI, F., ALDINGER, F.; Equilibrium configuration of particles in sintering under constraint, *Acta Materialia*, v.51, 641-652, (2003).

WAKAI, F., ALDINGER, F.; Sintering forces in equilibrium and non-equilibrium states during sintering of two particles, *Science and Technology of Advanced Materials*, v.5, 521-525, (2004).

WAKAI, F., ALDINGER, F.; Sintering through surface motion by the difference in mean curvature, *Acta Materialia*, v.51, 4013-4024, (2003).

WAKAI, F., YOSHIDA, M., SHINODA, Y., AKATSU, T.; Coarsening and grain growth in sintering of two particles of different sizes, *Acta Materialia*, v.53, 1361-1371, (2005).

WANG, Y. U.; Computer modeling and simulation of solid-state sintering: A phase field approach, *Acta Materialia*, v.54, 953-961, (2006).

XU, G. -Y., HUANG, Y., LI, J. -B., XIE, Z.-P.; Low-temperature synthesis of niobium carbide three-dimensional netted fibers by the carbothermal method, *Journal of Materials Science Letters*, v.18, 827-829, (1999).

XU, X., LU, P., GERMAN, R. M.; Densification and strength evolution in solid-state sintering, *Journal of Materials Science*, v.37, 117-126, (2002).

XU, X., YI, W., GERMAN, R. M.; Densification and strength evolution in solid-state sintering, *Journal of Materials Science*, v.37, 567-575, (2002).

YOSHIDA, M., TAKASUGI, T.; High-temperature deformation of the NbCr₂-based Laves intermetallics in Nb-Cr-V and Nb-Cr-Mo alloy systems, *Materials Science and Engineering*, A224, 77-86, (1997).

YOUSEFFI, M., CHONG, K.Y.; Enhanced sintering and mechanical properties of 316L stainless steel with silicon additions as sintering aid. *Powder Metallurgy*, v. 46, 30-38, (2003).

ZAPATA, W. C., DA COSTA, C. E., TORRALBA, J. M.; Sinterability and wear behavior of P/M M2 high speed steel reinforced with NbC composite, *Journal of Materials Processing Technology*, v.53, 483-490, (1995).

ZAPATA, W. C., DA COSTA, C. E.; Wear and thermal behavior of M2 high-speed steel reinforced with NbC composite, *Journal of Materials Science*, v33, 3219-3225, (1998).

ZEUMER, B., SANDERS, W., SAUTHOFF, G.; Deformation behavior of intermetallic NiAl-Ta alloys with strengthening Laves phase for high-temperature applications IV, Effects of processing, *Intermetallics*, v.7, 889-899, (1999).

ZHANG, D. L.; Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling, *Process in Materials Science*, v.49, 537-560, (2004).

ZHANG, W., SCHNEIBEL, J. H.; The sintering of two particles by surface and grain boundary diffusion-A two-dimensional numerical study, *Acta Metall. Mater*, v.43, 12, 4377-4386, (1995).

ZHU, J. H., LIU, C. T., LIAW, P. K.; Phase stability and mechanical behavior of NbCr₂-based Laves phases, *Intermetallics*, v.7, 1011-1016, (1999).

ZHU, J. H., PIKE, L. M., LIU, C. T., LIAW, P. K.; Point defects in binary Laves phase alloys, *Acta Mater.*, v.47, 7, 2003-2018, (1999).

ZIOLEK, M.; Niobium-containing catalysts - the state of the art, *Catalysis Today*, v.78, 47-64, (2003).

Apêndice A - Microscopia ótica com aumento de 500x

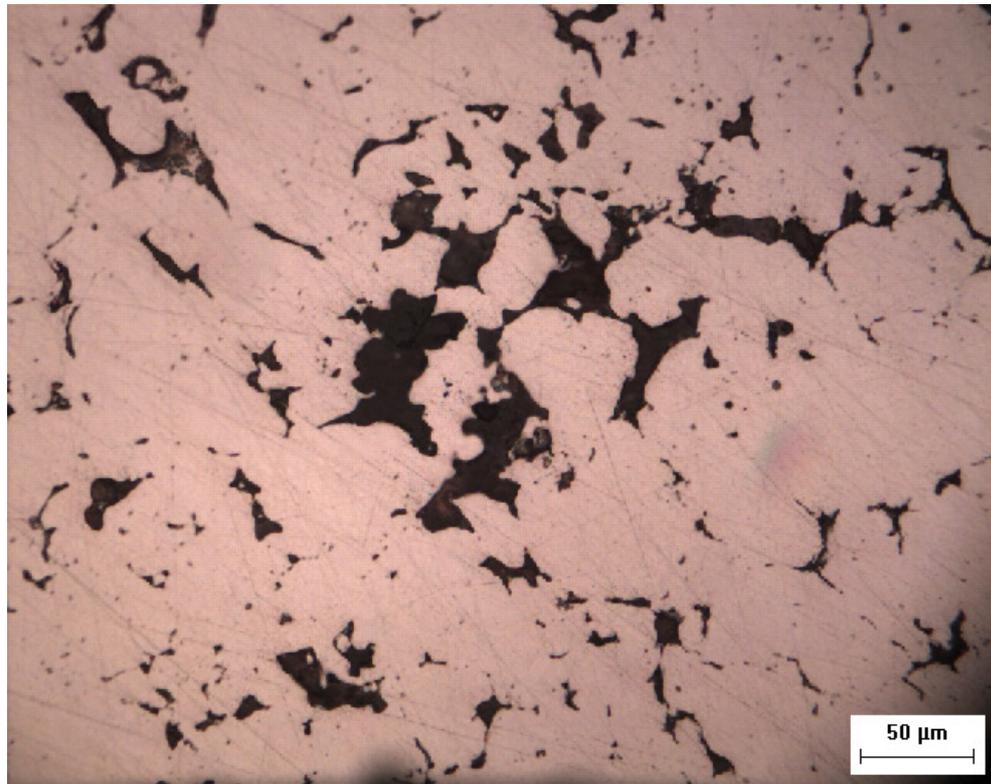


Figura A.1- Aço inoxidável 316L sinterizado.

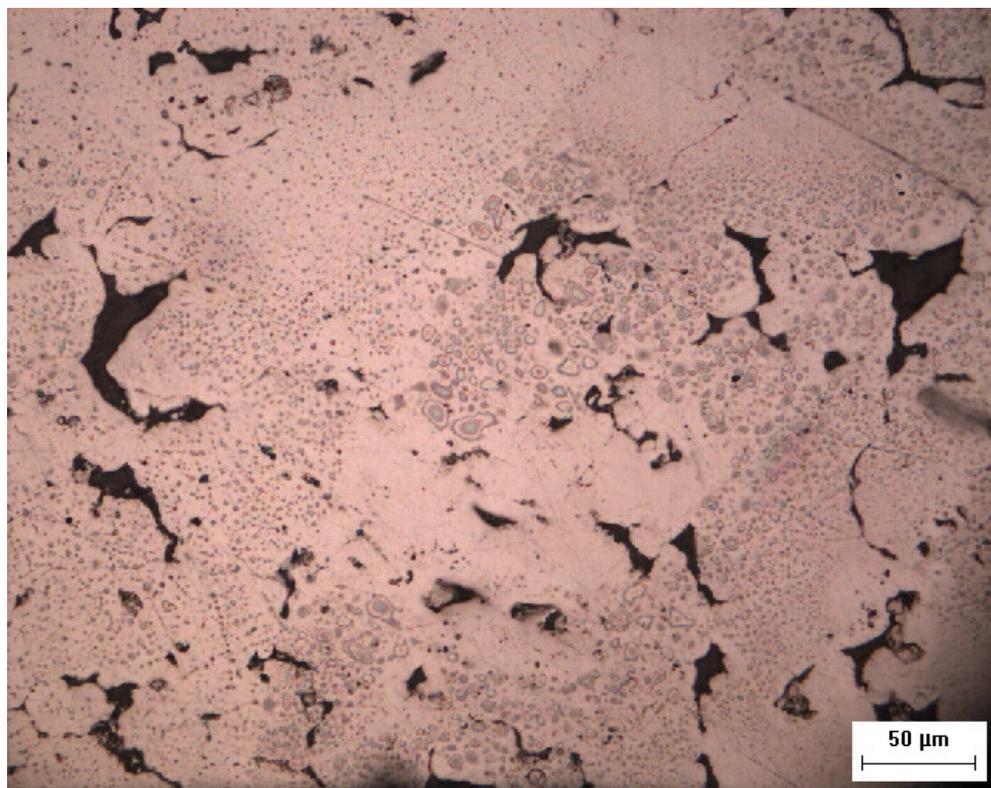


Figura A.2- Aço inoxidável 316L reforçado com NbC comercial.

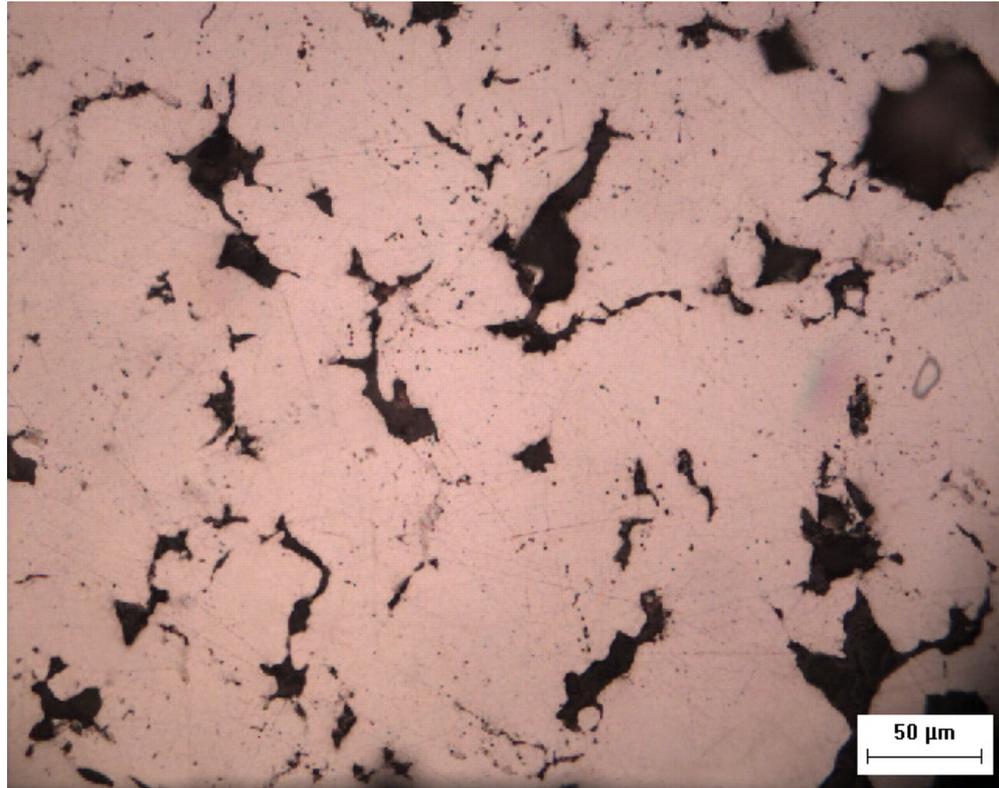
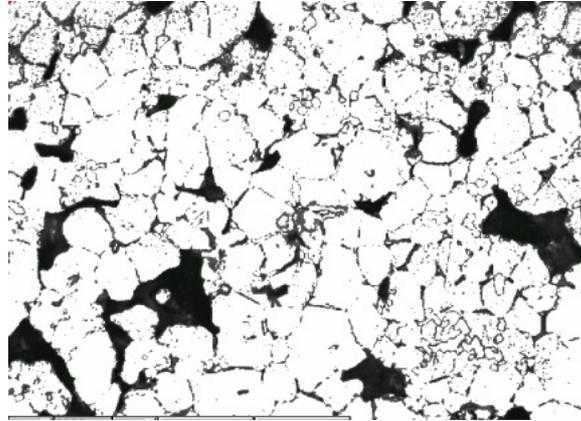


Figura A.3- Aço inoxidável 316L reforçado com NbC UFRN

Apêndice B – Metalografia (Quantikov)

Resultados obtidos através do Método Quantikov para análise de tamanho de grãos



Classe	Diametro	Frequencia
1	51.227	0
2	40.691	1
3	32.322	1
4	25.674	0
5	20.394	0
6	16.199	0
7	12.867	3
8	10.221	2
9	8.119	2
10	6.449	5
11	5.122	12
12	4.069	18
13	3.232	17
14	2.567	15
15	2.039	0

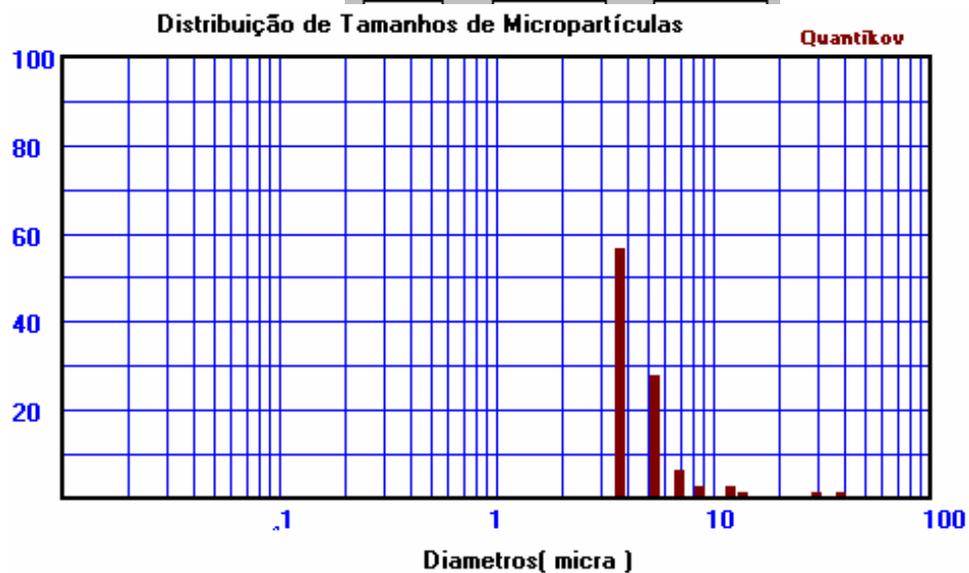
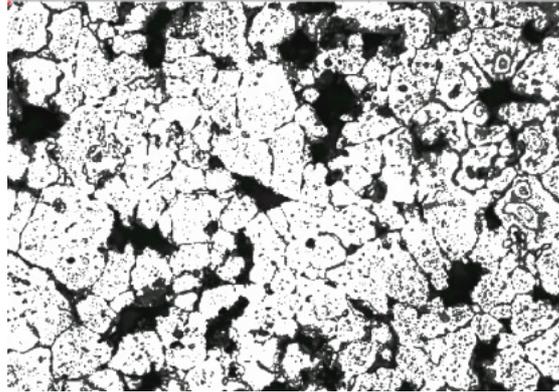


Figura B.1. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R1C30



Classe	Diametro	Frequencia
1	65	2
2	51.631	1
3	41.012	1
4	32.577	1
5	25.876	3
6	20.554	1
7	16.327	9
8	12.969	6
9	10.301	6
10	8.183	6
11	6.5	8

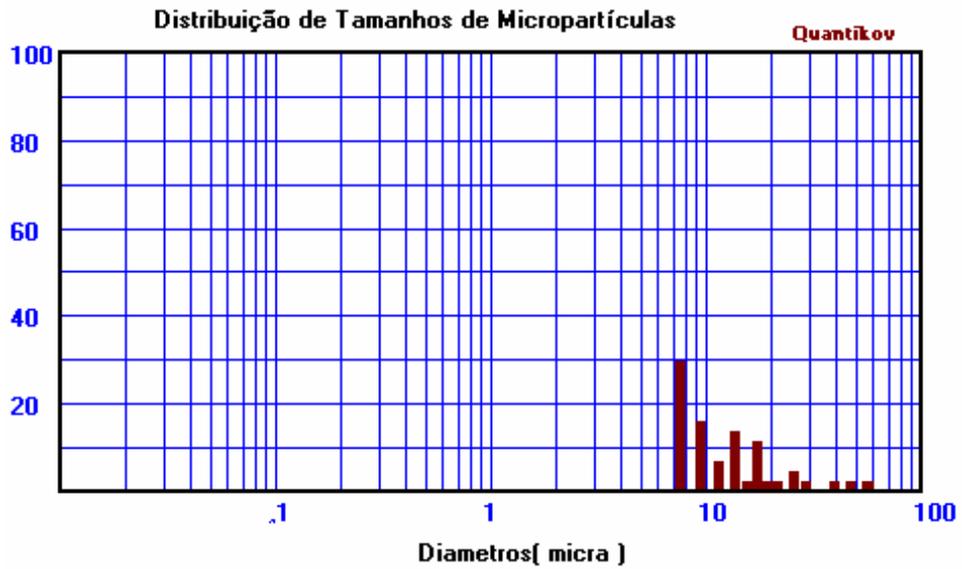
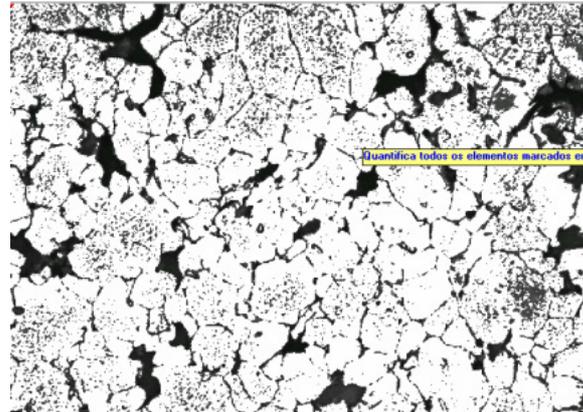


Figura B.2. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R1U30



Classe	Diametro	Frequencia
1	57.895	0
2	45.987	0
3	36.529	0
4	29.016	2
5	23.048	0
6	18.308	7
7	14.542	5
8	11.551	6
9	9.175	8
10	7.288	6
11	5.789	18
12	4.598	11

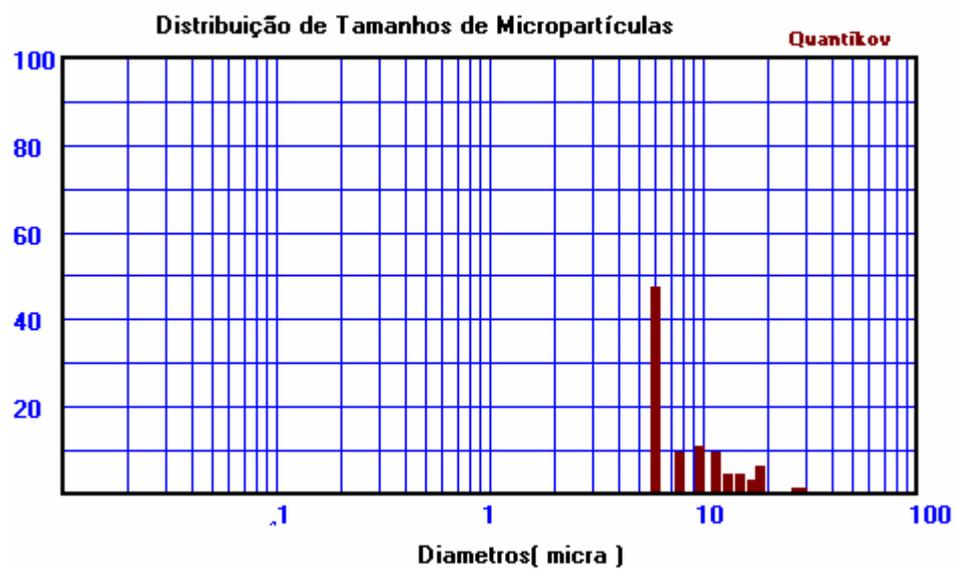
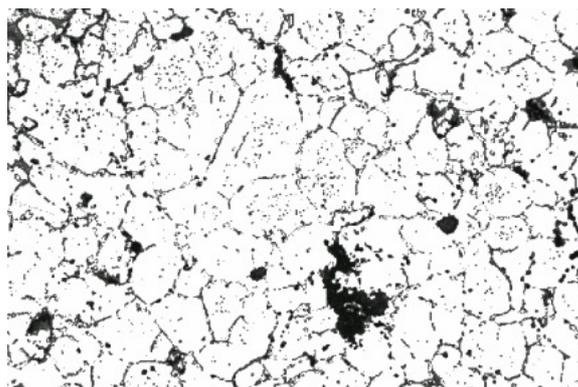


Figura B.3. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R2C30



Classe	Diametro	Frequencia
1	71	0
2	56.397	0
3	44.797	0
4	35.584	1
5	28.265	0
6	22.452	2
7	17.834	0
8	14.166	1
9	11.252	2
10	8.938	5
11	7.099	6
12	5.639	11
13	4.479	7
14	3.558	1

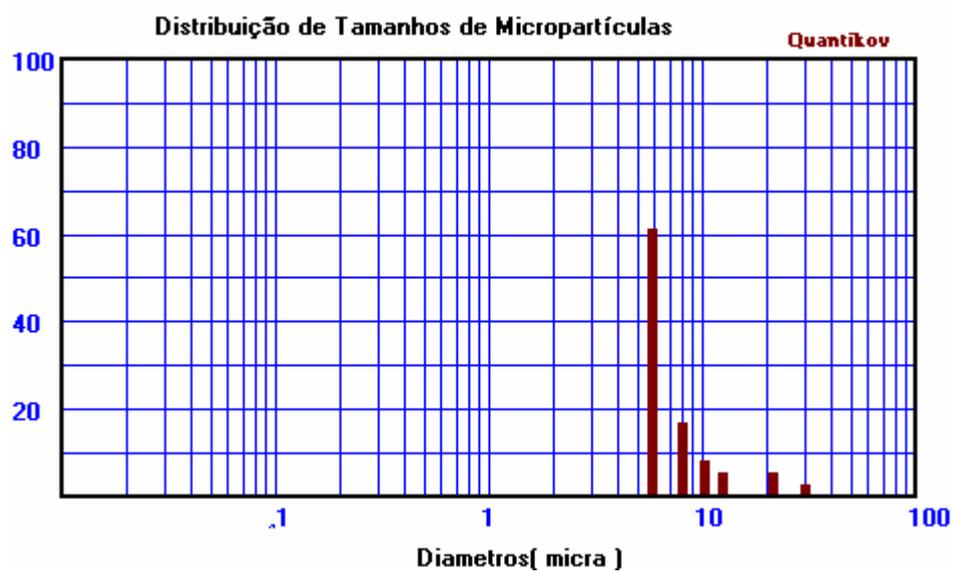
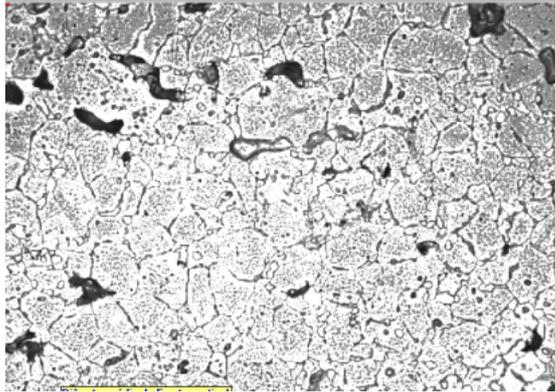


Figura B.4. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R2U 30



Classe	Diametro	Frequencia
1	53	0
2	42.099	0
3	33.44	1
4	26.562	0
5	21.099	3
6	16.76	3
7	13.313	12
8	10.574	9
9	8.399	16
10	6.672	43
11	5.299	63
12	4.209	60
13	3.344	94
14	2.656	135
15	2.109	23

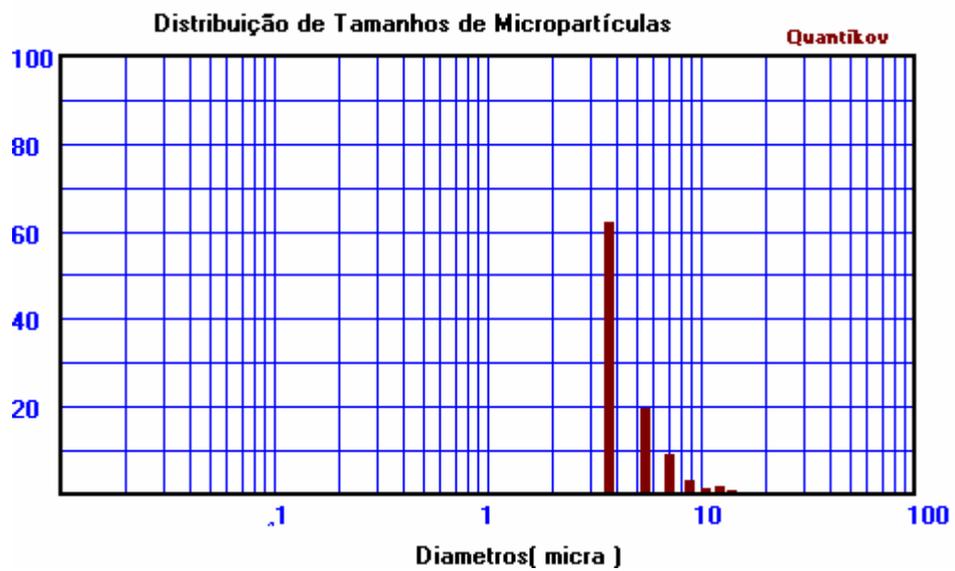
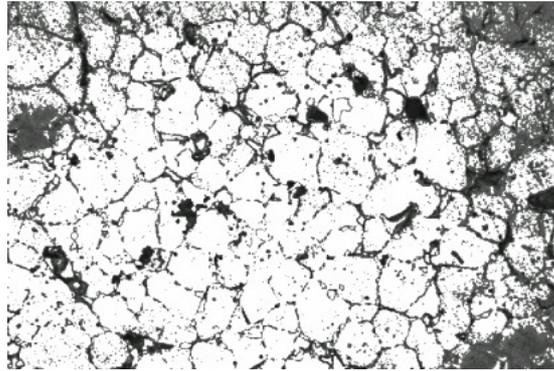


Figura B.5. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R3C 30



Classe	Diametro	Frequencia
1	45	1
2	35.744	3
3	28.393	2
4	22.553	3
5	17.914	4
6	14.23	1
7	11.303	6
8	8.978	4
9	7.132	17
10	5.665	28
11	4.5	18
12	3.574	24

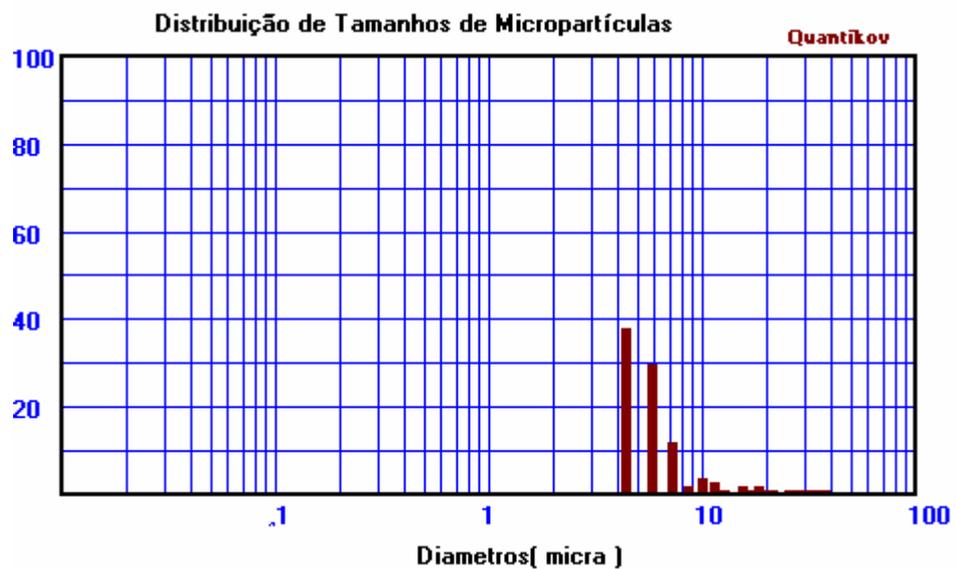
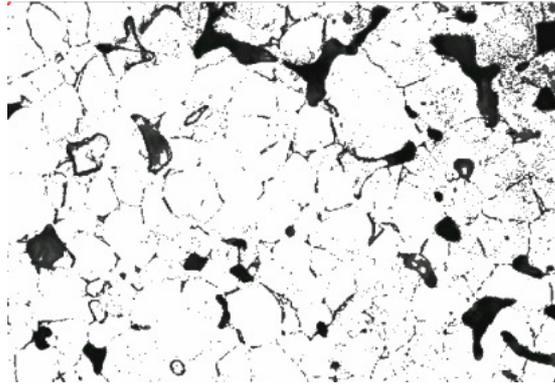


Figura B.6. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R3U 30



Classe	Diametro	Frequencia
1	93	0
2	73.872	0
3	58.679	0
4	46.61	0
5	37.023	0
6	29.409	2
7	23.36	1
8	18.555	3
9	14.739	1
10	11.708	0
11	9.3	1
12	7.387	1
13	5.867	10
14	4.661	10
15	3.702	14

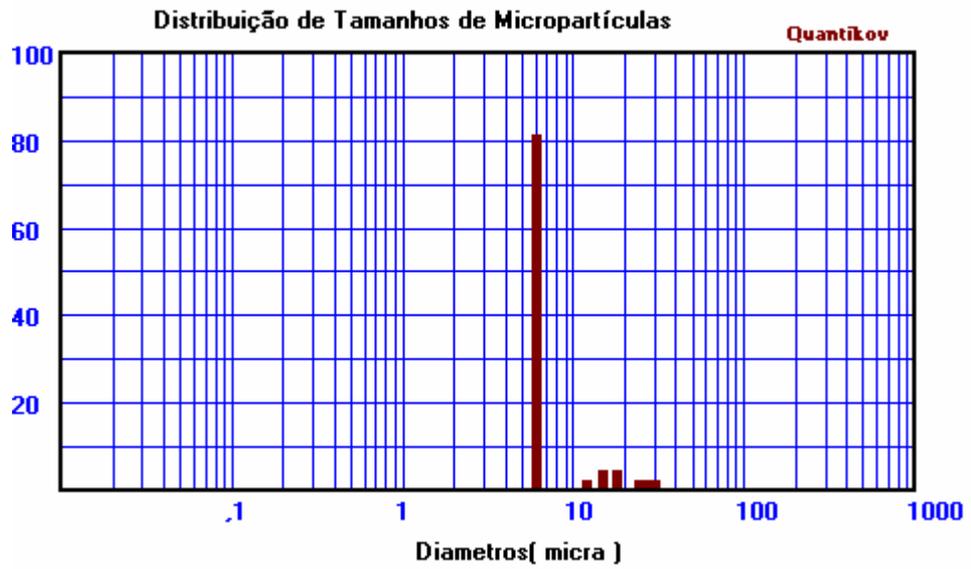
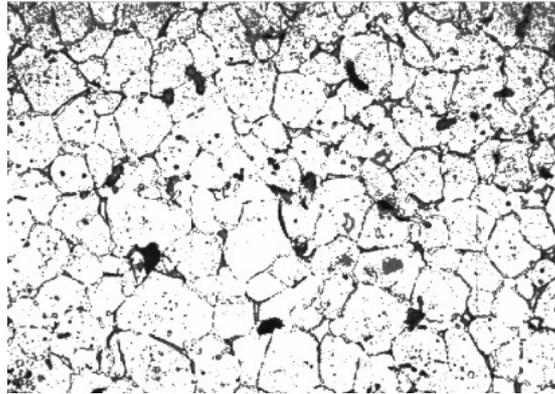


Figura B.7. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R2C 60



Classe	Diametro	Frequencia
1	60	0
2	47.659	0
3	37.857	0
4	30.071	3
5	23.886	2
6	18.973	2
7	15.071	5
8	11.971	3
9	9.509	7
10	7.553	4
11	6	19
12	4.765	22
13	3.785	26
14	3.007	0

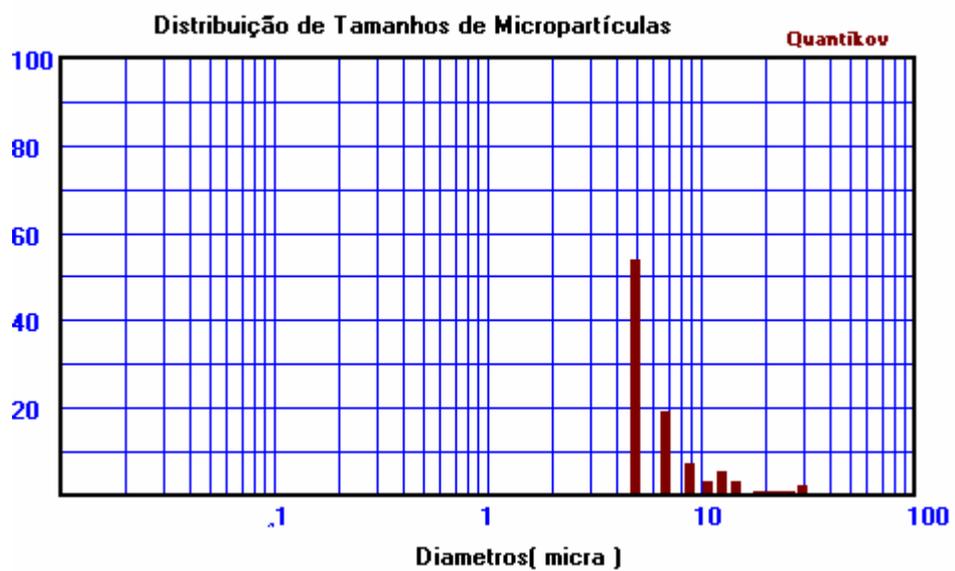
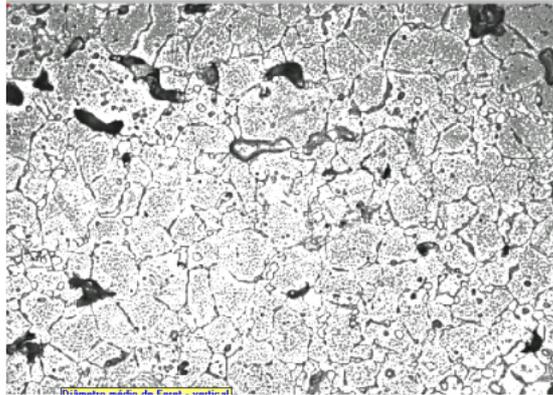


Figura B.8. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R2U 60



Classe	Diametro	Frequencia
1	53	0
2	42.099	0
3	33.44	1
4	26.562	0
5	21.099	3
6	16.76	3
7	13.313	12
8	10.574	9
9	8.399	16
10	6.672	43
11	5.299	63
12	4.209	60
13	3.344	94
14	2.656	135
15	2.109	23

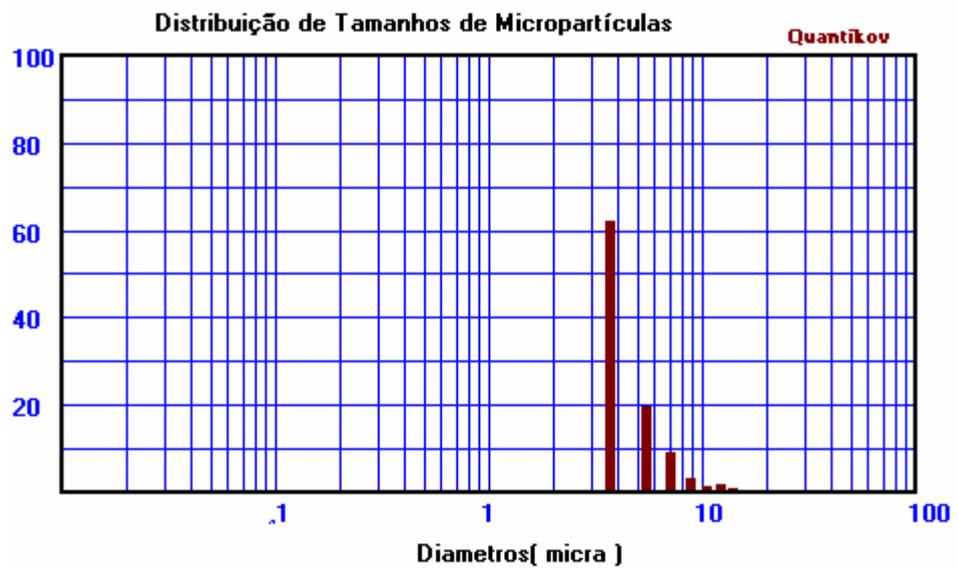
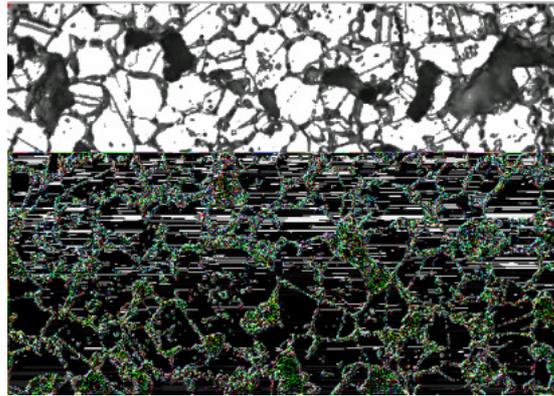


Figura B.9. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R3C 60



Classe	Diametro	Frequencia
1	65	0
2	51.631	2
3	41.012	5
4	32.577	10
5	25.876	6
6	20.554	17
7	16.327	19
8	12.969	22
9	10.301	15
10	8.183	26
11	6.5	34
12	5.163	32
13	4.101	43
14	3.257	31
15	2.587	8

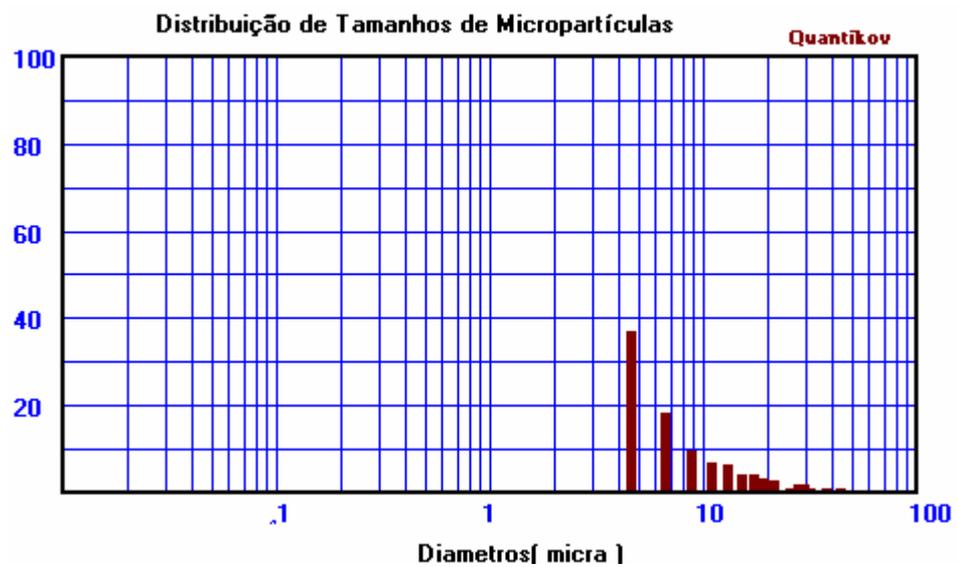
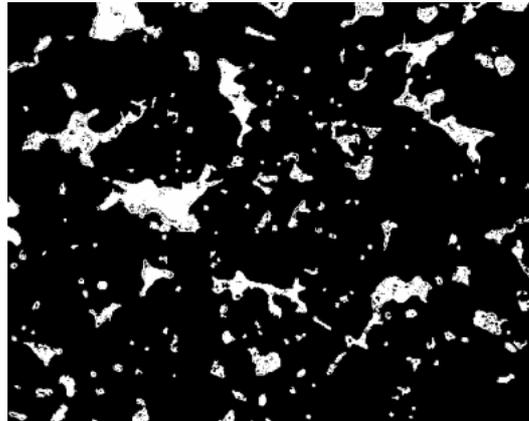


Figura B.10. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R2U 60

Resultados obtidos através do Método Quantikov para análise de tamanho de poros



Classe	Diametro	Frequencia
1	36.452	1
2	28.954	3
3	22.999	4
4	18.269	0
5	14.511	5
6	11.527	10
7	9.156	20
8	7.273	13
9	5.777	25
10	4.589	20
11	3.645	36
12	2.895	48
13	2.299	15
14	1.826	3
15	1.451	1

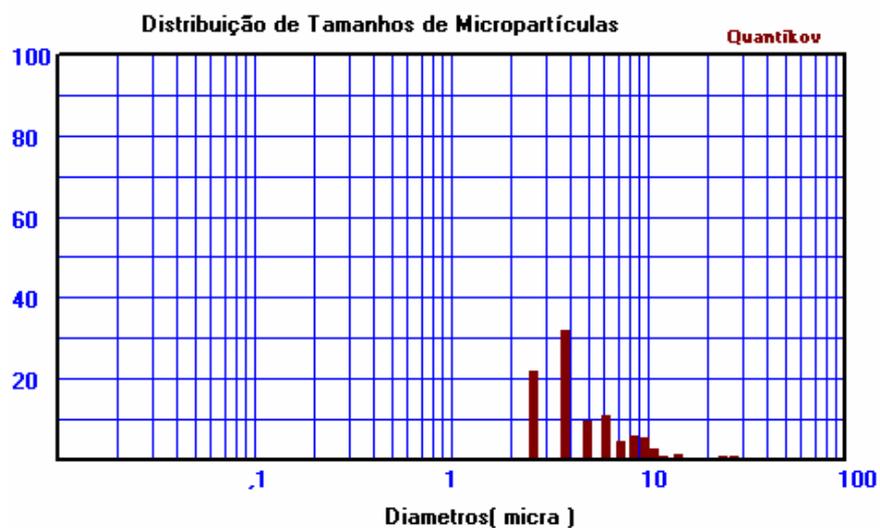
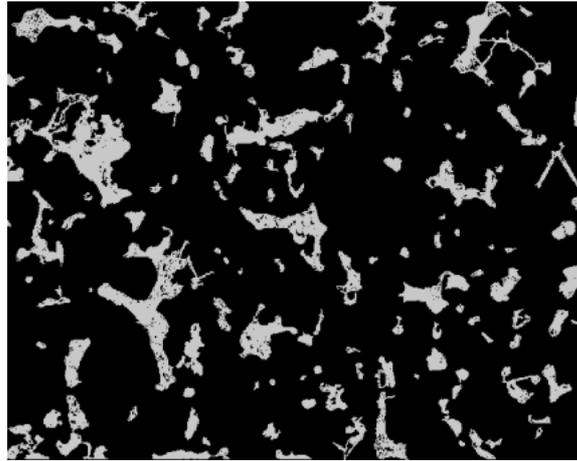


Figura B.11. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra de aço inoxidável sinterizado em 30 minutos – OR30



Classe	Diametro	Frequencia
1	37.438	2
2	29.738	3
3	23.622	4
4	18.763	5
5	14.904	12
6	11.839	9
7	9.404	16
8	7.47	16
9	5.933	28
10	4.713	20
11	3.743	11
12	2.973	11
13	2.362	2
14	1.876	1

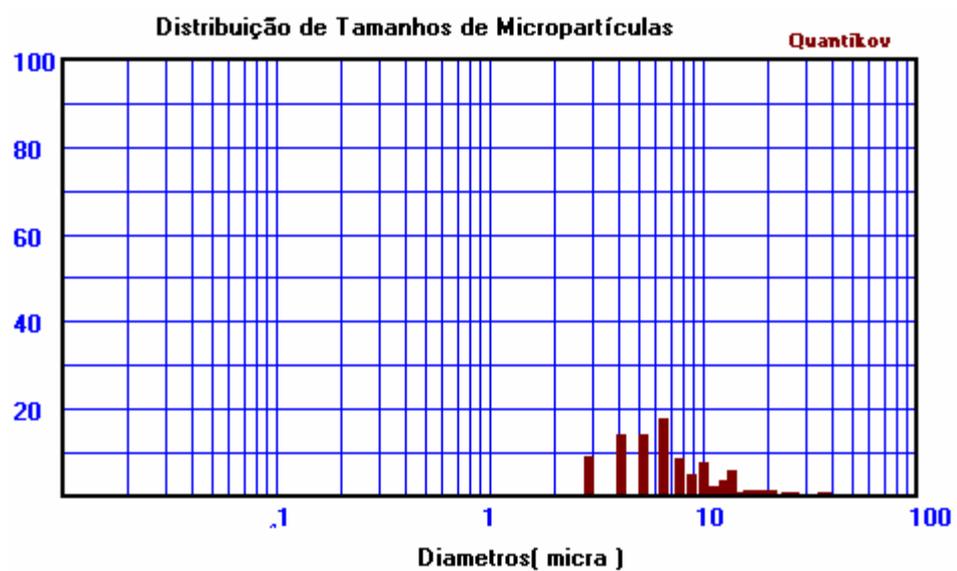
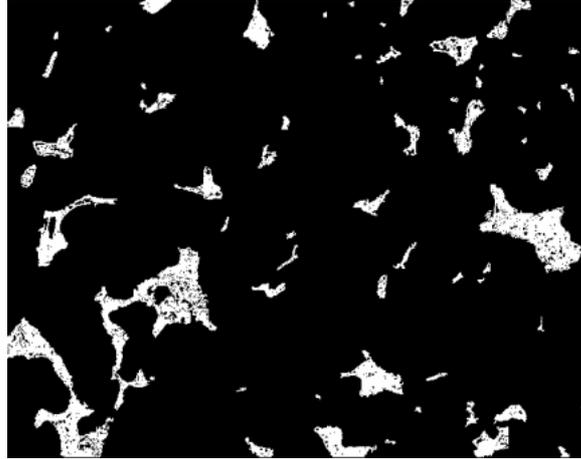


Figura B.12. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra de aço inoxidável sinterizado em 60 minutos – OR60



Classe	Diametro	Frequencia
1	37.622	3
2	29.884	0
3	23.738	2
4	18.855	1
5	14.977	6
6	11.897	5
7	9.45	6
8	7.506	8
9	5.962	5
10	4.736	8
11	3.762	8
12	2.988	15
13	2.373	1

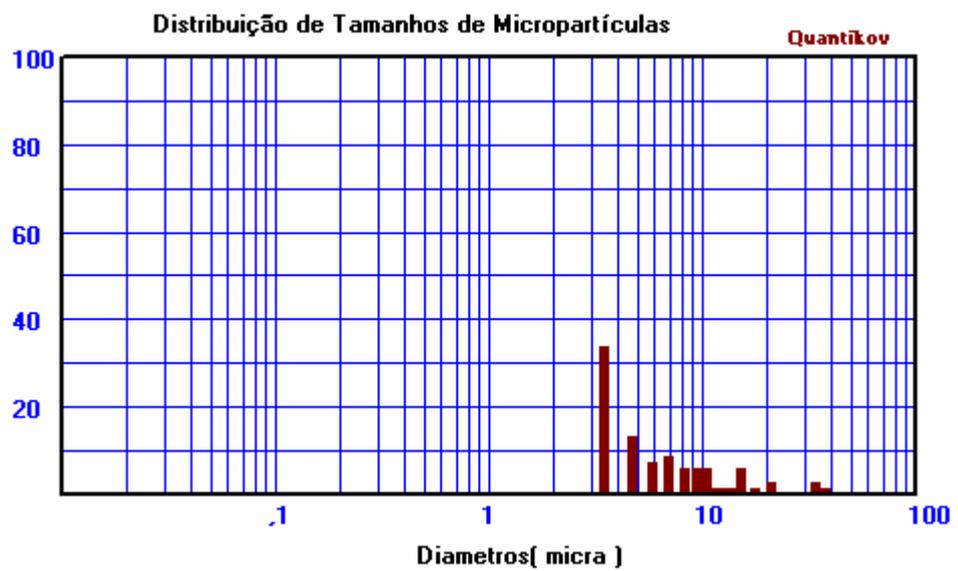
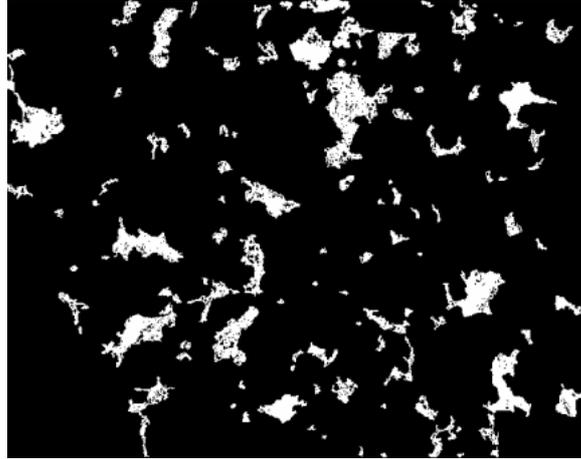


Figura B.13. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R1C



Classe	Diametro	Frequencia
1	29.249	1
2	23.233	7
3	18.454	5
4	14.659	7
5	11.644	7
6	9.249	8
7	7.347	10
8	5.836	16
9	4.635	18
10	3.682	19
11	2.924	13
12	2.323	2

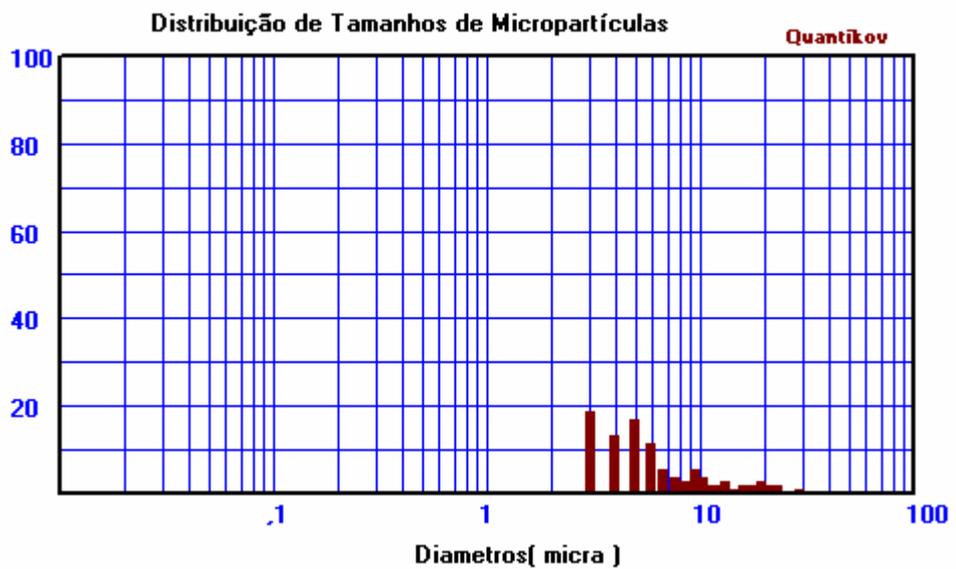
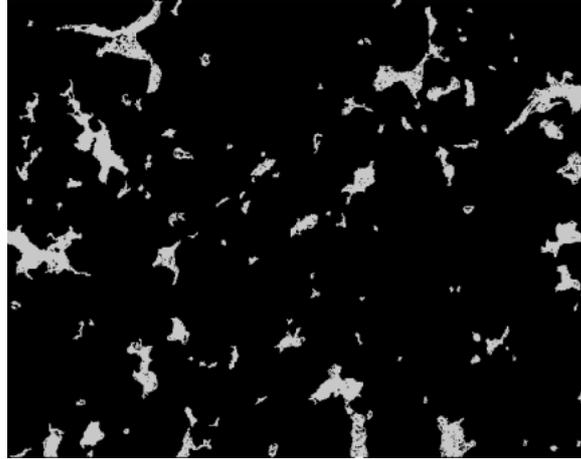


Figura B.14. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R1U



Classe	Diametro	Frequencia
1	25.121	4
2	19.954	3
3	15.85	5
4	12.59	7
5	10	7
6	7.944	4
7	6.31	15
8	5.012	13
9	3.981	19
10	3.162	29
11	2.512	8
12	1.995	1

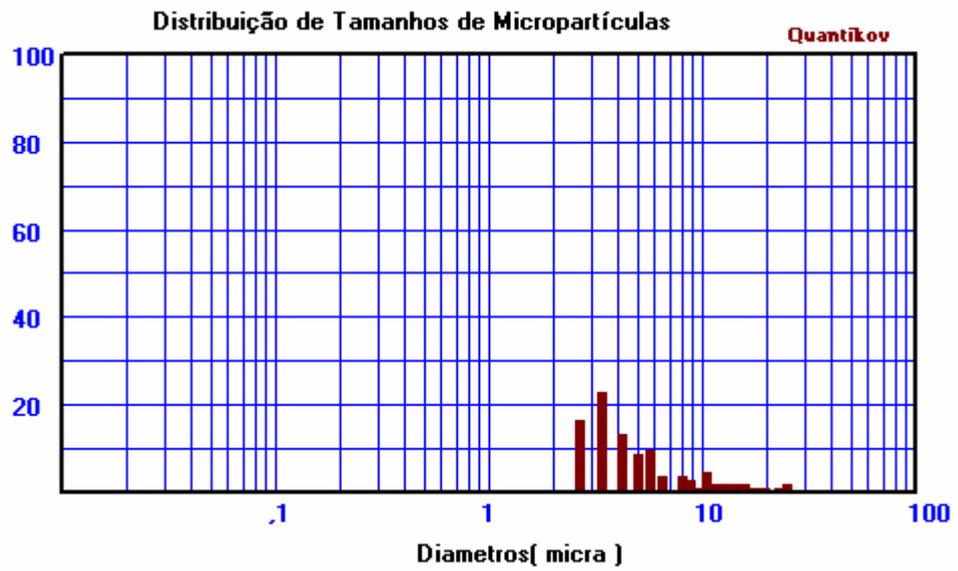
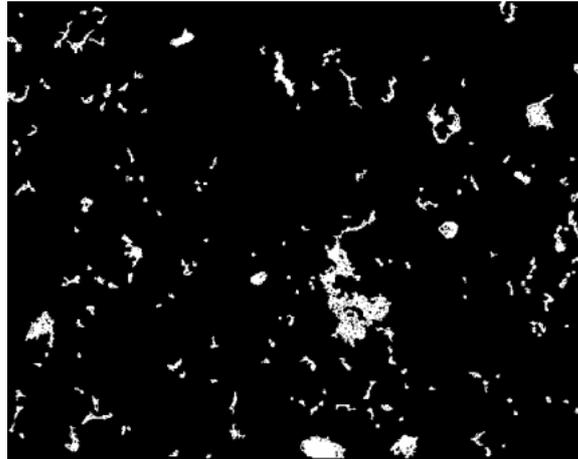


Figura B.15. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R2C 30



Classe	Diametro	Frequencia
1	28.134	1
2	22.347	0
3	17.751	1
4	14.1	3
5	11.2	2
6	8.896	7
7	7.066	14
8	5.613	17
9	4.458	31
10	3.541	37
11	2.813	40
12	2.234	24

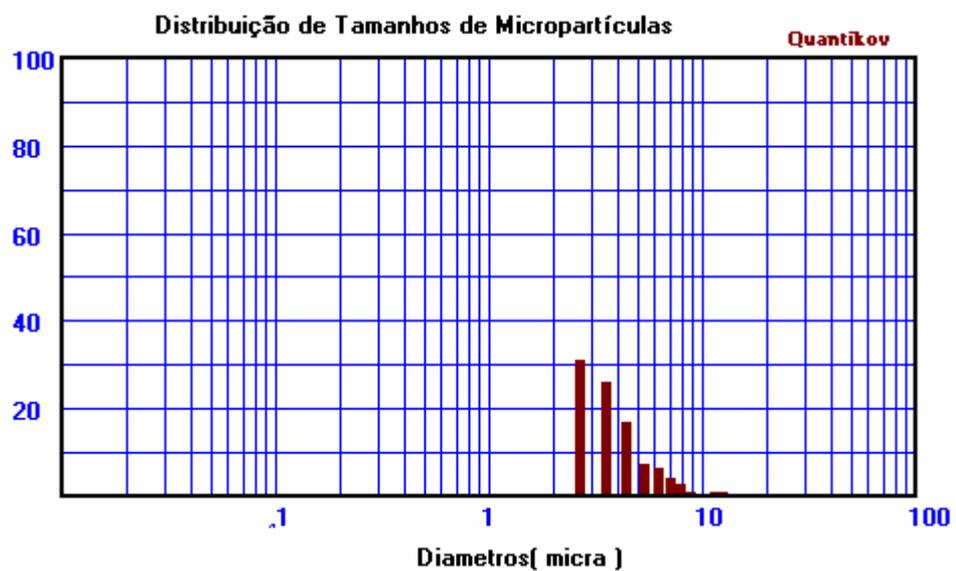


Figura B.16. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R2U 30



Classe	Diametro	Frequencia
1	19.076	2
2	15.152	1
3	12.036	3
4	9.56	2
5	7.594	5
6	6.032	9
7	4.791	16
8	3.806	24
9	3.023	25
10	2.401	24
11	1.907	4

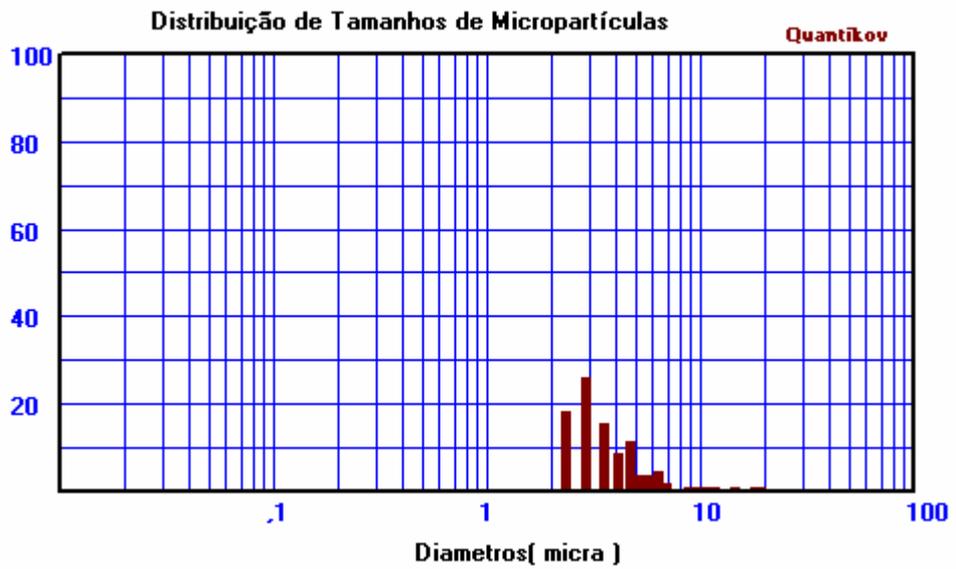
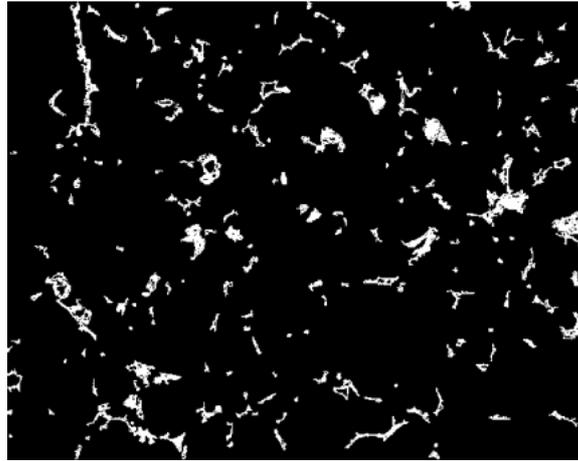


Figura B.17. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R3C 30



Classe	Diametro	Frequencia
1	17.952	4
2	14.26	5
3	11.327	5
4	8.997	12
5	7.146	19
6	5.677	34
7	4.509	28
8	3.581	39
9	2.845	41
10	2.26	11
11	1.795	1

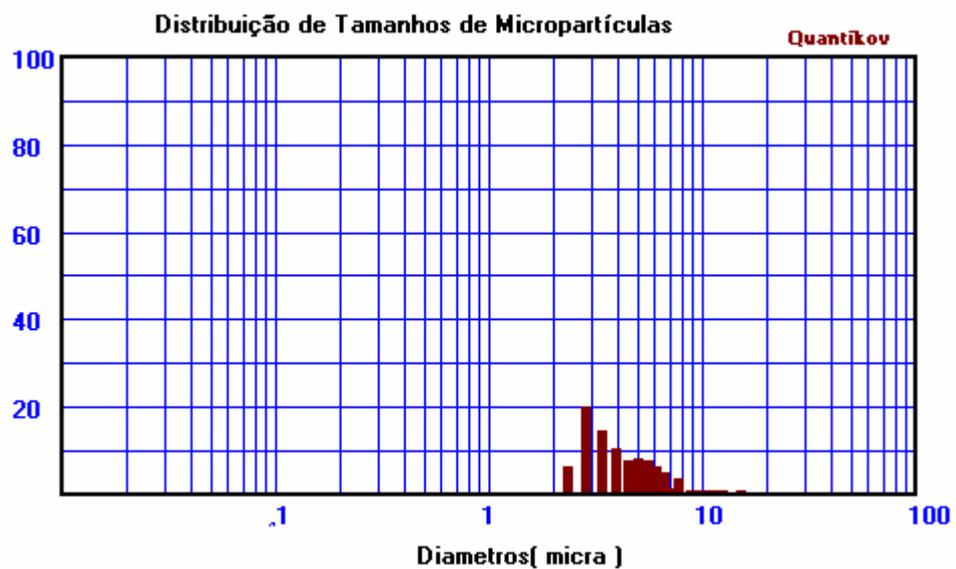
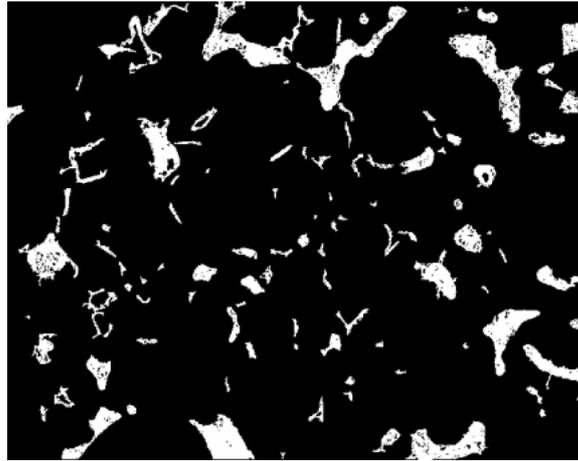


Figura B.18. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R3U 30



Classe	Diametro	Frequencia
1	26.737	5
2	21.238	4
3	16.87	4
4	13.4	6
5	10.644	8
6	8.455	9
7	6.716	23
8	5.334	13
9	4.237	19
10	3.366	11
11	2.673	4
12	2.123	2

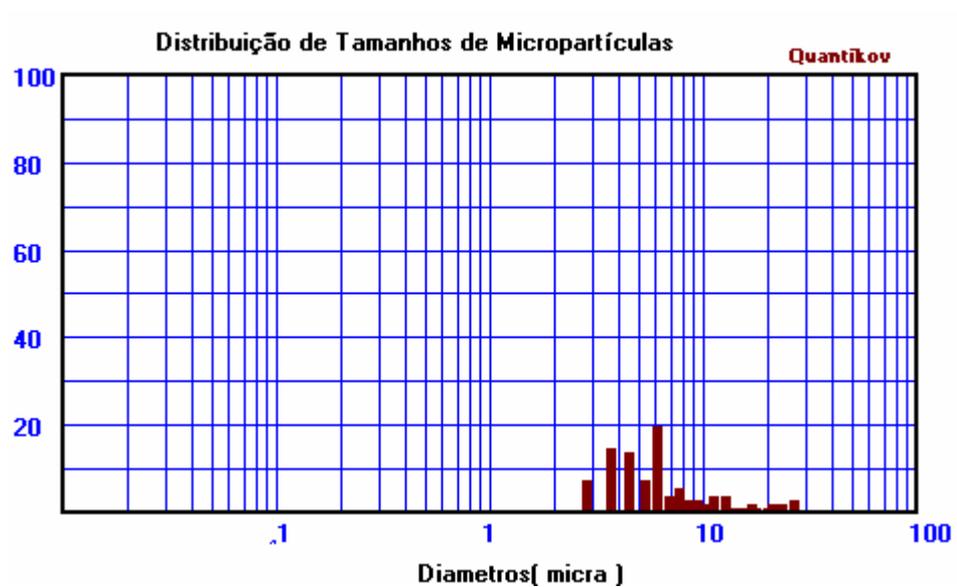
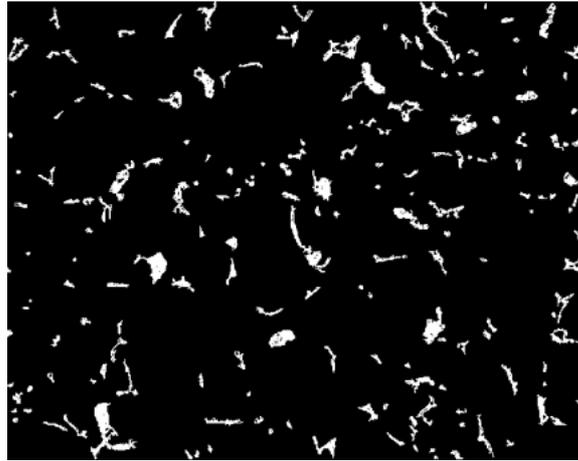


Figura B.19. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R2C 60



Classe	Diametro	Frequencia
1	15.517	1
2	12.325	9
3	9.79	8
4	7.777	17
5	6.177	34
6	4.906	33
7	3.897	35
8	3.096	39
9	2.459	16
10	1.953	2

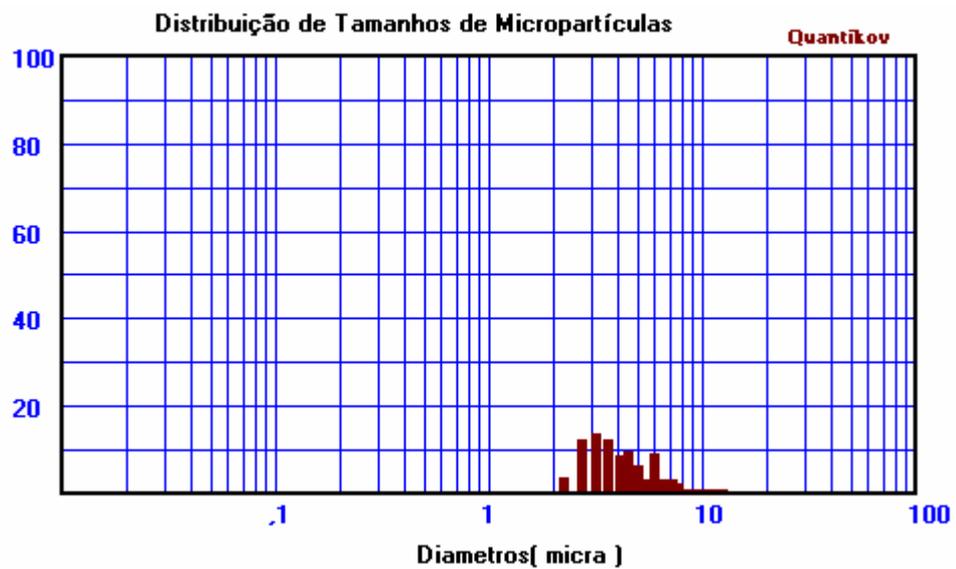
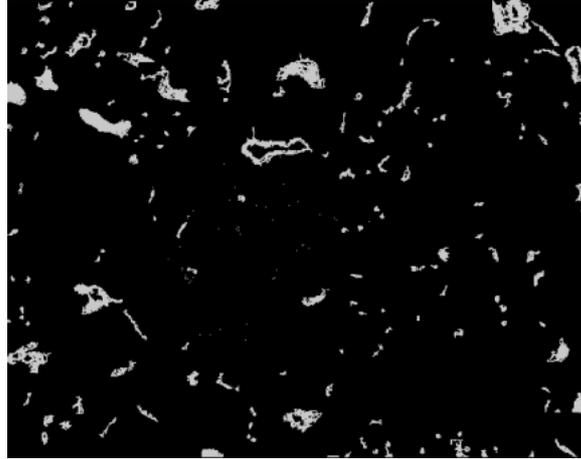


Figura B.20. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R2U 60



Classe	Diametro	Frequencia
1	17.702	4
2	14.061	5
3	11.169	4
4	8.872	6
5	7.047	12
6	5.598	22
7	4.446	25
8	3.532	39
9	2.805	36
10	2.228	8

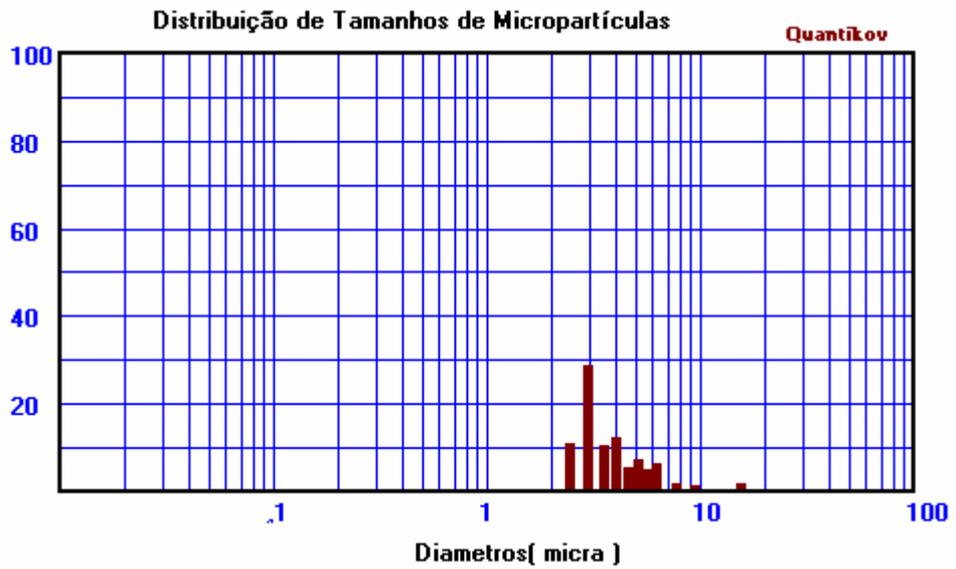
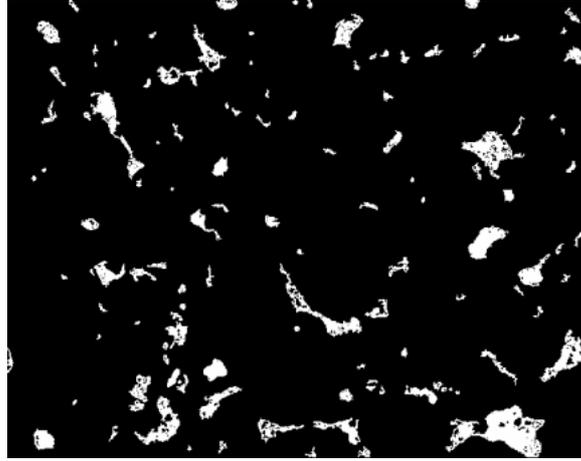


Figura B.21. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R3C 60



Classe	Diametro	Frequencia
1	27.64	1
2	21.955	1
3	17.439	5
4	13.852	5
5	11.003	10
6	8.74	8
7	6.942	14
8	5.514	19
9	4.38	21
10	3.479	19
11	2.763	13
12	2.195	6

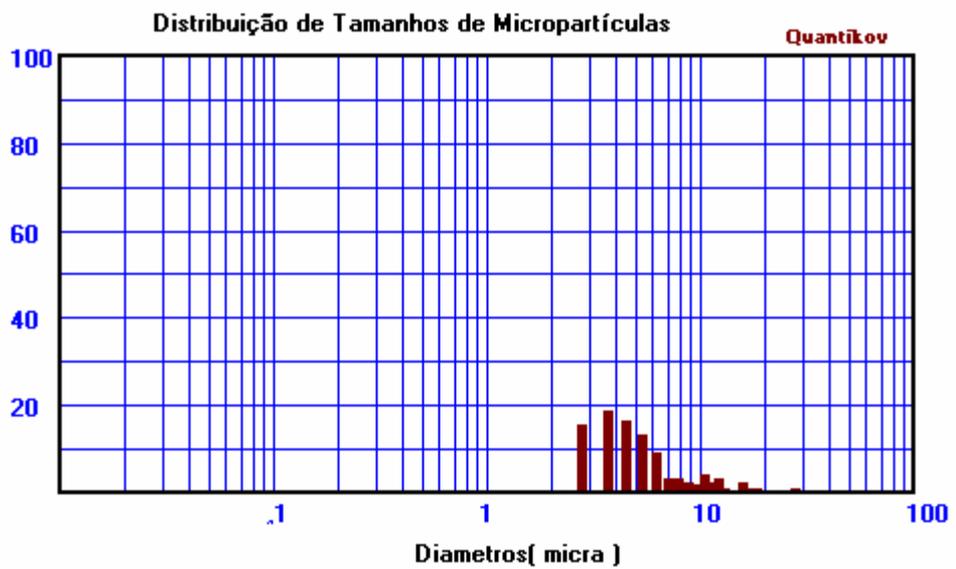


Figura B.22. Resultados obtidos através do método Quantikov para a amostra R3U 60

Apêndice C – Difração de raios X

Padrões de Difração de Raios x dos sinterizados

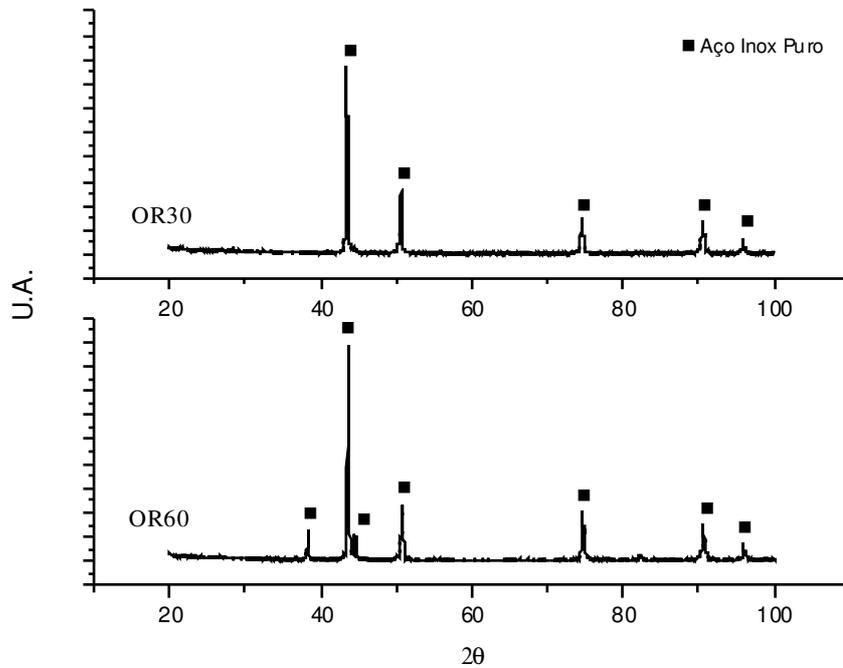


Figura C.1. Padrões de Difração de raios X do Aço inox puro sinterizado por 30 e 60 minutos. (OR30 e OR60)

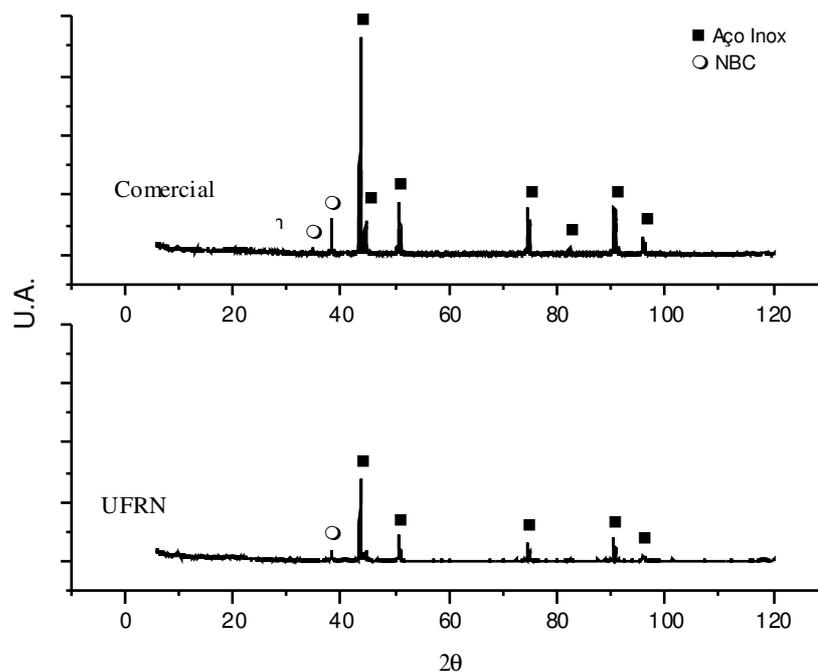


Figura C.2. Padrões de Difração de raios X (30 minutos) R1C e R1U

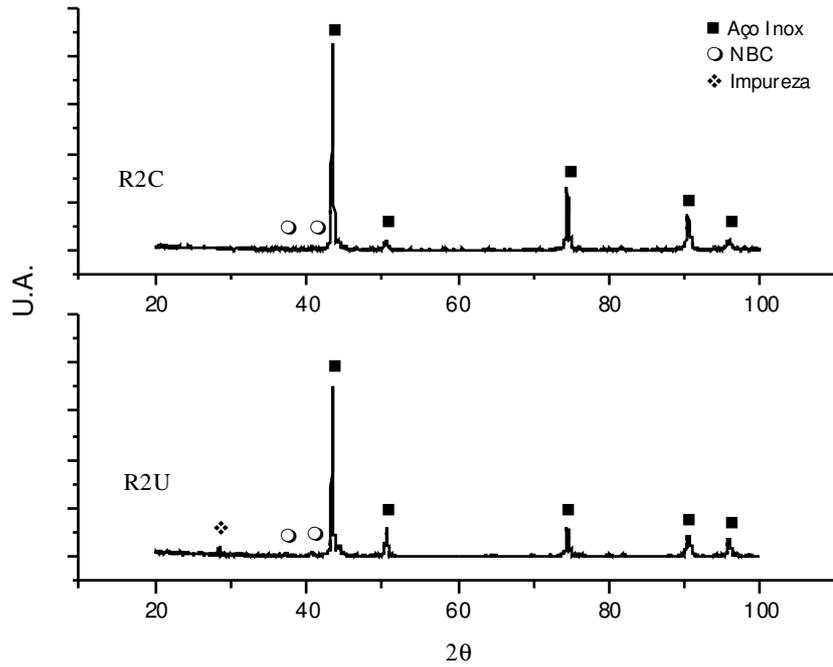


Figura C.3. Padrões de Difração de raios X – R2C e R2U – 30 minutos

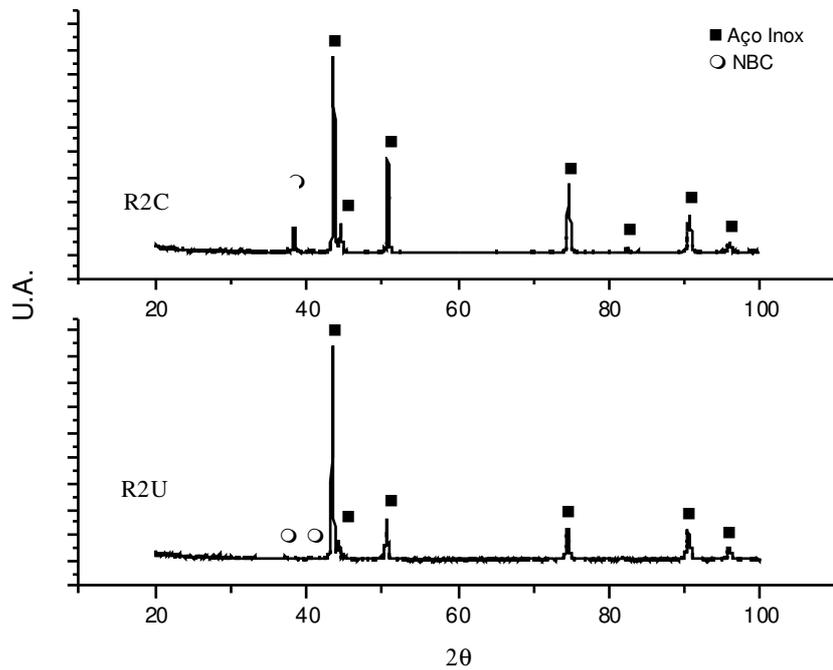


Figura C.4. Padrões de Difração de raios X – R2C e R2U – 60 minutos

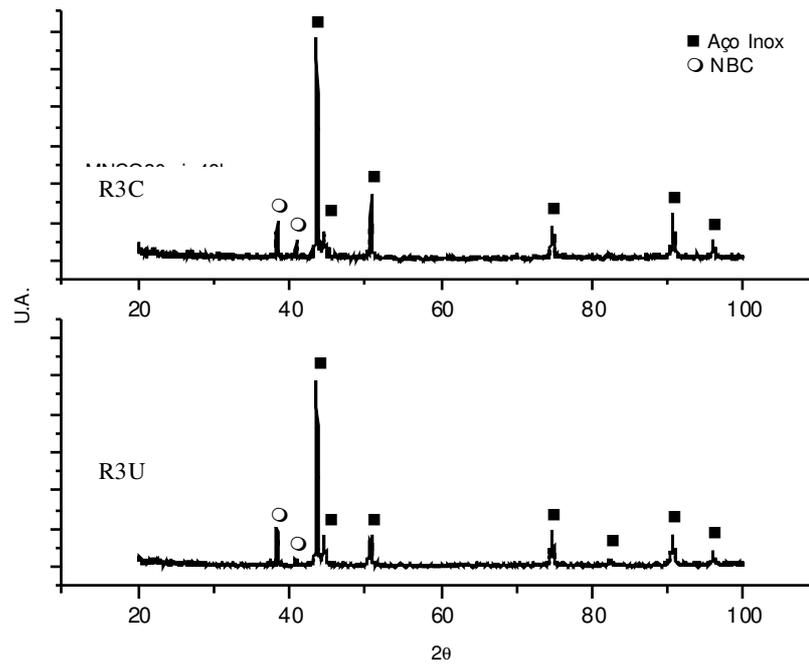


Figura C.5. Padrões de Difração de raios X - R3C e R3U – 30 minutos

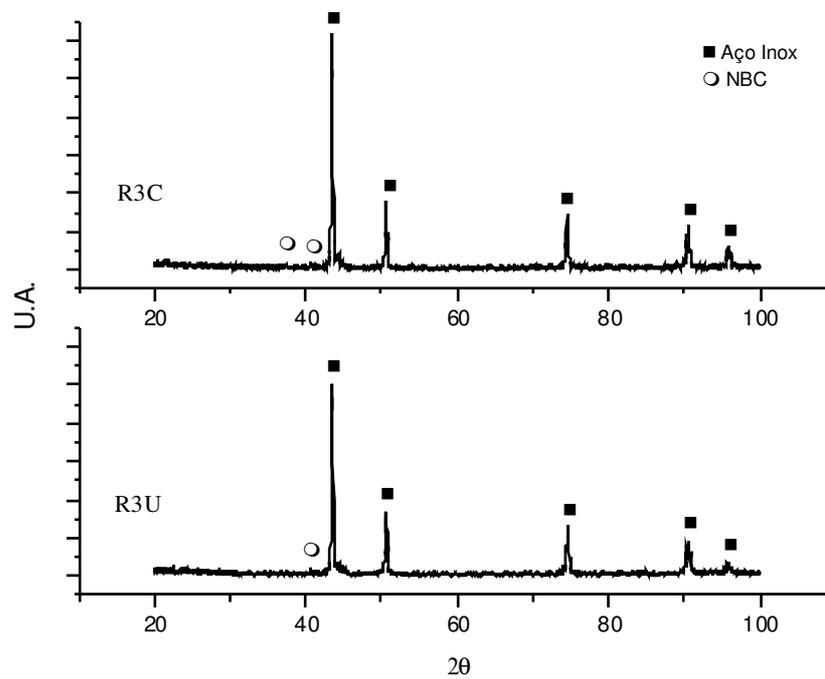


Figura C.6. Padrões de Difração de raios X – R3C e R3U – 60 minutos

Apêndice D – Indentações

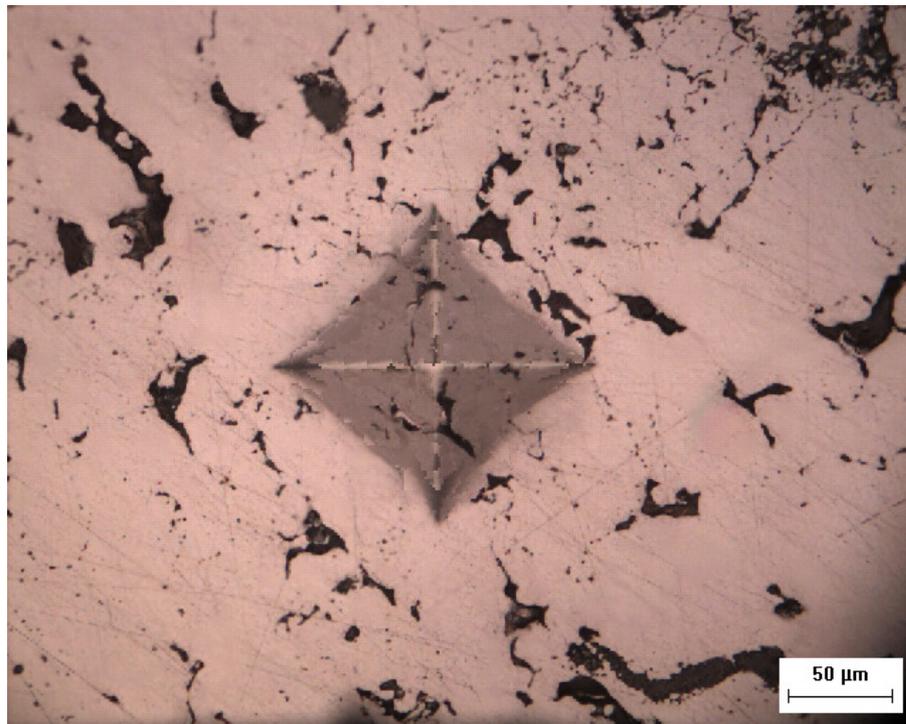


Figura D.1. Micrografia do ensaio de Microdureza realizado na amostra de aço inoxidável 316L sinterizado em 30 minutos – OR30.

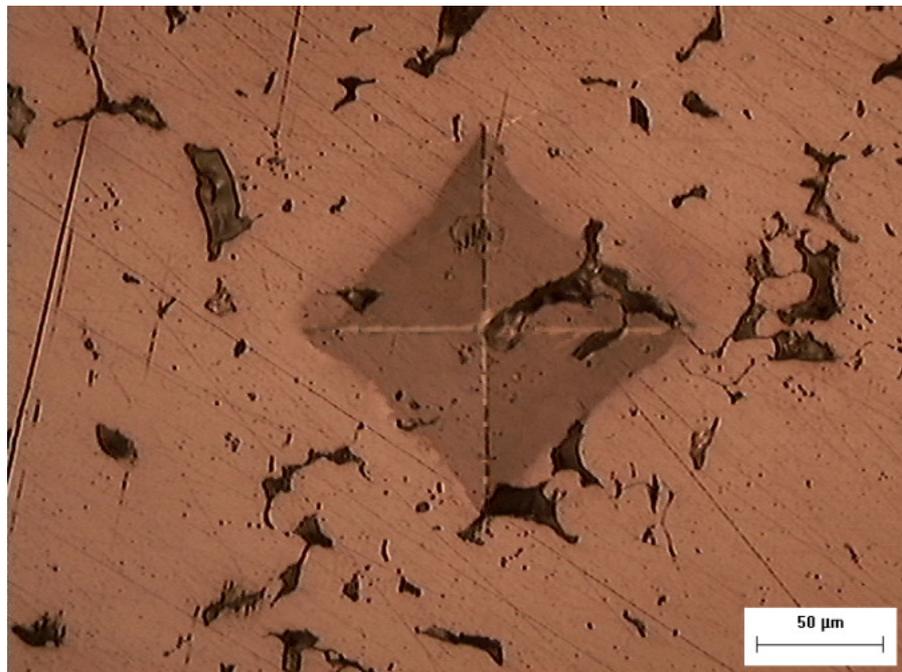


Figura D.2. Micrografia do ensaio de Microdureza realizado na amostra de aço inoxidável 316L sinterizado em 60 minutos – OR60.

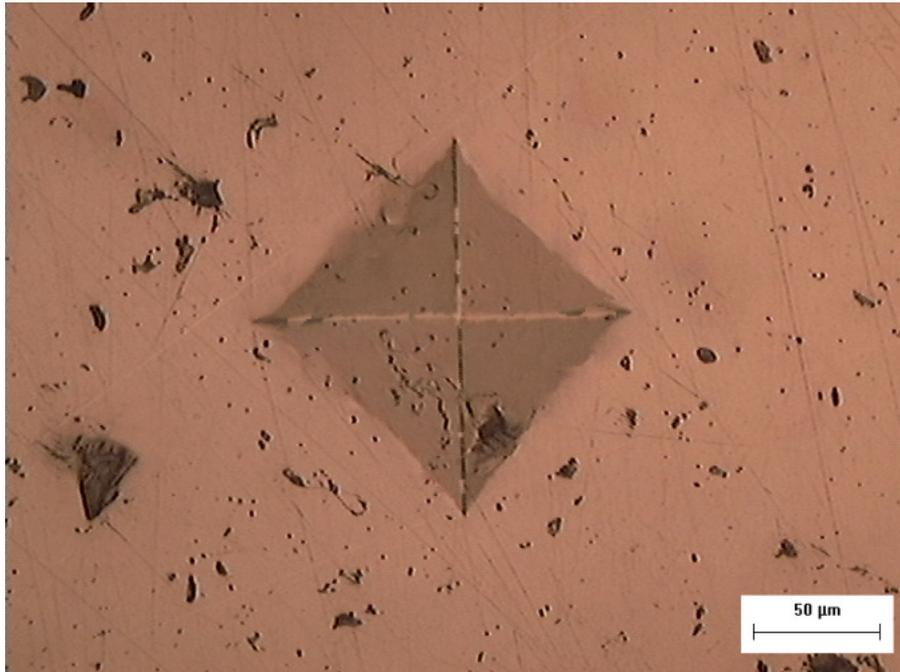


Figura D.3. Micrografia do ensaio de microdureza realizado na amostra de aço inoxidável 316L sinterizado em 30 minutos – OR30.

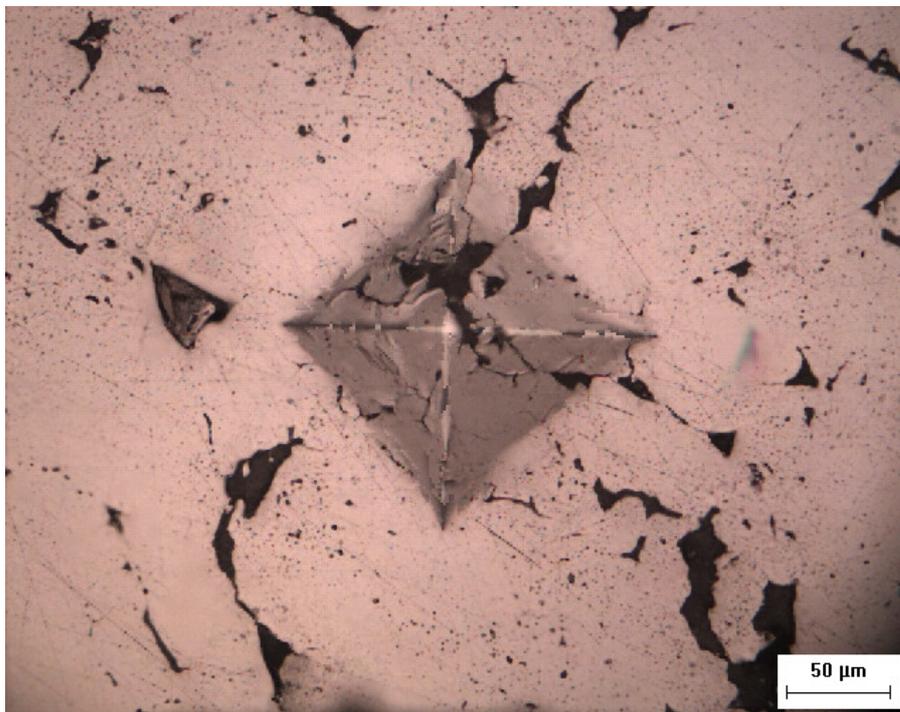


Figura D.4. Micrografia do ensaio de microdureza realizado na amostra de aço reforçado com NbC Comercial – R1C

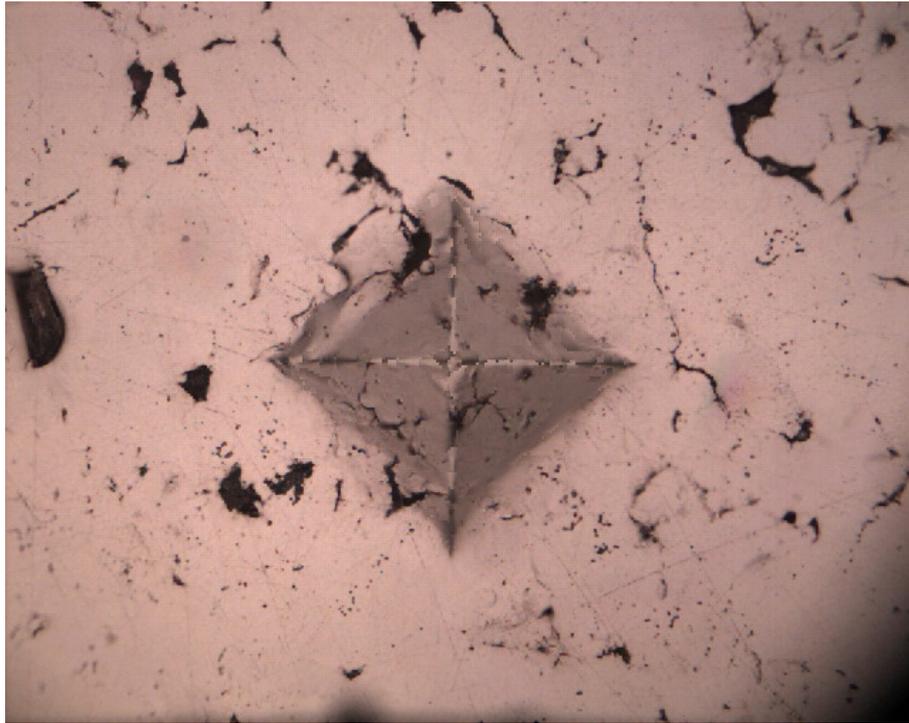


Figura D.5. Micrografia do ensaio de microdureza realizado na amostra de aço reforçado com NbC UFRN – RIU

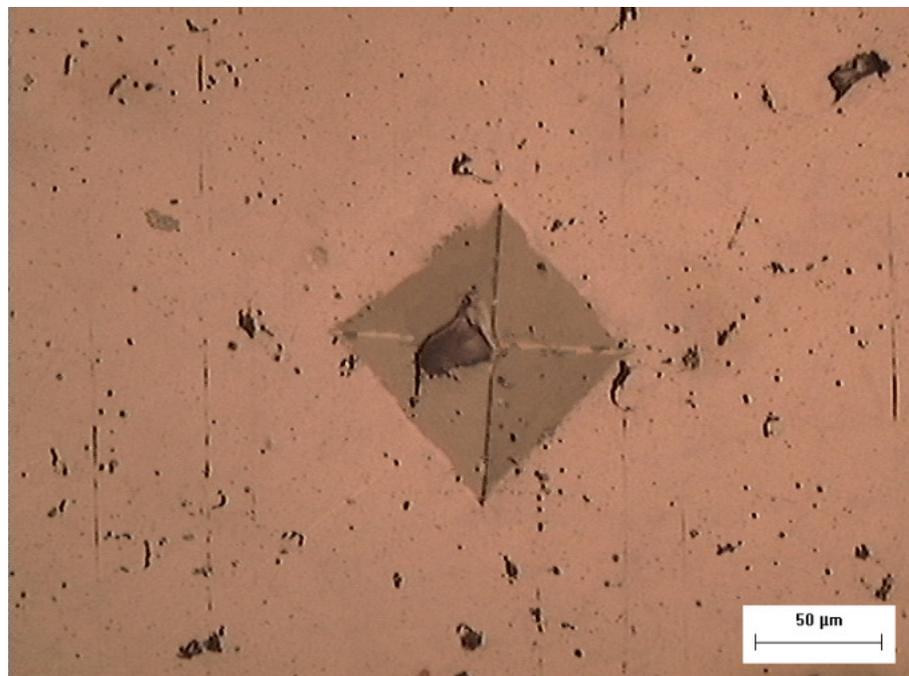


Figura D.6. Micrografia do ensaio de microdureza realizado na amostra de R2U 30

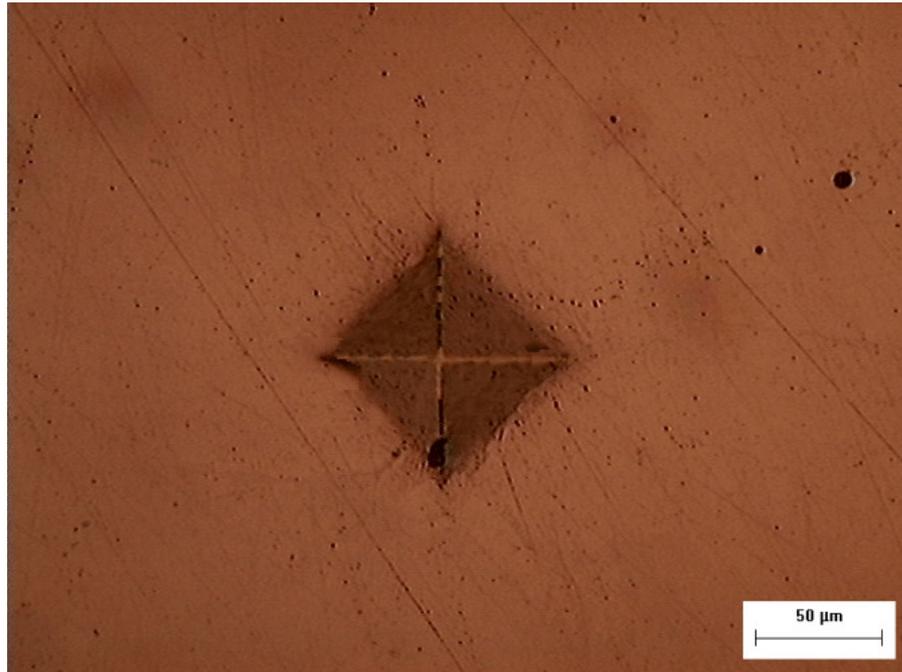


Figura D.7. Micrografia do ensaio de microdureza realizado na amostra de R2C 30

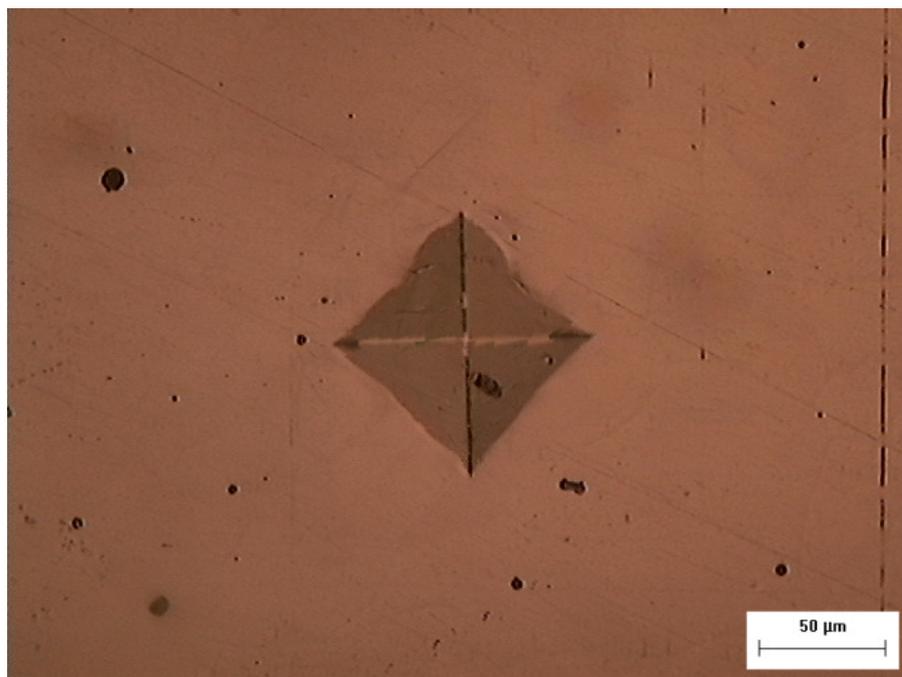


Figura D.8. Micrografia do ensaio de microdureza realizado na amostra de R2C 60

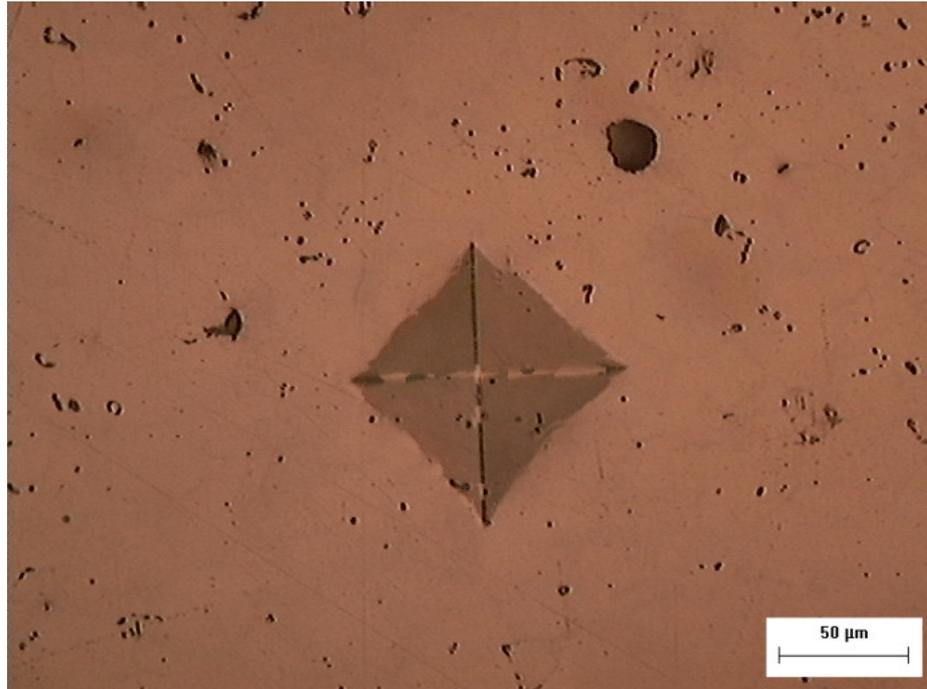


Figura D.9. Micrografia do ensaio de microdureza realizado na amostra R2U 60

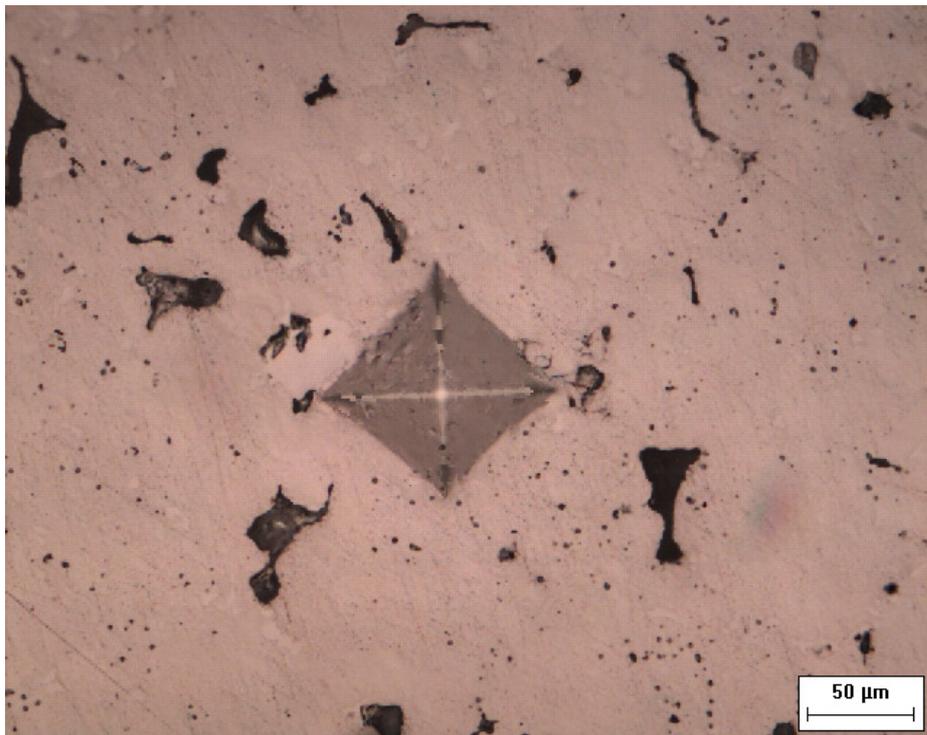


Figura D.10. Micrografia do ensaio de microdureza realizado na amostra R3C 30

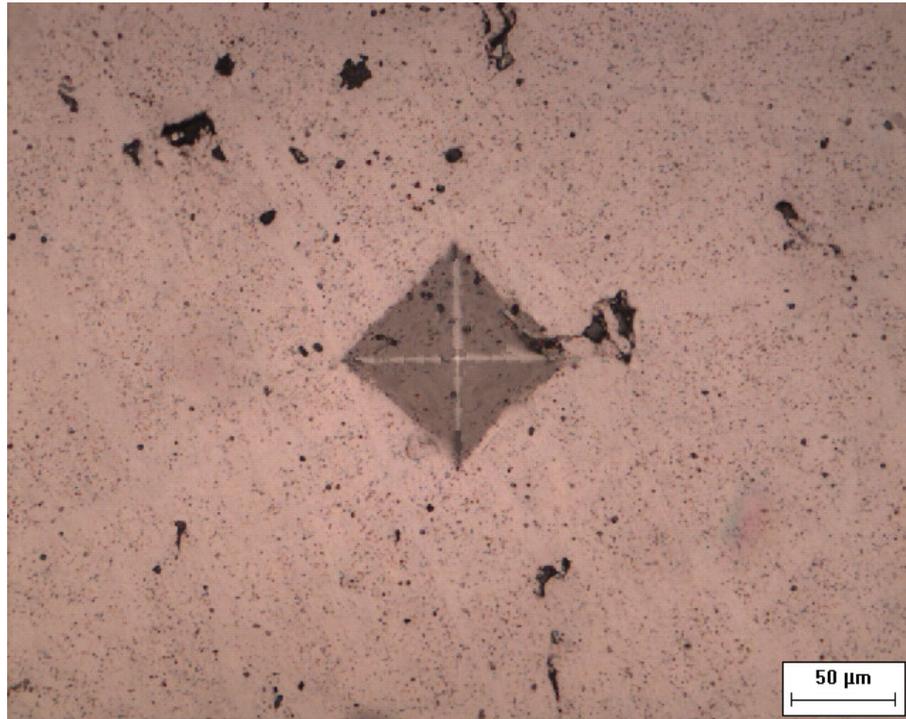


Figura D.11. Micrografia do ensaio de microdureza realizado na amostra R3C 30.

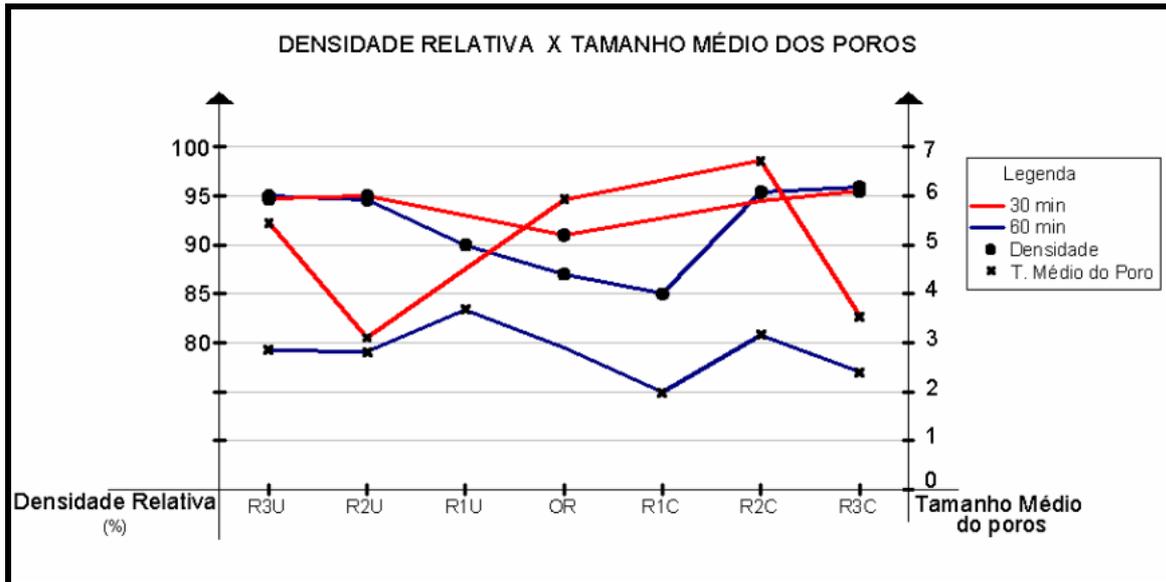


Figura D12. Gráfico indicativo da avaliação da densidade e tamanho médio de poros em função do tempo de sinterização (30/60minutos), rota adotada e tipo de carbetos.

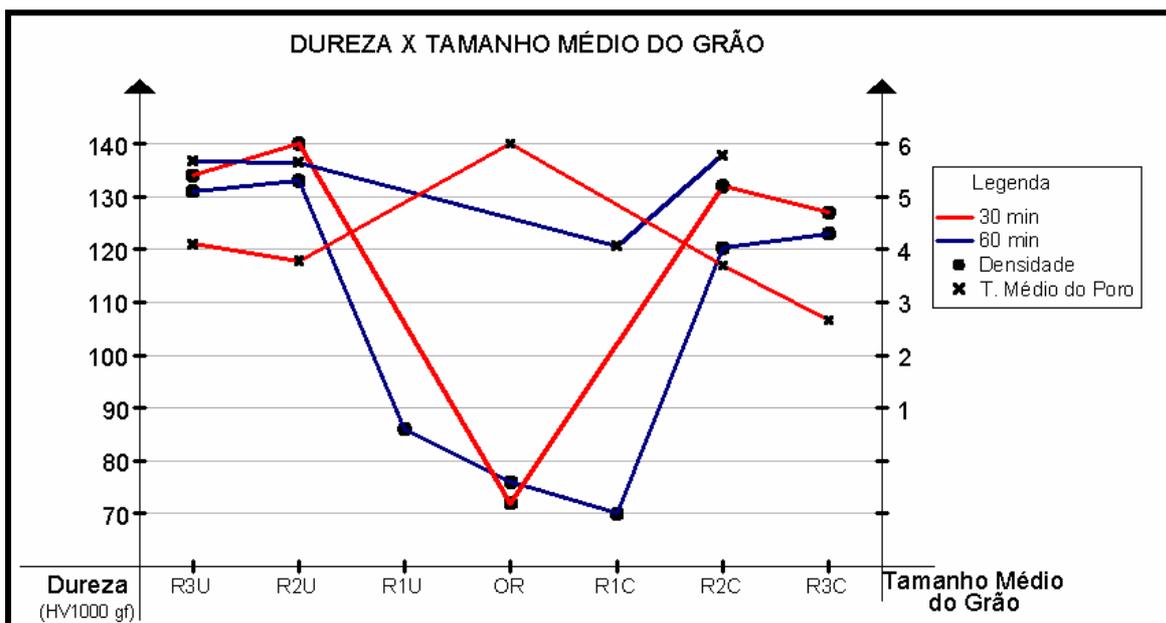


Figura D13. Gráfico indicativo da variação de dureza e tamanho médio de grãos em função do tempo de sinterização 30/60minutos, rota adotada e tipo de carbetos.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)