

Fernando da Costa Silva Araújo Júnior

Estudo do efeito da associação de cobre ao ferro manganês sobre as propriedades mecânicas de aços sinterizados

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, para obtenção do título de Mestre em Processos Industriais.

Área de concentração: Processos Industriais da Engenharia Química

Orientador: Dr. Daniel Rodrigues

São Paulo

Maio de 2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Dedicatória

Dedico esta obra a minha esposa Fernanda, por sua compreensão e apoio, e também aos meus filhos Pedro e André, que sacrificaram o convívio com o pai por dezenas de finais de semana, a fim de que este trabalho pudesse ser levado a termo.

Agradecimentos

Agradecimentos à Brassinter S.A. Indústria e Comércio, em especial ao seu diretor superintendente, Sr. Ary Frederico Torres Neto, pelo apoio financeiro ao projeto, bem como o fornecimento de materiais, equipamentos de produção e laboratório e mão de obra para a produção e ensaio dos corpos de prova.

RESUMO

A busca contínua por vias mais econômicas na indústria da Metalurgia do Pó tem resultado, ao longo dos anos, numa variedade cada vez maior de ligas disponíveis e num aprimoramento significativo do processo de fabricação.

Dentre estes aprimoramentos, destaca-se o aparecimento de fornos de sinterização com câmara de resfriamento convectivo acelerado após a zona de alta temperatura há pouco mais de uma década, que possibilitou a introdução da técnica de *sinter-hardening*. Esta técnica permite, através da combinação de ligas de temperabilidade adequadas ao resfriamento mais rápido, obterem-se microestruturas predominantemente martensíticas sem a necessidade de uma etapa de tratamento térmico posterior.

O molibdênio é um elemento que confere ao aço características adequadas para estas aplicações, porém seu alto custo restringe sua aplicação. Elementos como o cromo, o manganês e o silício também têm seu uso restrito devido à alta afinidade com o oxigênio.

Como o manganês é um elemento de liga abundante e de baixo custo, tem sido estudado como alternativa interessante ao molibdênio, níquel e cromo. Desde que adicionado por mistura, na forma de ferro manganês moído, o risco oxidação nas etapas de produção do aço em pó pode ser evitado e o impacto sobre a compressibilidade pode ser minimizado.

Porém, a afinidade do manganês por oxigênio, que pode levar à formação de redes de óxido nas interfaces das partículas e conseqüentemente baixa resistência à ruptura transversal, tem feito necessária a sinterização em temperaturas superiores a 1150°C, temperatura máxima viável em fornos contínuos de esteira metálica e atmosferas ricas em hidrogênio, com ponto de orvalho inferior a -55°C.

Estudou-se então a associação de cobre ao ferro manganês durante a etapa de moagem, como uma solução para a sua utilização em condições industrialmente viáveis, através da formação de uma fase líquida transiente, que levasse ao fortalecimento da união entre as partículas e, conseqüentemente ganho de resistência à ruptura transversal.

Planejou-se um arranjo experimental onde se variou a proporção entre ferro manganês e cobre em cinco níveis na preparação de um composto moído que foi adicionado a 2% e a 4% a um pó de ferro atomizado não-ligado, juntamente com 0,9% de grafite e 0,7% de lubrificante. Cada composição foi testada para três variáveis de processo da sinterização, temperatura de sinterização (1120°C e 1150°C), velocidade da esteira (90 e 120 mm/min) e porcentagem de hidrogênio na atmosfera (15% e 35%), num total de oitenta combinações.

Constatou-se que a utilização de ferro manganês moído não causou perda significativa de compressibilidade à mistura.

O aumento da dureza com o aumento da porcentagem adicionada do composto de cobre e ferro manganês foi o efeito mais importante sobre a dureza, seguido pela diminuição da dureza com o aumento da fração de cobre no composto.

Maior porcentagem do composto de cobre e ferro manganês na liga resultou em microestruturas predominantemente martensíticas e maiores durezas, porém em menores RRT. Substituindo parcialmente o ferro manganês por cobre no composto até uma fração de cobre igual a 0,5 para 4% de composto não causou queda na dureza, mas elevou consideravelmente a RRT.

A fração de cobre no composto de cobre e ferro manganês apresentou o efeito mais importante para a RRT, seguido pela porcentagem deste composto adicionada à liga. Os efeitos destas duas variáveis sobre a RRT foram opostos aos efeitos observados sobre a dureza. A RRT esteve relacionada à existência de interfaces não sinterizadas entre as partículas, atribuídas à presença do óxido de manganês.

Foi possível produzir corpos de prova com dureza média igual a 304 HV 10 e RRT média igual a 1070 MPa atingindo as metas de 300 HV10 de dureza e 1 GPa de RRT, partindo de pó de ferro atomizado não-ligado, misturado com 0,9% de grafite e 2,75% de um composto moído formado por cobre e ferro manganês em iguais proporções, encontrando uma combinação de parâmetros em que houve difusão suficiente de manganês no aço para alcançar a dureza almejada, porém evitando-se o excesso de ferro manganês.

Palavras-chave: sinter-hardening, aços sinterizados, sinterização, manganês, cobre, ferro manganês.

ABSTRACT

Study of the effect of copper association to ferromanganese on the mechanical properties of sintered steels.

The continuous search for cost effective routes in the powder metal industry has lead, through the years, to a wider variety of available alloys and significant improvements in processing.

Amongst these it improvements, it is distinguished the appearance of sintering furnaces equipped with accelerated convective cooling units right after the high temperature zone, about a decade ago, that made the introduction of the sinter-hardening technique possible. This technique has made it possible, through the combination of the fast cooling and alloys with adequate hardenability, to get martensitic microstructures one-step, without the need for post-sintering heat treatment.

Molybdenum is an alloying element that brings the needed characteristics to the steel and makes it suitable for these applications, however its high cost restricts its use. Elements as chromium, manganese and silicon also have restricted use due to their high affinity for oxygen.

However, manganese is an abundant and low cost alloying element that has been studied as an interesting alternative to molybdenum, nickel and chromium. Once added by mixture as milled ferromanganese, the risk of oxidation in the steel powder production steps can be prevented and the impact on the compressibility can be minimized.

The manganese affinity for oxygen requires the use of temperatures above 1150°C, though, which is the maximum viable temperature for metallic belt continuous sintering furnaces, and hydrogen rich atmospheres with dew point below -55°C.

The association of copper to the milling step was then studied as a way to make use of ferromanganese at industrially viable conditions, through the formation of a liquid phase that would reinforce the particles bonds and lead to higher transverse rupture strength (TRS).

An experimental arrangement was planned where the proportion between ferromanganese and copper was set to five levels and each proportion was tested in two levels for four variables: sintering temperature (1120°C - 1150°C), belt speed (90 – 150 mm/min), Hydrogen percentage in the gas mix (15% - 35%) and the added percentage (2% - 4%) of the milled compound copper + ferromanganese, resulting in a total of eighty combinations.

It has been found that the milled ferromanganese did not decrease the iron mix compressibility.

The increase of hardness with the increase of the compound ferromanganese plus copper added percentage was the strongest effect found on hardness, followed by the decrease of hardness with the increase of the copper fraction in the compound. Higher compound percentage resulted in mainly martensitic microstructures and higher hardness, although lower TRS.

The copper fraction in the compound showed the most important effect, followed by the compound percentage in the mix. Both effects were found to be the opposite from the effect observed for hardness.

TRS was related to the presence of not sintered interfaces between particles, regarded to the presence of manganese oxide. Partial replacement of the ferromanganese by copper in the compound up to a copper fraction of 0,5 for 4% compound did not decrease hardness but notable increased the TRS.

It was possible to achieve 304 HV 10 for hardness and 1070 MPa for TRS and hit the targets of 300 HV 10 and 1 GPa, with atomized non-alloyed powder admixed to 0,9% graphite and 2,75% of a milled 05/05 copper–ferromanganese compound, by finding a sintering parameters combination for enough manganese diffusion to the steel to reach the hardness target while avoiding ferromanganese excess.

Key-words: sinter-hardening, powder metallurgy, sintered steels, manganese, ferromanganese, copper.

Lista de ilustrações

Figura 1	Fluxo de processo comparativo convencional <i>versus sinter-hardening</i>	20
Figura 2	Forno de sinterização com câmara de resfriamento convectivo forçado entre a câmara quente e as câmaras de resfriamento convencionais, por camisa d'água, utilizado neste estudo	22
Figura 3	Limite de resistência à tração versus quantidade total de bainita e martensita para o mesmo aço Fe-3,2Mn-1,2Si-0,35C (ZHANG;SANDSTROM,2004).	24
Figura 4	Pescoços de sinterização entre partículas de pó de ferro: a)MEV ; b)Em corte (Nital 2%) (SALAK,1995)	25
Figura 5	Efeito do tempo à temperatura a diferentes temperaturas sobre o limite de escoamento e limite de resistência à tração para uma liga Fe-1Mn-1Si-0,9Cr-0,8Mo-0,55C compactada a 690 MPa (LINDSLEY,2004).	26
Figura 6	Taxas de resfriamento a partir do perfil de temperatura típico durante o resfriamento (SCHMIDT et al,2004).	28
Figura 7	Variação da taxa de resfriamento média entre 550°C e 350°C, em função da proporção de H ₂ na atmosfera de resfriamento (BLAIS;SERAFINI;JR,L'ESPÉRANCE,2005).	29
Figura 8	Efeito da temperatura de revenimento sobre a RRT e a dureza aparente de um aço 1,4Ni-1,25Mo-0,4Mn-2,0Cu-0,8C com densidade 7,0g/cm ³ e sinterizado a 1120°C por sob atmosfera de 90%N ₂ -10%H ₂ (MARUCCI et al,2004).	29
Figura 9	Efeito da % de grafite sobre a dureza aparente após sinterização e após revenimento. Fe-1Mo-0,9Ni-0,45Mn-0,45Cr + 2%Cu (RUAS;CHAGNON,1997)	31
Figura 10	Efeito % de grafite sobre o limite de resistência à tração após sinterização e após revenimento. Fe-1Mo-0,9Ni-0,45Mn-0,45Cr + 2%Cu (RUAS;CHAGNON,1997)	31
Figura 11	Efeito da densidade e %C sobre o limite de resistência à tração para um aço Fe-0,9Ni-1,0Mo-0,45Mn-0,45Cr-(0,65/0,8)C (CHAGNON;RUAS, 1999)	32
Figura 12	Efeito da densidade e %C sobre a energia absorvida no ensaio Charpy sem entalhe para o mesmo aço (CHAGNON;RUAS,1999)	32
Figura 13	Influência dos elementos de liga sobre a dureza da ferrita (SALAK,1995)	34
Figura 14	Relação entre a porcentagem em volume de austenita retida e a porcentagem de carbono de amostras após <i>sinter-hardening</i> (MURPHY;BARAN,2004).	34
Figura 15	Diagrama de fase do sistema ferro–cobre (ASM International).	35
Figura 16	Efeito da concentração de oxigênio sobre a compressibilidade de um aço pré-ligado ao cromo (DAVALA;GRAHAM;CAUSTON,1998).	38

Figura 17	Diagrama de Ellingham para o equilíbrio metal-óxido (RICHARDSON;JEFFES, 1948 apud LALL,1993).	42
Figura 18	Relação entre o ponto de orvalho do hidrogênio e a temperatura de equilíbrio para a redução de diversos óxidos (BEATSON,1958 apud JONES,1960)	44
Figura 19	Efeito da diluição do hidrogênio sobre a fração PH ₂ /PH ₂ O (MITCHEL,2000).Diagrama de fases Cu-Mn (ASM International)	46
Figura 20	Diagrama de fases Cu-Mn (ASM International)	51
Figura 21	Corte a 1050 °C do diagrama ternário Fe-Mn-Cu (ASM International), com a linha (Mn-17Fe) + Cu.	52
Figura 22	Corte a 1150 °C do diagrama ternário Fe-Mn-Cu (ASM International), com a linha (Mn-17Fe) + Cu.	53
Figura 23	Fluxograma do processo de produção dos corpos de prova, indicando as variáveis do arranjo experimental em suas respectivas etapas.	56
Figura 24	Exemplo de análise de efeito principal. A variável 1 apresenta efeito principal significativo sobre a dureza, pois a média para o nível 1 não está contida no intervalo de confiança da média para o nível -1, representada pelas linhas pontilhadas. A variável 2 não apresenta efeito principal significativo sobre a dureza, pois a média para o nível 1 está contida no intervalo de confiança da média para o nível -1.	57
Figura 25	Exemplo de análise de interações.A célula branca apresenta uma interação significativa entre a variável 1 e a variável 2 para a dureza.	57
Figura 26	Foto da câmara de resfriamento convectivo acelerado do forno Abbott. As peças chegam da câmara de sinterização à esquerda e recebem o fluxo de gás frio através dos injetores. Parte da atmosfera injetada dirige-se para a câmara de sinterização e parte é captada pela coifa que se vê por trás dos injetores, passa pelo trocador de calor e através do ventilador centrífugo é pressurizada e injetada novamente, junto com atmosfera virgem, sobre as peças.	61
Figura 27	Fluxo da atmosfera na câmara de resfriamento da figura 26. As mangueiras identificadas como injetores estão ligadas a barras transversais com furos direcionados para baixo. O retorno da atmosfera após a injeção, para a recirculação, se dá entre as estas barras.	62
Figura 28	Dispositivo de ensaio de RRT	63
Figura 29	Dureza em função da carga aplicada para um aço sinterizado Fe-2Cu com densidade igual a 7,2g/cm ³ , carbonitretado por duas horas a 850°C e temperado em óleo (KVIST,1979).	65

- Figura 30 Seção polida de uma amostra de ferro manganês moído com cobre na proporção 0,50/0,50. As partículas cinzas e de formato angular (a) são de ferro manganês, enquanto as mais claras (b) são de cobre. Microscópio óptico – sem ataque. 66
- Figura 31 Imagem de elétrons retroespalhados de uma seção polida da mistura de composição nominal Fe-1,6Mn-2,0Cu-0,932C. MEV. 67
- Figura 32 Efeito da adição de composto e da composição deste composto sobre a densidade relativa dos corpos de prova compactados a 600 MPa 68
- Figura 33 Taxas de resfriamento para diferentes temperaturas e porcentagens de hidrogênio na atmosfera, para velocidade da esteira igual a 150 mm/min. 69
- Figura 34 Taxas de resfriamento para diferentes temperaturas e porcentagens de hidrogênio na atmosfera, para velocidade da esteira igual a 90 mm/min. 70
- Figura 35 Efeito principal das variáveis de processo sobre a dureza. 71
- Figura 36 Corpos de prova com 2% (a) e 4% (b) de composto com fração de cobre igual a 0,25. 1120°C - 90 mm/min - 15% H₂. O corpo de prova com 2% de composto é predominantemente perlítico, enquanto o corpo de prova de 4% de composto é predominantemente martensítico. Microscópio óptico - ataque: Nital 3%. 72
- Figura 37 Mesmo corpo de prova da figura 36^a. As regiões mais claras (1) localizam-se à volta dos poros, região onde se observou a presença de martensita na figura 36a. MEV – imagem de elétrons retroespalhados. 73
- Figura 38 Microanálise eletrônica EDS do ponto 1 da figura 37, mostrando os picos que representam a presença de C, Fe, Mn e Si. Mn e Si estão presentes no ferro manganês 73
- Figura 39 Microanálise eletrônica EDS do ponto 2 da figura 37, mostrando os picos que representam a presença de C e Fe. Não há evidência da presença de manganês. 74
- Figura 40 Efeito da interação entre % de composto e fração de cobre no composto sobre a dureza. 75
- Figura 41 Corpos de prova com 4% de composto, sendo a fração de cobre no mesmo igual a 0,5 (a) e 0,75 (b). 1120°C, 90 mm/min e 15% H₂. Predominância de martensita na foto a e de perlita na foto b. Microscópio óptico - ataque: Nital 3%. 76
- Figura 42 Corpo de prova com 2% de composto com fração de cobre igual a 0,75 - 1120°C, 150 mm/min, 15% H₂. Poro com cerca de 40 μm contendo composto não dissolvido no aço. 76
- Figura 43 Efeito principal do local de medição sobre a dureza. 78

- Figura 44 Interações entre local de medição e %H₂ na atmosfera de sinterização para a dureza. 78
- Figura 45 Interações da fração de cobre no composto com a temperatura de sinterização, velocidade da esteira e porcentagem de hidrogênio na atmosfera. 79
- Figura 46 Efeitos principais das variáveis de processo sobre a RRT. Considerou-se que uma variável apresentou efeito principal estatisticamente significativo sobre a RRT quando a RRT média para um determinado nível desta variável não estava contida no intervalo de 95% de confiança da RRT média para outro nível. O I_c calculado foi igual à média \pm 32 MPa, porém as linhas pontilhadas correspondentes foram omitidas e os efeitos principais não significativos apresentados em células cinzas. 81
- Figura 47 Corpos de prova com 4% de ferro manganês sem cobre, sinterizados a 1120°C, com 15% H₂ e velocidade da esteira igual a 150 e 90 mm/min. As setas indicam interfaces entre partículas onde não se formaram pescoços de sinterização. Microscópio óptico - sem ataque. 82
- Figura 48 Corpos de prova com 4% de composto com fração de cobre igual a zero (a) e 0,5 (b). 1150°C – 90 mm/min - 15% H₂. As setas indicam interfaces entre partículas onde não se formaram pescoços de sinterização. Microscópio óptico - sem ataque. 83
- Figura 49 Interações entre as variáveis porcentagem de composto, fração de cobre no composto, e velocidade da esteira para a RRT. 85
- Figura 50 Dureza em função da fração de cobre no composto para 4% de composto. 1150°C – 90 mm/min - 15%H₂. As barras de erro correspondem ao intervalo de 95% de confiança para as médias. 87
- Figura 51 RRT em função da fração de cobre no composto para 4% de composto. 1150°C – 90 mm/min - 15%H₂. As barras de erro correspondem ao intervalo de 95% de confiança para as médias. 87
- Figura 52 Dureza em função da % do composto 0,5 cobre / 0,5 ferro manganês, para composto moído e composto misturado após a moagem do ferro manganês. 1150°C – 90 mm/min - 15%H₂. As barras de erro correspondem ao intervalo de confiança de 95% para as médias 88
- Figura 53 RRT em função da % do composto 0,5 cobre / 0,5 ferro manganês, para composto moído e composto misturado após a moagem do ferro manganês. 1150°C – 90 mm/min - 15%H₂. As barras de erro correspondem ao intervalo de confiança de 95% para as médias. 89

- Figura 54 Dureza em função da % de composto moído, com fração de cobre = 0,5. 1150°C – 90 e 100 mm/min - 15%H₂. As barras de erro correspondem ao intervalo de confiança de 95% para as médias. 90
- Figura 55 RRT em função da % de composto moído, com fração de cobre = 0,5. 1150°C - 90 e 100 mm/min - 15%H₂. As barras de erro correspondem ao intervalo de confiança de 95% para as médias 91
- Figura 56 Microanálises EDS sobrepostas de carbono, cobre e manganês da superfície ao centro de uma partícula (MEV). 4% de composto - fração de cobre igual a 0,5 - 1150°C - 90 mm/min - 15% H₂. O carbono se difundiu homogeneamente ao longo da linha, enquanto o cobre e o manganês mantiveram-se restritos às regiões próximas aos poros. 92

Lista de tabelas

Tabela 1: Quantidade de cada fase na microestrutura do aço Fe-3,2Mn-1,2Si-0,35C sinterizada em hidrogênio puro a diferentes temperaturas e por tempos diferentes (ZHANG,SANDSTROM 2004).	23
Tabela 2: Porcentagens de martensita produzidas a partir de diferentes taxas de resfriamento para um aço com 1,5%Mo, 2%Cu e 1%Grafite, excluindo-se os poros (FILLARY;CAUSTON;LAWLEY,2003).	27
Tabela 3: D_X/D_{Fe} , sendo D_X o coeficiente de difusão do elemento de liga no ferro- α e D_{Fe} o coeficiente de auto-difusão do ferro- α , fator multiplicador da temperabilidade para 1% em massa de elemento de liga e energia livre de formação do óxido a 1000°C para os elementos de liga mais comumente utilizados na metalurgia do pó (SALAK,1995).	37
Tabela 4: Efeito da adição de carbono (em aço não-ligado), de manganês e de níquel sobre a temperatura M_i .	37
Tabela 5: Pressão de vapor de alguns elementos a diferentes temperaturas (SALAK,1995).	40
Tabela 6: Ponto de orvalho em graus Celsius requerido para a sinterização de aços em atmosfera de hidrogênio (CAUSTON;LINDSLEY,2004).	45
Tabela 7: Perda de carbono durante a sinterização em função da %C e da %Mn. (CAMPOS;SANCHES;TORRALBA,2003).	47
Tabela 8: Composições químicas do ferro manganês, ASC 100.29 e Astaloy CrL	54
Tabela 9: Tabela de preparação das misturas	59
Tabela 10: Condições de sinterização previstas no arranjo experimental	60
Tabela 11: Resultados dos ensaios Fisher	66

Lista de abreviaturas e siglas

ASM	American Society for Metals
EPMA	European Powder Metallurgy Association
JPMA	Japan Powder Metallurgy Association
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MPIF	Metal Powder Industry Federation
RRT	Resistência à ruptura transversal

Lista de símbolos

ΔG°	:	energia livre de formação	[J/mol]
ferro- γ	:	fase austenítica do aço	
M_i	:	temperatura de início da transformação martensítica	
HV	:	dureza Vickers	
HRC	:	dureza Rockwell C	

Sumário

1 INTRODUÇÃO	18
2 DESENVOLVIMENTO	22
2.2 Objetivos	22
2.2 Revisão Bibliográfica	22
2.2.1 Efeito das variáveis de processo	23
2.2.1.1 Efeito da temperatura de sinterização	23
2.2.1.2 Efeito do tempo de sinterização	25
2.2.1.3 Efeito da taxa de resfriamento	27
2.2.1.4 Efeito da atmosfera	28
2.2.1.5 Efeito do revenimento	29
2.2.2 Efeito da matéria-prima	31
2.2.2.1 Efeito da densidade	31
2.2.2.2 Efeito do método de adição	32
2.2.2.2 a) Misturados	32
2.2.2.2 b) Parcialmente ligados	33
2.2.2.2 c) Pré-ligados	33
2.2.2.2 d) Ligas híbridas	33
2.2.2.3 Efeito dos elementos de liga	33
2.3 O problema do manganês	40
2.4 Materiais e métodos	54
2.4.1 Matérias-primas utilizadas	54
2.4.2 Arranjo experimental	55
2.4.3 Moagens	55
2.4.5 Preparação das misturas	58
2.4.6 Compactação	59
2.4.7 Sinterização	60
2.4.8 Determinação da RRT	62
2.4.9 Determinação da dureza superficial	63
2.4.10 Microscopia	65
2.5 Resultados e discussão	66
2.5.1 Resultados das moagens e seus efeitos sobre a compressibilidade das misturas .	66
2.5.2 Análise das taxas de resfriamento	68

2.5.3 Análise dos resultados de dureza	71
2.5.4 Análise dos resultados de RRT	80
2.5.5 Otimização dos efeitos.....	86
3 CONCLUSÕES	93
Referências	95
Referências consultadas	100
Anexo A	102
Anexo B	103
Anexo C	104
Anexo D	105

1 INTRODUÇÃO

A metalurgia de pó é um método eficiente e econômico para produzir componentes de formatos simples ou complexos, com tolerâncias dimensionais estreitas, a partir de ligas ferrosas e não ferrosas. Dentre suas principais vantagens, podemos relacionar:

- Elimina ou minimiza operações de usinagem.
- Minimiza a perda de material durante o processo de produção, mantendo na peça acabada tipicamente mais de 97% da matéria-prima utilizada no início do processo produtivo.
- Permite a utilização de uma grande variedade de ligas.
- Resulta em bom acabamento superficial.
- Proporciona porosidade controlada para autolubrificação ou filtragem.
- Facilita a obtenção de formatos complexos, inviáveis para outros processos de conformação.

Metais em pó, elementares ou pré-ligados, são misturados a um lubrificante, tipicamente 0,7% a 0,8% de estearato de zinco, e compactados em matrizes metálicas a pressões em geral entre 450 e 600 MPa. A compactação a frio garante ao compactado, ou peça “verde”, bastante precisão dimensional, uma vez que a mesma copia o formato da matriz.

A resistência do compactado, importante para o seu manuseio antes da sinterização, é proveniente da deformação plástica das partículas e do intertravamento mecânico entre cada partícula e as demais à sua volta. Assim, quanto mais irregular o seu formato, maior a resistência da peça verde, porém menores são as densidades possíveis de se atingir na compactação.

Como regra geral, as propriedades físicas e mecânicas melhoram com o aumento da densidade. Assim, o método escolhido para a fabricação de um componente, bem como a matéria-prima a ser utilizada dependerá da performance requerida.

Por exemplo, buchas autolubrificantes são compactadas tipicamente entre 75% e 80% da densidade teórica para garantir a existência da porosidade interconectante que deverá reter óleo após uma impregnação a vácuo. Peças de amortecedor, como pistões e corpos de válvula, são compactadas tipicamente na faixa de 80% a 85% da densidade teórica e peças estruturais de solicitação mecânica mais elevada são normalmente compactadas a até 90% da densidade teórica, o que corresponde a aproximadamente $7,1 \text{ g/cm}^3$ para o aço.

Densidades acima deste limite são possíveis, mas tornam o processo mais complexo e oneroso, seja pelo custo do ferramental, que precisa suportar pressões de compactação mais elevadas, ou pelas modificações necessárias no processo de compactação, como o pré-aquecimento da matéria-prima e ferramentais, por exemplo.

Após a compactação, os componentes são submetidos à sinterização. Na sua forma mais econômica, e por isso mesmo mais comumente utilizada, a sinterização se dá em fornos contínuos de esteira metálica, sob atmosfera controlada e em temperaturas normalmente entre 60% e 80% do ponto de fusão da liga utilizada.

Tipicamente, um forno contínuo de sinterização pode ser dividido em três zonas, sendo a primeira uma zona de pré-aquecimento que remove o lubrificante utilizado na compactação, seguida pela zona de sinterização propriamente dita, ou zona quente, na qual ocorre ligação metalúrgica entre as partículas e difusão dos elementos de liga. A terceira zona é a zona de resfriamento, normalmente obtido através da utilização de camisa d'água e que, nos fornos atuais, pode contar com um dispositivo de aceleração do resfriamento por convecção.

Após a sinterização, os componentes podem ser submetidos a diversas etapas posteriores. Peças em aço sinterizado podem exigir etapas de calibragem ou usinagem para manter tolerâncias dimensionais mais estreitas, recompactação e ressinterização para aumento da densidade e tratamentos térmicos como oxidação a vapor, nitretação, cementação, carbonitretação, têmpera e revenimento para atingir propriedades mecânicas específicas.

Quando o processo produtivo de um componente sinterizado não exige calibragem para ajuste dimensional após a sinterização, nem a execução de operações de usinagem como a execução de roscas, rasgos, furos etc., a utilização do resfriamento convectivo acelerado mencionado, associado a uma liga com temperabilidade adequada, possibilita obter componentes sinterizados e temperados diretamente do forno de sinterização, processo conhecido como *sinter-hardening*, eliminando-se a necessidade de tratamento térmico posterior.

A indústria da metalurgia do pó está sob constante desafio para encontrar novas soluções que levem a custos cada vez mais baixos e de preferência a propriedades mecânicas cada vez mais altas. Propriedades mecânicas cada vez mais altas para componentes de alta solicitação mecânica, como engrenagens de caixa de câmbio e bielas de motores a combustão, por exemplo, são obtidas atualmente através da compactação a morno a densidades mais altas, sinterização a temperaturas cada vez mais altas e forjamento ou adensamento superficial após sinterização, dentre outros processos específicos.

Tais processos, embora se apresentem muitas vezes como uma solução para viabilizar a fabricação por metalurgia do pó de um componente forjado, fundido ou usinado, com redução de custo final, na maioria das vezes não levam a reduções de custo no caso de componentes já amplamente fabricados pela metalurgia do pó.

Componentes sinterizados de média solicitação mecânica, como gatilhos, engrenagens e atuadores utilizados em ferramentas elétricas, por exemplo, são aplicações típicas em que a busca por uma rota mais econômica, sem perda das propriedades mecânicas, é uma constante.

Neste ponto, a eliminação de uma etapa de processo através da introdução do processo chamado *sinter-hardening* torna-se uma opção vantajosa. Este processo pode oferecer uma vantagem significativa de custo sobre a têmpera e revenimento convencionais através da redução do número de etapas de processo necessárias para se alcançar a dureza e/ou resistência mecânica desejadas, como mostrado na figura 1.

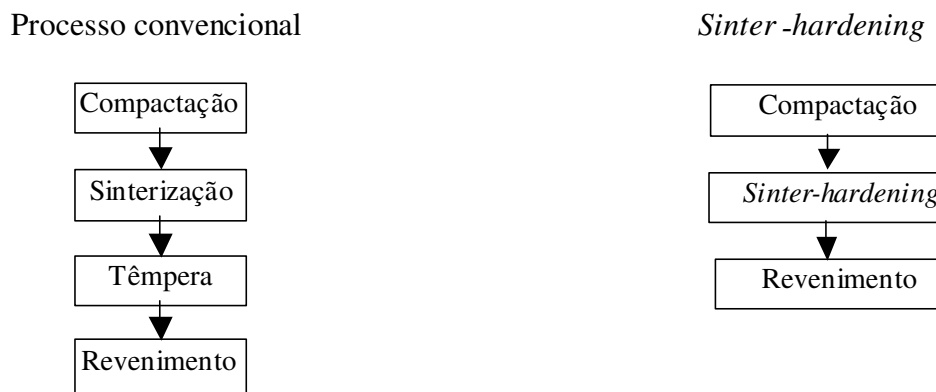


Figura 1: Fluxo de processo comparativo convencional *versus sinter-hardening*

As ligas mais utilizadas para este processo tem sido aquelas em que molibdênio e/ou níquel e/ou cromo são dissolvidos no aço líquido antes da produção das partículas por atomização, invariavelmente acompanhados por adições de cobre em pó e grafite em pó. Porém, algumas limitações precisam ser consideradas.

O molibdênio, apesar de conferir boa temperabilidade ao aço, sem grande impacto sobre a compressibilidade, devido ao seu pequeno efeito de endurecimento por solução sólida no ferro e ser pouco sensível à oxidação durante as etapas de produção do aço em pó (CAUSTON;FULMER,1992), tem um custo excessivamente alto, o que pode eliminar a vantagem econômica do *sinter-hardening*. O níquel, apesar do custo menor que o do molibdênio, reduz significativamente a compressibilidade do aço em pó (SALAK,1995), além de não ter um efeito tão grande sobre sua temperabilidade (TAKUR et al,2004). Já o cromo

demanda cuidados especiais na produção do aço em pó, pois sua oxidação leva a reduções marcantes na compressibilidade do aço em pó e diminui seu efeito sobre a temperabilidade (DAVALA;GRAHAM;CAUSTON,1998).

A Brassinter, fabricante brasileira de produtos em aço sinterizado e pioneira na utilização de *sinter-hardening* no Brasil, vem se utilizando destes pós pré-ligados há vários anos com sucesso, especialmente os ligados ao molibdênio. Porém, no Brasil apenas se produz ferro em pó não ligado, ou seja, todos os pós pré-ligados tem que ser importados, sendo que os principais fabricantes se localizam nos EUA, Canadá, Suécia e Japão.

Como consequência, o custo da matéria-prima torna-se mais alto e limita-se a capacidade do metalurgista em adequar a composição química do aço à melhor relação entre o custo e as propriedades mecânicas desejadas. Uma solução que vem sendo estudada por pesquisadores na Inglaterra, Polônia e República Tcheca nos últimos anos é a utilização do manganês, elemento de liga bastante comum na aciaria, de baixo custo e de alto impacto sobre a temperabilidade do aço.

Tem-se estudado a adição do manganês na forma de adições de ferro manganês em pó na etapa de preparação da mistura de pós. Este tipo de adição contorna o problema de oxidação e redução da compressibilidade que o manganês apresenta se adicionado ao aço líquido antes da atomização.

O problema enfrentado pelos pesquisadores é a oxidação do manganês durante a sinterização, que leva a resultados baixos de limite de resistência à tração e de resistência à ruptura transversal (RRT) quando a temperatura, o ponto-de-orvalho e porcentagem de hidrogênio na atmosfera não são suficientes para evitar esta oxidação (CIAS et al,1999;YOUSEFFI et al,2000)

Atualmente, as soluções para se evitar a oxidação do manganês durante a sinterização são incompatíveis com o resfriamento rápido empregado no *sinter-hardening*, seja pela alta temperatura empregada (CIAS et al,1999;YOUSEFFI et al,2000),incompatível com os fornos típicos, seja pela adoção de sinterização em caixa, para temperaturas convencionais (CIAS et al,1999;MITCHEL,2000;DUDROVÁ et al,2004).

Neste trabalho, estuda-se a possibilidade de se associar através de moagem o cobre com o ferro manganês em pó, para que a fase líquida proveniente do cobre durante a sinterização possa evitar ou minimizar a presença de óxido de manganês nas interfaces das partículas no aço sinterizado, elevando a RRT.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Objetivos

Eliminar ou minimizar a presença de óxido de manganês nas interfaces das partículas no aço sinterizado, elevando a RRT , utilizando-se para isso da fase líquida proveniente do cobre durante a sinterização.

A liga resultante deve possibilitar a obtenção de dureza e resistência à ruptura transversal (RRT) suficientes para aplicações de média solicitação, ou seja, dureza da ordem de 300 HV10 e RRT da ordem de 1 GPa, através da sinterização em temperaturas convencionais, com taxas de resfriamento possíveis nos fornos disponíveis atualmente e sob condições viáveis em escala industrial.

2.2 Revisão bibliográfica

Uma boa definição para este processo, chamado de *sinter-hardening*, foi dada por Chagnon e Trudel (CHAGNON;TRUDEL,2002): *Sinter-hardening* é definido como um processo no qual ocorre transformação martensítica quando peças produzidas por metalurgia do pó são resfriadas a partir da temperatura de sinterização.

Fornos equipados com resfriamento convectivo forçado, como o mostrado na figura 2, já são fabricados no Brasil, sob licença de fabricantes internacionais. Entretanto, a ocorrência de transformação martensítica não depende apenas do resfriamento acelerado, mas de uma compatibilidade entre a taxa de resfriamento conseguida no equipamento e a temperabilidade da liga utilizada.

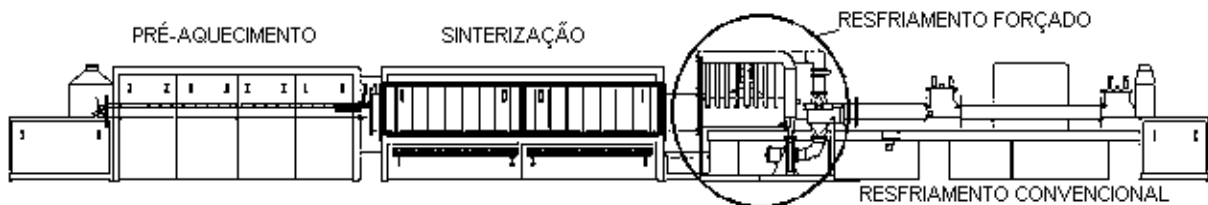


Figura 2: Forno de sinterização com câmara de resfriamento convectivo forçado entre a câmara quente e as câmaras de resfriamento convencionais, por camisa d'água, utilizado neste estudo. Na câmara de resfriamento convectivo forçado, a atmosfera do forno é recirculada, passando por um trocador de calor e reinjetada sobre as peças que deixam a câmara de sinterização.

2.2.1 Efeitos das variáveis de processo

Assim, conhecidas as características construtivas dos equipamentos disponíveis, torna-se necessário compreender o efeito dos parâmetros de processo envolvidos, bem como o efeito da matéria-prima. De uma forma geral, o efeito de cada uma destas variáveis já vem sendo estudado há mais de uma década e encontra-se bem descrito, como demonstrado a seguir.

2.2.1.1 Efeito da temperatura de sinterização

Haberberger, Hanejko e Baran (HABERBERGER;HANEJKO;BARAN,2001) observaram que uma temperatura de sinterização mais alta promove microestruturas mais homogêneas e, de uma maneira geral, melhores propriedades mecânicas.

A homogeneidade da microestrutura final depende, entre outros fatores, da difusão dos elementos de liga que não estavam dissolvidos no aço antes da sinterização. Assim, esta homogeneidade depende da taxa de difusão dos elementos de liga no aço, sendo esta função dos coeficientes de difusão ou difusividade destes elementos no aço.

Uma vez que a difusividade aumenta com o aumento da temperatura, conforme a relação $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ (SHEWMON,1989), temperaturas de sinterização mais altas permitem então maior difusão de elementos de liga e assim um conseqüente aumento da temperabilidade (DEGOLX;GRIFFO;GERMAN,2000 apud TAKUR et al,2004).

Zhang e Sandstrom (ZHANG;SANDSTROM,2004) estudaram o efeito da temperatura de sinterização sobre num aço de composição Fe-3,2%Mn-1,2%Si-0,35%C, preparado por mistura de pó de ferro com uma ferro-liga contendo ferro, manganês e silício, e utilizando uma taxa de resfriamento de aproximadamente 40°C/min. Seus resultados estão reproduzidos na tabela 1 e demonstram o aumento da quantidade de bainita e martensita em detrimento da quantidade de ferrita e perlita com o aumento da temperatura.

Tabela 1: Quantidade de cada fase na microestrutura do aço Fe-3,2Mn-1,2Si-0,35C sinterizada em hidrogênio puro a diferentes temperaturas e por tempos diferentes (ZHANG,SANDSTROM 2004).

	1100°C - 30 min	1200°C - 30 min	1250°C - 30 min	1200°C - 90 min
ferrita	15,1%	6,6%	5,6%	2,7%
perlita	62,1%	45,2%	35,1%	24,2%
ferrita + perlita	73,2%	51,8%	40,7%	26,9%
bainita + martensita	27,8%	48,2%	59,3%	73,1%

O mesmo estudo demonstra a relação direta entre a microestrutura e o limite de resistência à tração, mostrado na figura 3. Observa-se que ocorre um aumento linear do limite de resistência à tração com o aumento da porcentagem de bainita e ferrita.

O aumento da temperatura de sinterização também desloca o máximo da resistência à tração para teores de carbono mais baixos, devido à maior fração de austenita retida encontrada em teores mais altos (CHAGNON;TRUDEL,1997).

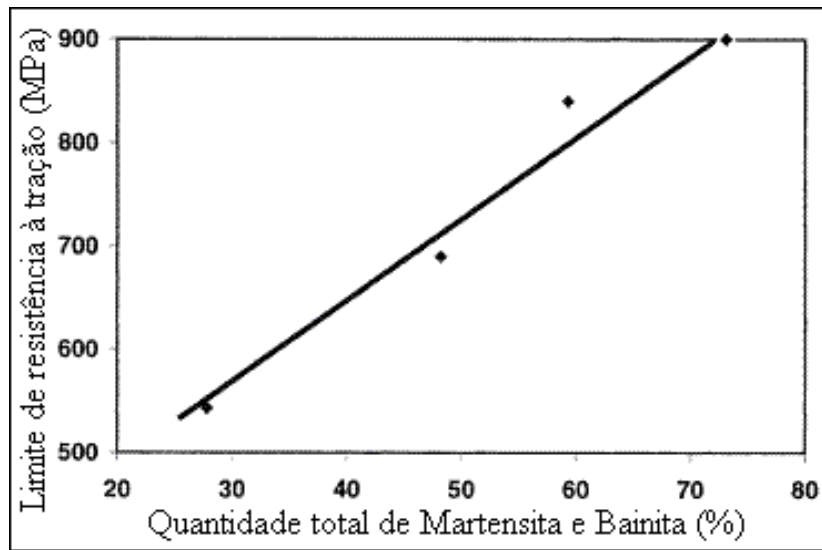


Figura 3: Limite de resistência à tração versus quantidade total de bainita e martensita para o mesmo aço Fe-3,2Mn-1,2Si-0,35C (ZHANG;SANDSTROM,2004).

Engstrom, McLelland e Maroli (ENGSTROM;MCLELLAND;MAROLI,2002) frisaram que, além do aumento da fração de martensita, causada pelo aumento da temperabilidade, a melhora das propriedades mecânicas pode ser explicada também pela melhor formação de pescoços de sinterização e poros mais arredondados. A figura 4 ilustra os chamados pescoços de sinterização.

Embora temperaturas de sinterização mais altas resultem nos efeitos benéficos citados, existe uma temperatura além da qual os valores das propriedades começam a diminuir devido a crescimento de grão excessivo. (TAKUR et al,2004).

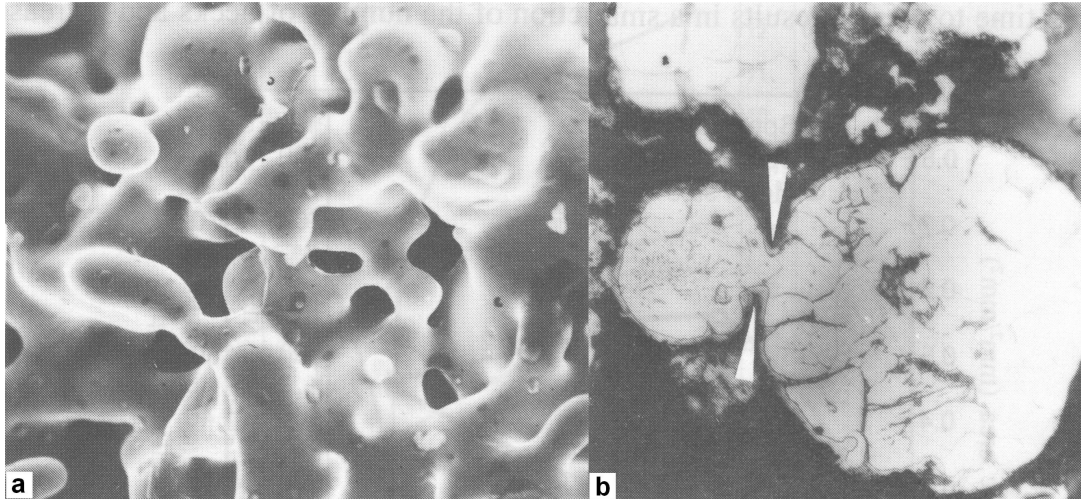


Figura 4: Pescoços de sinterização entre partículas de pó de ferro: a)MEV ; b)Em corte (Nital 2%) (SALAK,1995)

Tradicionalmente, a sinterização de materiais ferrosos é realizada a temperatura próxima de 1120°C, porque as esteiras metálicas utilizadas para transportar o produto através do forno têm sua vida significativamente diminuída acima desta temperatura. Pode-se estabelecer 1150°C como o limite entre temperatura convencional e alta temperatura, uma vez que não é praticável operar estas esteiras metálicas por longos períodos além desta temperatura (LALL, 1993).

2.2.1.2 Efeito do tempo de sinterização

Conforme demonstram os resultados de Nyberg et al (NYBERG et al,2003) e Schmidt et al (SCHMIDT et al,2004), um tempo mais longo à temperatura máxima melhora as propriedades mecânicas, mas o efeito do tempo de sinterização é mais significativo sobre a resistência mecânica do que sobre a dureza.

Aumentar o tempo de sinterização conduz a uma resistência mecânica mais alta devido à melhor união entre as partículas e melhor difusão das adições de elementos de liga (TAKUR et al,2004 – NYBERG et al,2003). Porém, segundo os resultados de Schmidt et al (SCHMIDT et al,2004), dureza alta pode não significou resistência à tração alta para tempos curtos de sinterização em materiais pré-ligados, nos quais os elementos de liga principais já estavam presentes nas partículas de pó antes da sinterização. Neste caso o sinterizado apresentou temperabilidade alta mesmo sem a formação adequada dos pescoços de sinterização.

Lindsley (LINDSLEY,2004) apresentou resultados do efeito do tempo de sinterização sobre a resistência para uma liga Fe-1Mn-1Si-0,9Cr-0,8Mo-0,55C sinterizada a diferentes

temperaturas, com uma taxa de resfriamento de 94°C/min na faixa de temperatura entre 650°C e 315°C, mostrados na figura 5.

Observa-se que o efeito do tempo de sinterização foi tanto maior quanto menor foi a temperatura. Um tempo mais longo (38 minutos contra 13 minutos) provocou um aumento de 28% no limite de resistência à tração e 22% no limite de escoamento em temperatura convencional (1120°C), porém um aumento de apenas 12% no limite de resistência à tração e 8% no limite de escoamento em alta temperatura (1260°C).

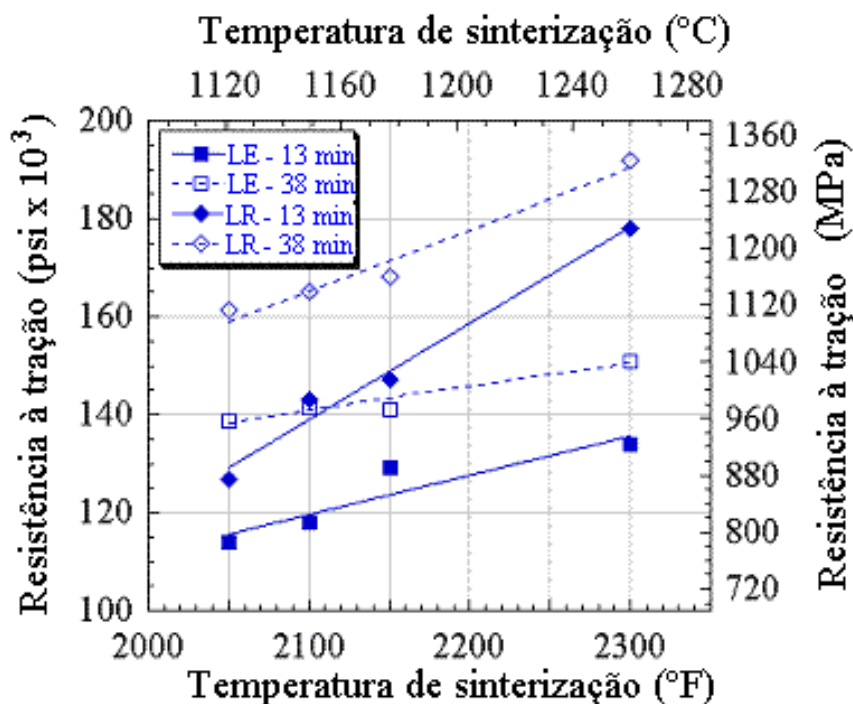


Figura 5: Efeito do tempo à temperatura a diferentes temperaturas sobre o limite de escoamento e limite de resistência à tração para uma liga Fe-1Mn-1Si-0,9Cr-0,8Mo-0,55C compactada a 690 MPa (LINDSLEY,2004).

O tempo de sinterização é determinado pela velocidade da esteira, que também determina o tempo de transição da zona quente para a zona de resfriamento e afeta a taxa de resfriamento.

Elevando-se a velocidade da esteira, aumenta-se a taxa de resfriamento. Porém, a diminuição no tempo de sinterização influencia negativamente a formação de uma microestrutura homogênea. Assim, o forno de esteira deve ter o comprimento necessário para o tempo na zona quente que fornece os valores necessários dos fatores citados. (TAKUR et al,2004)

2.2.1.3 Efeito da taxa de resfriamento

A taxa de resfriamento é o parâmetro de processo mais importante em relação ao *sinter-hardening*. A dureza depende primordialmente da taxa de resfriamento (MCLELLAND; MARS; JESBERGER, 2001 apud TAKUR et al, 2004). Com o aumento da taxa de resfriamento, a fração de martensita transformada no aço aumenta e, conseqüentemente, os limites de escoamento e de resistência à tração, bem como a dureza, aumentam significativamente (ENGSTROM; MCLELLAND; MAROLI, 2002 – RUTZ; GRAHAM; DAVALA, 97). O controle da taxa de resfriamento é uma função de muitas variáveis, incluindo massa térmica, composição de pó (elementos de liga), densidade, geometria de peça, e a velocidade do fluido na seção de resfriamento do forno. A maioria dos parâmetros de processo afeta a taxa de resfriamento da peça diretamente ou indiretamente (TAKUR et al, 2004 – SCHMIDT et al, 2004).

A tabela 2 exemplifica esta dependência, apresentando as porcentagens das fases obtidas a diferentes taxas de resfriamento para um aço contendo 1,5%Mo pré-ligado e adições de 2%Cu e 1%Grafite e mostrando o aumento da fração de martensita em função do aumento da taxa de resfriamento (FILLARY; CAUSTON; LAWLEY, 2003).

Tabela 2: Porcentagens de martensita produzidas a partir de diferentes taxas de resfriamento para um aço com 1,5%Mo, 2%Cu e 1%Grafite, excluindo-se os poros (FILLARY; CAUSTON; LAWLEY, 2003).

Taxa de resfriamento (°C/min)	% martensita
29	26
38	42
71	47

Porém, dureza e resistência mecânica aumentam com a taxa de resfriamento até determinado ponto, a partir do qual o aparecimento de austenita retida interfere negativamente sobre ambas (FILLARY; CAUSTON; LAWLEY, 2003 – CHAGNON; OLSCHESKY, 2000).

A taxa de resfriamento, no entanto, não se mantém constante ao longo de todo o ciclo de resfriamento num forno de sinterização, como mostra a figura 6 (SCHMIDT et al, 2004). Conforme a temperatura diminui, além de diminuir também a diferença de temperatura entre a

peça sinterizada e a atmosfera do forno, altera-se o mecanismo predominante de troca de calor de radiação para convecção.

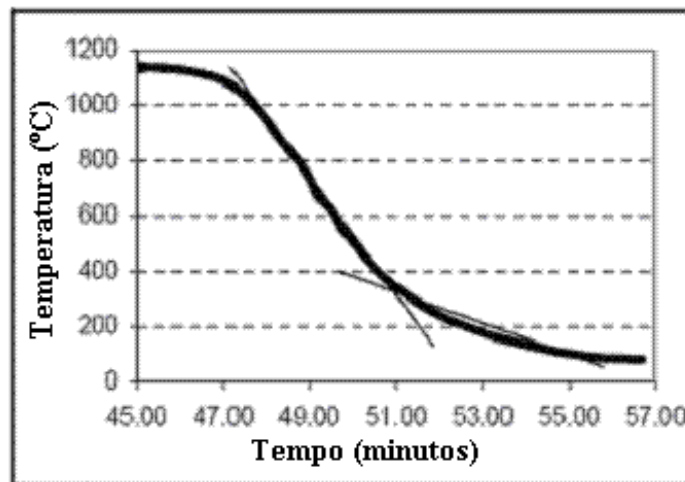


Figura 6: Taxas de resfriamento a partir do perfil de temperatura típico durante o resfriamento (SCHMIDT et al,2004).

2.2.1.4 Efeito da atmosfera

O hidrogênio tem um papel importante na difusão de elementos de liga. Atmosferas pobres em hidrogênio têm o poder de prevenir a oxidação das partículas de pó de ferro e dos demais elementos de liga, mas podem não ser suficientes para remover películas de óxido já existentes nas mesmas, retardando a difusão entre as mesmas. Atmosferas mais ricas em hidrogênio, desta forma, ativam a sinterização através da remoção das barreiras de óxidos entre as partículas.

Um segundo efeito do hidrogênio é que aumentar a proporção de hidrogênio na seção de resfriamento do forno durante a sinterização aumenta a taxa de resfriamento. Segundo resultados obtidos por Blais, Serafini Jr e L'Espérance (BLAIS;SERAFINI JR;L'ESPÉRANCE,2005), o aumento na proporção de hidrogênio de 5% para 22% em volume levou a um aumento de 32% na taxa de resfriamento, como mostra a figura 7.

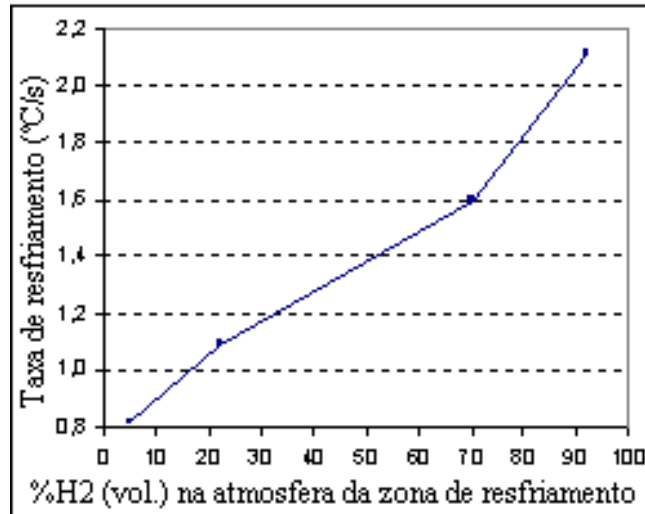


Figura 7: Variação da taxa de resfriamento média entre 550°C e 350°C, em função da proporção de H₂ na atmosfera de resfriamento (BLAIS;SERAFINI;JR,L'ESPÉRANCE,2005).

2.2.1.5 Efeito do revenimento

O revenimento é empregado como um alívio de tensões que diminui a dureza do aço sinterizado e aumenta sua resistência mecânica, como evidenciam os resultados obtidos por MARUCCI e seus colaboradores (MARUCCI et al,2004), mostrados na figura 8.

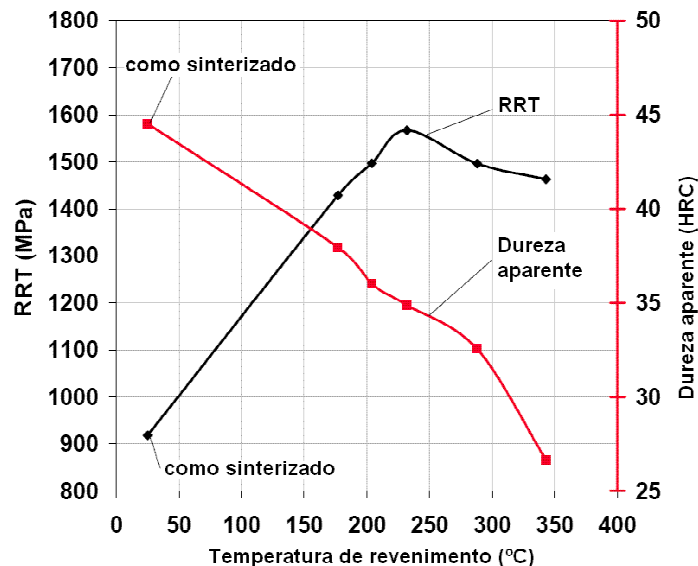


Figura 8: Efeito da temperatura de revenimento sobre a RRT e a dureza aparente de um aço 1,4Ni-1,25Mo-0,4Mn-2,0Cu-0,8C com densidade 7,0g/cm³ e sinterizado a 1120°C por sob atmosfera de 90%N₂-10%H₂ (MARUCCI et al,2004).

Como observaram Darmas e Marucci (DARMAS et al, 2000 - MARUCCI et al, 2004), este comportamento é o oposto do que é normalmente observado em aços forjados e é atribuído ao fato de que os poros atuam como entalhes, causando concentração de tensão nos pescoços de sinterização.

Darmas e seus colaboradores (DARMAS et al,2000) explicaram que a relação intrínseca de proporcionalidade entre dureza e resistência à tração continua existindo nos pescoços de sinterização, porém quanto maior a dureza, maior a sensibilidade do aço ao entalhe, pois a sensibilidade ao entalhe concentrador de tensão depende da capacidade de deformação plástica.

Como o revenimento abaixa a dureza, o aço ganha capacidade de deformação plástica (ductilidade) e diminui a sensibilidade dos pescoços de sinterização à concentração de tensões. Assim, para o mesmo aço, quanto mais baixa a dureza após o revenimento, maior a resistência à tração.

Já foi demonstrado que o efeito benéfico do revenimento após *sinter-hardening* sobre as propriedades mecânicas é tanto maior quanto maiores forem os teores de carbono e outros elementos de liga como cobre e níquel, em função da maior fração de martensita formada (GÉLINAS;STLAURENT,2002 – CHAGNON;TRUDEL,2003 – CHAGNON;BARROW, 1997 - CHAGNON;GAGNÉ,2000 - CHAGNON;OLSCHEWSKY,2000), embora durante o revenimento ao ar ocorra oxidação da porosidade interconectante (MOLINARI,1999).

As curvas de dureza e de limite de resistência à tração em função da %carbono, apresentadas por Ruas e Chagnon (RUAS;CHAGNON,1997) e reproduzidas nas figuras 9 e 10 ilustram o efeito do revenimento sobre um aço pré-ligado Fe-1Mo-0,9Ni-0,45Mn-0,45Cr com adição de 2%cobre e várias porcentagens de grafite.

Desta forma, no projeto de um novo componente a ser produzido pela via *sinter-hardening*, se a dureza aparente é o único fator importante, pode-se omitir o revenimento para maximizar esta propriedade. Entretanto, se for necessária alta resistência mecânica, recomenda-se o revenimento em torno de 200°C para maximizar as propriedades mecânicas. (CHAGNON;TRUDEL,2003).

Finalmente, é interessante notar que o revenimento causa contração, particularmente quando é produzida grande quantidade de martensita (MARUCCI et al,2004). Isto está relacionado com a mudança da estrutura cristalina de tetragonal de corpo centrado para cúbica de corpo centrado (CHAGNON;TRUDEL,2003 – CHAGNON;GAGNE, 1999).

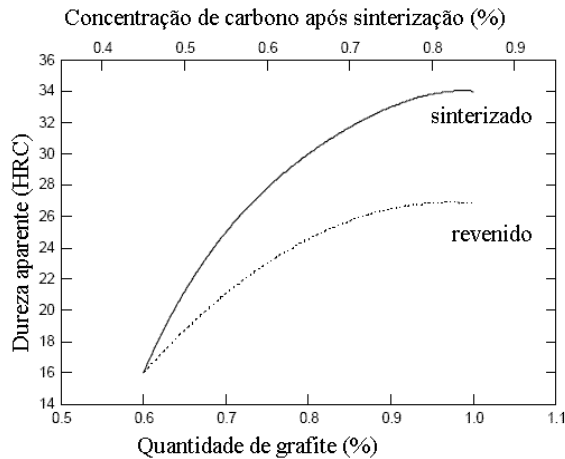


Figura 9: Efeito da % de grafite sobre a dureza aparente após sinterização e após revenimento. Fe-1Mo-0,9Ni-0,45Mn-0,45Cr + 2%Cu (RUAS;CHAGNON,1997)

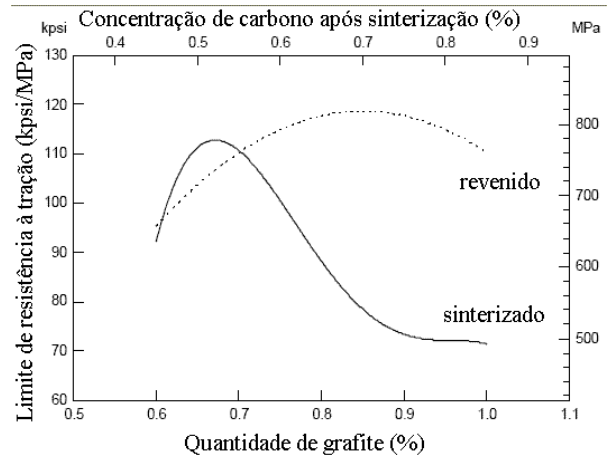


Figura 10: Efeito % de grafite sobre o limite de resistência à tração após sinterização e após revenimento. Fe-1Mo-0,9Ni-0,45Mn-0,45Cr + 2%Cu (RUAS;CHAGNON,1997)

2.2.2 Efeitos do material

A capacidade de se obter martensita diretamente da sinterização depende tanto das variáveis de processo, que interferem diretamente na taxa de resfriamento obtida, quanto da matéria-prima utilizada, cuja temperabilidade determina a quantidade de martensita a se formar com a taxa de resfriamento utilizada.

2.2.2.1 Efeito da densidade

A resistência à tração está relacionada diretamente à densidade final do sinterizado. A ductilidade, tenacidade e resistência à fadiga também dependem da densidade do sinterizado e da morfologia e distribuição da porosidade. Além disso, a densidade do sinterizado tem um efeito significativo na condutividade térmica do material; quanto mais alta a porosidade do sinterizado, menor sua condutividade térmica (CHAGNON;RUAS,1999 – SARITAS;DOHERTY;LAWLEY,2002). Enquanto a maior condutividade térmica não tem efeito sobre o endurecimento da superfície de uma peça sinterizada, afetará a taxa de resfriamento interna do material e, assim, a fração de martensita formada (TAKUR et al,2004).

Vários estudos (CHAGNON;TRUDEL,1998 - CHAGNON;RUAS,1999 – CHAGNON; TRUDEL,2003) já demonstraram que o limite de resistência à tração e a dureza aumentam

linearmente com a densidade, enquanto a energia absorvida no impacto aumenta de forma não linear, como ilustram as figuras 11 e 12.

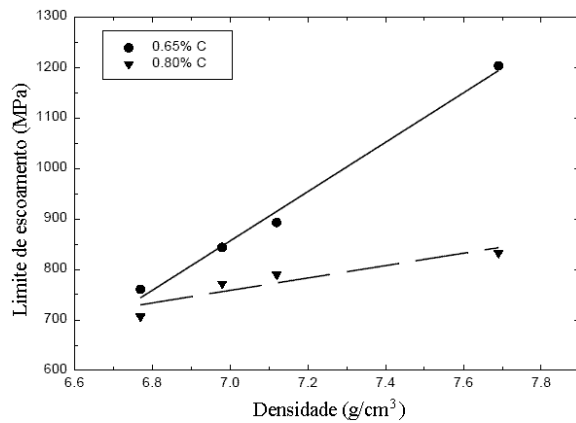


Figura 11: Efeito da densidade e %C sobre o limite de resistência à tração para um aço Fe-0,9Ni-1,0Mo-0,45Mn-0,45Cr-(0,65/0,8)C (CHAGNON;RUAS, 1999)

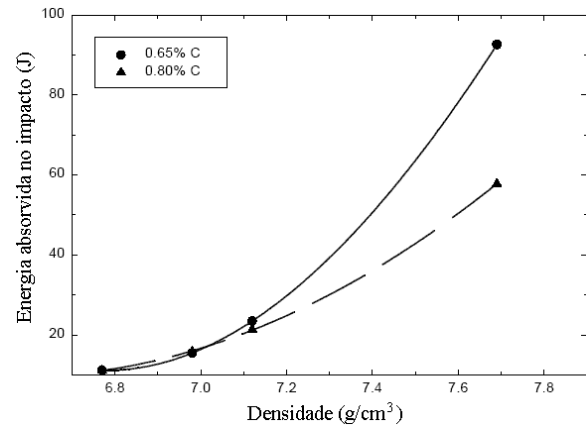


Figura 12: Efeito da densidade e %C sobre a energia absorvida no ensaio Charpy sem entalhe para o mesmo aço (CHAGNON;RUAS,1999)

2.2.2.2 Efeito do método de adição

Como descrito por James (JAMES,1998), as propriedades mecânicas dos materiais ferrosos sinterizados estão diretamente relacionadas às suas microestruturas e ao tamanho, distribuição e morfologia da porosidade que eles contém. Adições de elementos de liga são realizadas a fim de desenvolver características de performance específicas, como temperabilidade ou tenacidade. Entretanto, a maneira pela qual as ligas são constituídas tem um efeito significativo sobre a porosidade e sobre a microestrutura final do produto sinterizado. Há quatro métodos principais de preparação de ligas ferrosas sinterizadas, em que podem ser classificados os materiais, pelo modo em que são constituídas as ligas:

- a) Misturados: Pós metálicos elementares ou ferro-ligas em pó são misturadas ao ferro em pó. Este é o método mais barato e o mais comumente utilizado. Uma vez que o pó de ferro base não está ligado no momento da compactação, as misturas mantêm em grande parte a compressibilidade do pó de ferro base e o grau de formação da liga é limitado pela difusividade mútua dos elementos de liga e o ferro à temperatura de sinterização. A microestrutura final é heterogênea e este tipo de material está sujeito à segregação durante a manipulação, bem como à perda de finos.

- b) Parcialmente ligados: Os elementos de liga são ligados por difusão às partículas de pó de ferro, de modo que a compressibilidade do pó de ferro base é basicamente mantida. Estes materiais, freqüentemente chamados de ligados por difusão, são altamente compressíveis e produzem microestruturas heterogêneas que consistem de núcleos de partículas pouco ligados e uma rede contínua interpartículas com maior concentração de elementos de liga.
- c) Pré-ligados: Os elementos de liga, à exceção do carbono, são adicionados ao aço líquido antes da atomização. Isso resulta em microestruturas homogêneas e dureza homogênea mesmo em escalas de microdureza. O endurecimento por solução sólida das partículas de pó pelas adições de liga geralmente diminui a compressibilidade do pó, comparado com os materiais misturados ou parcialmente ligados.
- d) Ligas híbridas: Com o advento de pós pré-ligados mais compressíveis, têm-se desenvolvidos materiais baseados em adições a este pós pré-ligados. Como exemplo, aços sinterizados cromo-manganês tem sido desenvolvidos através da adição de ferro-cromo e ferro-manganês alto carbono em pó ao aço pré-ligado ao molibdênio, com 0,85%Mo.

2.2.2.3 Efeito dos elementos de liga

Por causa de seu efeito endurecedor em solução sólida no aço e por causa da facilidade em se difundir no mesmo durante a sinterização, o carbono é invariavelmente acrescentado na liga por mistura na forma de grafite em pó.

Uma vez que a compactação implica em deformação plástica das partículas, quanto maior o endurecimento, maior a redução da compressibilidade, mantidas as demais características do pó.

Além do carbono, outros elementos de liga também apresentam um efeito negativo sobre compressibilidade de um pó pré-ligado, devido ao mesmo efeito. A figura 13 mostra o efeito dos elementos de liga mais comuns na metalurgia do pó (SALAK,1995) sobre a dureza da ferrita.

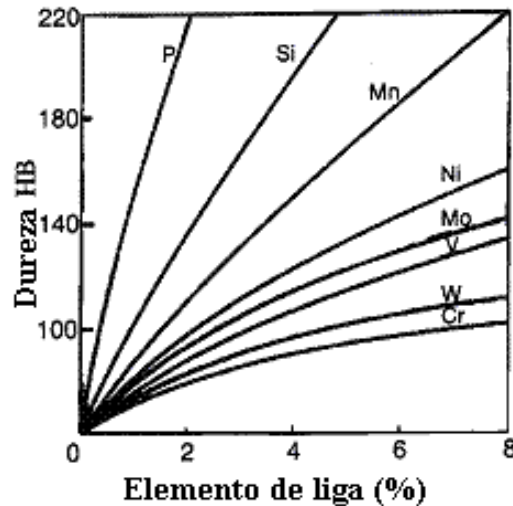


Figura 13: Influência dos elementos de liga sobre a dureza da ferrita (SALAK,1995)

A adição de grafite (para aumentar o teor de carbono) até um nível crítico aumenta a temperabilidade e endurece o aço. Acima deste teor de grafite, as temperaturas de início e fim da transformação martensítica diminuem e o aço mostra evidência de austenita retida (TAKUR et al,2004). Também Ruas e Chagnon (RUAS;CHAGNON,1997) observaram este comportamento, já demonstrado na figura 9.

Murphy e Baran (MURPHY;BARAN,2004) utilizaram técnicas metalográficas para determinar esta relação entre a %carbono e a quantidade de austenita retida, que resultou no gráfico apresentado na figura 14. A curva demonstra um aumento significativo da porcentagem de austenita a partir de 0,7% de carbono para um aço pré-ligado contendo adições de cobre e grafite.

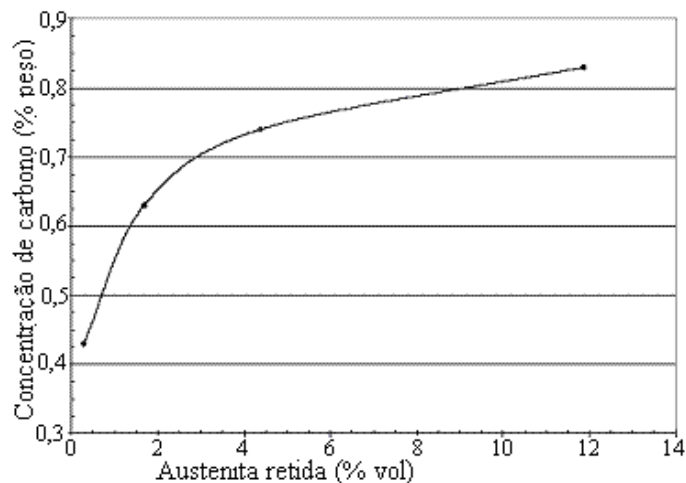


Figura 14: Relação entre a porcentagem em volume de austenita retida e a porcentagem de carbono de amostras após *sinter-hardening* (MURPHY;BARAN,2004).

O cobre tem um efeito moderado sobre a temperabilidade do aço e também causa aumento da dureza por solução sólida substitucional (SALAK, 1995). Como observado por Takur et al (TAKUR et al,2004) e Ruas e Chagnon (RUAS;CHAGNON,1997), para ligas diferentes, aços contendo cobre resultam em níveis de dureza mais altos do que aços sem cobre, mesmo a uma taxa de resfriamento mais baixa, e a adição de cobre resulta em um aumento marcante na RRT ao longo de todos os níveis de carbono.

Conforme Lenel (LENEL,1980), se adicionado na forma elementar por mistura, o cobre penetra por entre as partículas de ferro do compactado por capilaridade após atingir seu ponto de fusão a 1084,5°C e a partir da temperatura peritética do sistema ferro-cobre, estabelece-se uma fase líquida transiente. A figura 15 apresenta o diagrama de fases do sistema ferro-cobre.

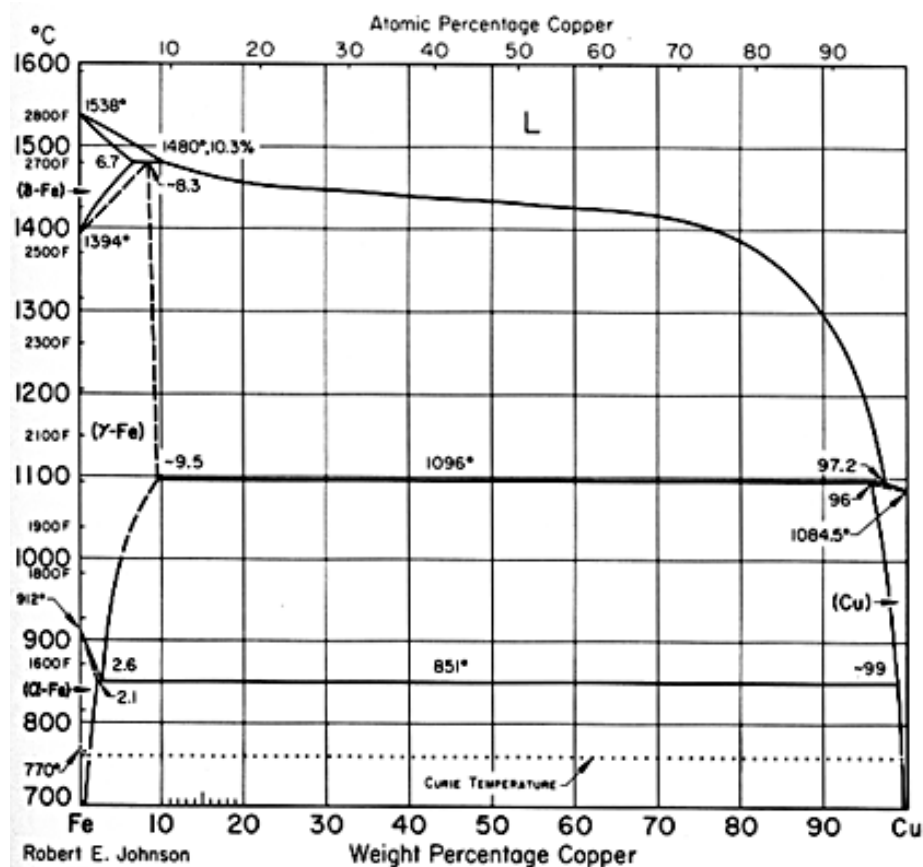


Figura 15: Diagrama de fase do sistema ferro-cobre (ASM International).

O cobre líquido satura em ferro devido à difusão de átomos de ferro através da interface ferro-cobre para a fase líquida. A difusão de átomos de cobre para as partículas sólidas de ferro e a difusão de átomos de ferro para a fase líquida desloca a composição química dos pescoços de

sinterização através do campo ferro- γ + líquido até que não reste mais fase líquida. A partir de então a difusão se dá no estado sólido.

Como consequência desta fase líquida nos pontos de contato entre as partículas de ferro ou aço, o cobre causa expansão de volume e de uma maneira geral, também um aumento da resistência mecânica (PEASE;WEST,2002).

Outros fatores importantes que afetam o desempenho dos elementos de liga nos aços sinterizados e em alguns casos são determinantes na escolha do método de adição. A escolha do método de adição de um elemento de liga, por exemplo, deve considerar um balanço entre o efeito endurecedor da ferrita e a capacidade de difusão deste elemento na austenita durante a sinterização.

O real efeito sobre a temperabilidade de um aço sinterizado, por outro lado, depende não só do seu efeito sobre a temperabilidade, mas também da afinidade do elemento de liga por oxigênio, pois elementos com muita afinidade por oxigênio podem apresentar perda de eficiência por oxidação.

A temperabilidade foi definida por Grossmann e Bain (GROSSMANN;BAIN,1964) em termos de diâmetro crítico. Este é o diâmetro de um cilindro de aço em cujo núcleo se forma 50% de martensita numa têmpera ideal e pode ser definido pela multiplicação dos efeitos do tamanho de grão, porcentagem de carbono e os fatores multiplicadores referentes a cada elemento de liga.

A tabela 3, obtida a partir de dados apresentados por Salak (SALAK,1995), apresenta uma comparação entre os coeficientes de difusão na austenita para elementos de liga mais comuns utilizados em aços sinterizados, bem como o fator multiplicador da temperabilidade e a energia livre de formação de seus óxidos.

Níquel é outro elemento importante e largamente utilizado em aços ligados para se obter endurecimento por solução sólida, como um agente de temperabilidade moderado e, mais importante, como meio de aumentar a tenacidade.

Tabela 3: D_X/D_{Fe} , sendo D_X o coeficiente de difusão do elemento de liga no ferro- γ e D_{Fe} o coeficiente de auto-difusão do ferro- γ , fator multiplicador da temperabilidade para 1% em massa de elemento de liga e energia livre de formação do óxido a 1000°C para os elementos de liga mais comumente utilizados na metalurgia do pó (SALAK,1995).

Elemento de liga	D_X/D_{Fe}	Fator multiplicador da temperabilidade	ΔG° (kJ/mol O_2)
cobre	1	1,7	-150
níquel	0,5	1,4	-250
molibdênio	5	3,7	-310
cromo	5	3,1	-540
manganês	2,5	4,5	-580
silício	10	1,7	-680

Assim como a maioria dos elementos de liga promotores de temperabilidade, o níquel também abaixa a temperatura de início de transformação martensítica, promovendo a existência de austenita residual, ou retida, após a têmpera. A tabela 4 exemplifica o efeito de alguns elementos de liga sobre a temperatura de início da transformação martensítica, M_i .

Tabela 4: Efeito da adição de carbono (em aço não-ligado), de manganês e de níquel sobre a temperatura M_i .(dados retirados de CHIAVERINI,1988).

Elemento	carbono	manganês	níquel
% adicionada	0,1	1	1
Abaixamento da temperatura M_i (C°)	30	39	20

Devido ao seu impacto sobre a compressibilidade, o níquel é mais comumente utilizado na forma elementar por mistura, como o cobre, o que leva normalmente a microestruturas heterogêneas devido ao seu baixo coeficiente de difusão na austenita (vide tabela 3). Sua adição pode diminuir a expansão associada ao cobre e resultar em densidade do sinterizado mais alta. (TAKUR et al, 2004).

O silício apresenta o mesmo fator multiplicador da temperabilidade para 1% em peso que o cobre e com um coeficiente de difusão na austenita dez vezes maior (vide tabela 3). (SALAK,1995). Além disso, como observou Semel (SEMEL,2004) para um aço contendo

4,5%Ni e 0,8%Mo e 0,6%C, o aumento da porcentagem de silício causou o aumento da porcentagem de martensita na microestrutura, mas a diminuição da porcentagem de silício levou a mais bainita no lugar de perlita.

No entanto, a afinidade do silício por oxigênio tende a diminuir seu impacto sobre a temperabilidade e levar a maior perda de compressibilidade (SEMEL,2004).

O molibdênio apresenta o segundo maior fator multiplicador da temperabilidade dentre os elementos de liga mais comumente utilizados em aços sinterizados, apresentados na tabela 3, o que o torna bastante eficiente em termos de temperabilidade, e tem uma menor afinidade pelo oxigênio e menor impacto sobre a compressibilidade do que o manganês e o cromo, sendo então preferido em aços pré-ligados para *sinter-hardening*.

Causton e Fulmer (CAUSTON;FULMER,1992) reportaram 1,2MPa de RRT e 28 HRC de dureza para corpos de prova preparados com um aço Fe-0,885Mo-2Cu-0,9C pré-ligado ao molibdênio, sinterizado a 1120°C, com resfriamento rápido.

Aços pré-ligados ao cromo no lugar de níquel e/ou molibdênio tem sido desenvolvidos para aplicações em *sinter-hardening*, no entanto sua utilização apresenta a desvantagem de que em condições industriais, pós pré-ligados ao cromo apresentam compressibilidade mais baixa do que pós pré-ligados ao molibdênio, nas mesmas concentrações, embora seu efeito endurecedor da ferrita seja menor do que o efeito do molibdênio (vide tabela 3). Isso ocorre pelo efeito da concentração de oxigênio no aço em pó, verificado por Davala, Graham e Causton (DAVALA;GRAHAM;CAUSTON,1998) e mostrado na figura 14.

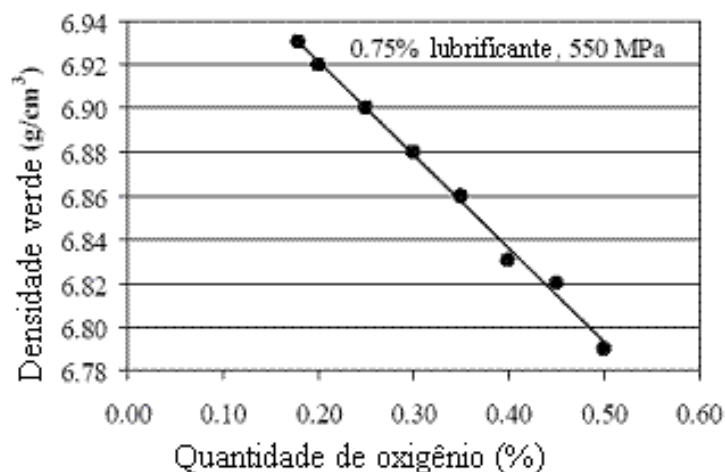


Figura 16: Efeito da concentração de oxigênio sobre a compressibilidade de um aço pré-ligado ao cromo (DAVALA;GRAHAM;CAUSTON,1998).

O manganês, por sua vez, apresenta o maior efeito sobre a temperabilidade do aço dentre os citados até aqui (vide tabela 3), Porém, sua afinidade por oxigênio e seu efeito sobre o endurecimento da ferrita (vide figura 13) também são das mais altas dentre os elementos de liga mais comuns.

Elementos de liga de grande afinidade por oxigênio como o manganês (e também o cromo) apresentam perda por oxidação durante as etapas de produção do aço em pó e durante a sinterização (CAUSTON;LINDSLEY,2004), fazendo com que seu efeito sobre a temperabilidade seja reduzido.

Devido a estes fatores, aços sinterizados contendo manganês pré-ligado normalmente apresentam teores menores que 0,5% deste elemento, associado a molibdênio em teores próximos de 1%, também pré-ligado.

Chagnon e Trudel (CHAGNON;TRUDEL,1996) apresentaram as propriedades mecânicas de um aço pré-ligado ao níquel, molibdênio, cromo e manganês misturado com 2% de cobre e 0,8% de grafite, cuja composição química otimizada do pré-ligado foi Fe-0,45Mn-0,9Mo-1,1Ni-0,45Cr. Corpos de prova compactados com densidade $6,8\text{g/cm}^3$, sinterizados a 1120°C por 20 minutos, em atmosfera de nitrogênio e hidrogênio na proporção 90/10, resfriados rapidamente (*sinter-hardening*) e revenimento por uma hora a 205°C , apresentaram 1,6 GPa de RRT, limite de resistência à tração de 794 MPa e dureza aparente 30 HRC.

Marucci et al (MARUCCI et al,2004) apresentaram propriedades mecânicas cerca de 10% superiores para um aço pré-ligado ao níquel, molibdênio e manganês de composição Fe-1,4Ni-1,25Mo-0,4Mn misturado com 2% de cobre e 0,8% de grafite nas mesmas condições de sinterização e revenimento, resultados muito semelhantes aos obtidos por Suzuki, Sato e Seki (SUZUKI;SATO;SEKI,2005) para um aço pré-ligado ao níquel, molibdênio e cromo, de composição nominal Fe-1,6Ni-1,0Mo-0,35Mn-0,25Cr com adições de 2% de níquel e 0,6% de grafite.

Também já foram desenvolvidos aços pré-ligados ao molibdênio com adições de manganês, cromo e silício adicionados na forma de ferro-ligas de alto carbono. Causton e Lindsley (CAUSTON;LINDSLEY,2004) reportaram limite de resistência à tração da ordem de 850 MPa para um aço pré-ligado com 0,85% de molibdênio, com adição de 1% de níquel, 0,85% de manganês e 0,75% de cromo (estes dois últimos na forma de ferro-ligas) por mistura, produzido nas mesmas condições dos aços pré-ligados ao manganês referidos anteriormente.

Lindsley (LINDSLEY,2004) estudou a sinterização de um aço pré-ligado com 0,8% de molibdênio ao qual foram adicionados por mistura 0,55% de grafite e 1% de silício, 1% de manganês e 0,9% de cromo na forma de ferro-liga moída. Com tempos curtos de sinterização (13 minutos), os resultados de limite de resistência à tração foram equivalentes aos do material estudado por Causton e Lindsley (CAUSTON;LINDSLEY,2004). Com um tempo de sinterização de 38 minutos, no entanto, esta liga com silício no lugar de níquel atingiu limite de resistência à tração de 1,1GPa.

2.3 O problema do manganês

A utilização do manganês no aço sinterizado através da adição de ferro manganês moído ao pó de ferro durante a preparação da mistura possibilita evitar a perda de compressibilidade que seria causada pelo endurecimento da ferrita por solução sólida num aço pré-ligado ao manganês. Evita também a oxidação do manganês durante as etapas de produção do pó, especialmente durante a atomização, devido a sua grande afinidade por oxigênio.

Durante a sinterização, mesmo a temperaturas convencionais (1120°C – 1150°C), parte do manganês sublima devido à sua pressão de vapor muitas ordens de grandeza superior à do ferro ou de seus elementos de liga mais comuns, como mostra a tabela 5.

Tabela 5: Pressão de vapor de alguns elementos a diferentes temperaturas (SALAK,1995).

Elemento	Pressão de vapor (Pa)			
	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
Si	$2,25 \times 10^{-7}$	$5,40 \times 10^{-6}$	$8,13 \times 10^{-5}$	$8,44 \times 10^{-4}$
Fe	$2,99 \times 10^{-6}$	$6,47 \times 10^{-5}$	$8,85 \times 10^{-4}$	$8,40 \times 10^{-3}$
Cr	$1,08 \times 10^{-5}$	$2,36 \times 10^{-4}$	$3,26 \times 10^{-3}$	$3,13 \times 10^{-2}$
Cu	$4,23 \times 10^{-4}$	$6,10 \times 10^{-3}$	$5,94 \times 10^{-2}$	$4,23 \times 10^{-1}$
Mn	0,38	3,23	19,88	94,69

De acordo com SALAK (SALAK,1995), quando se adiciona manganês por mistura, a manifestação da sublimação do manganês pode ser detectada durante o aquecimento a partir de aproximadamente 700°C. Como resultado, há transferência de massa em estado gasoso através dos poros e o vapor de manganês deposita-se a seguir na superfície das partículas de

pó do compactado, formando uma camada uniforme rica em manganês nas partículas após tempos curtos de sinterização.

O mesmo autor afirma que para se utilizar ao máximo o efeito de sublimação do manganês na formação da liga, o compactado deve ter principalmente poros abertos, ao menos no início da sinterização, para permitir o preenchimento dos mesmos com vapor de manganês e sua conseqüente deposição sobre a superfície das partículas. O autor não considerou benéfica a sinterização com fase líquida de cobre ou de estanho, porque a fase líquida suprimiria a sublimação do manganês e a difusão de seu vapor através dos poros do compactado em razão do bloqueio da porosidade interconectante.

A difusão do manganês na forma de vapor foi comprovada por experimentos de Cias et al (CIAS et al,1999), nos quais constatou-se que corpos de prova feitos a partir de pó de ferro atomizado com ferro manganês em pó apresentam núcleos ferríticos maiores e mais arredondados do que os preparados a partir de pó de ferro esponja. Nestes últimos, o vapor de manganês foi capaz de atingir as superfícies internas e externas das partículas de pó de ferro, resultando em maior homogeneidade.

Como conseqüência, nestes experimentos a RRT para os corpos de prova produzidos a partir de pó de ferro esponja variou de 800 a 1260 MPa ao longo de todos os ensaios com diferentes variáveis de processo, enquanto variou de 640-1120 MPa para os corpos de prova produzidos a partir de pó de ferro atomizado.

A afinidade do manganês por oxigênio, por representar um sério obstáculo à sua utilização comercial em aços sinterizados, merece ser estudada com mais detalhe. A reação de oxidação de um metal “M” pode ser representada por:



E a energia livre de formação, ou energia livre de Gibbs, do seu óxido por:

$$\Delta G^\circ = -R T \ln k \quad \text{onde:} \quad R \text{ é a constante universal dos gases,}$$

$$T \text{ é a temperatura em graus Kelvin e}$$

$$K \text{ é a constante de equilíbrio, dada por: } k = \frac{a_{MO}^2}{a_M^2 \times a_{O_2}}$$

Considerando tanto o metal quanto seu óxido como sólidos puros, podemos assumir suas atividades como sendo iguais à unidade e, a constante de equilíbrio pode ser expressa por:

$$k = 1/a_{O_2} = 1/p_{O_2} \quad , \text{ sendo } p_{O_2} \text{ a pressão parcial de oxigênio na atmosfera do forno.}$$

Assim, a constante de equilíbrio é inversamente proporcional à pressão parcial de oxigênio e finalmente temos: $\Delta G^\circ = -R T \ln(1/p_{O_2})$

Em atmosferas à base de hidrogênio, temos que considerar também o equilíbrio H_2/H_2O :



Que, somada à reação 1, resulta em:



para a qual, $\Delta G^\circ = -RT \ln(p_{H_2}/p_{H_2O})$

O diagrama de Ellingham (figura 17), mostra a variação da energia livre de Gibbs para vários óxidos em função da temperatura.

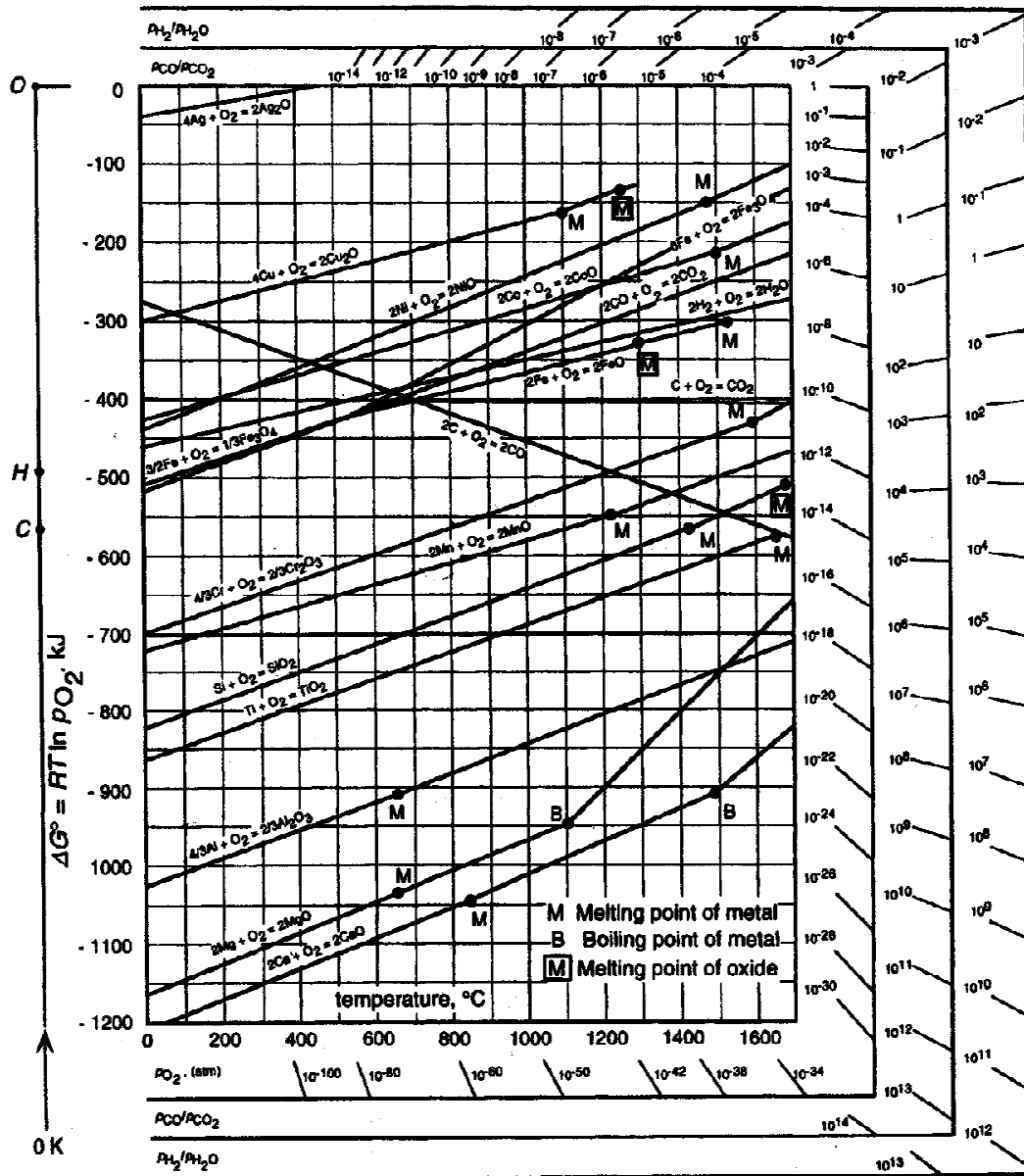


Figura 17: Diagrama de Ellingham para o equilíbrio metal-óxido (RICHARDSON;JEFFES, 1948 apud LALL,1993).

Traçando uma linha reta partindo do ponto “H” na linha vertical à esquerda do gráfico, passando pela intersecção da reta da reação metal/óxido de interesse com a temperatura desejada, podemos obter a relação p_{H_2}/p_{H_2O} de equilíbrio, na linha “ p_{H_2}/p_{H_2O} ” à direita do gráfico, acima da qual ocorre oxidação do metal e abaixo da qual ocorre redução do óxido.

Conforme descreve Mitchel (MITCHEL,2000), em atmosfera pura de hidrogênio, a pressão parcial de oxigênio pode ser desprezada e então a pressão parcial de hidrogênio é dada por:

$$p_{H_2} = 1 - p_{H_2O} \quad \text{equação 4}$$

$$\text{Como } \Delta G^\circ = -RT \ln(p_{H_2}/p_{H_2O})$$

Substituindo nesta equação a equação 4, temos:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln[(1-p_{H_2O})/p_{H_2O}]$$

$$\text{Assim, } \quad [(1-p_{H_2O})/p_{H_2O}] = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$$

E finalmente a pressão parcial de vapor d’água pode ser dada por:

$$p_{H_2O} = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)} \quad \text{equação 5}$$

Porém a medição do ponto de orvalho da atmosfera do forno de sinterização é de medição mais simples do que a medição da pressão parcial de vapor d’água.

O ponto de orvalho é a temperatura na qual a pressão parcial de vapor d’água equivale à pressão de vapor d’água de saturação, ou seja, a temperatura na qual coexistem em equilíbrio as fases líquida e vapor. Desta temperatura para baixo ocorre condensação do vapor d’água, daí ser chamada ponto de orvalho.

Esta pressão de saturação pode ser descrita através da equação empírica de Antoine:

$$\ln p_{SAT} = A - \frac{B}{T + C} \quad \text{equação 6}$$

onde A , B e C são termos de ajuste da equação para cada material , no caso a água, definidos para a faixa de temperatura de interesse.

Na temperatura de ponto de orvalho, $T = PO$ (ponto de orvalho) e $p_{H_2O} = p_{SAT}$.

$$p_{H_2O} = \exp\left(A - \frac{B}{PO + C}\right) = \frac{\exp(A)}{\exp\left(\frac{B}{PO + C}\right)} \quad \text{equação 7}$$

Assim, quanto maior a pressão parcial de vapor d'água na atmosfera do forno, maior o ponto de orvalho. Juntando as equações 5 e 7, temos

$$\frac{\exp(A)}{\exp\left(\frac{B}{PO + C}\right)} = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)}$$

$$\exp\left(\frac{B}{PO + C}\right) = \exp(A) \times \left(1 + \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)\right) \quad \text{equação 8}$$

Esta relação indica que quanto menor for a temperatura de sinterização, mais baixo deverá ser o ponto de orvalho para evitar a oxidação ou propiciar a redução.

Pode-se utilizar, então, um gráfico da variação do ponto de orvalho do hidrogênio com a temperatura para o equilíbrio metal/óxido.

A figura 18 mostra este gráfico para uma série de óxidos, sendo o campo de estabilidade de cada óxido a região que apresenta ponto de orvalho acima de sua respectiva linha. Podemos então prever qual o ponto de orvalho necessário para reduzir um óxido a uma dada temperatura ou prever a temperatura mínima necessária para determinado ponto de orvalho.

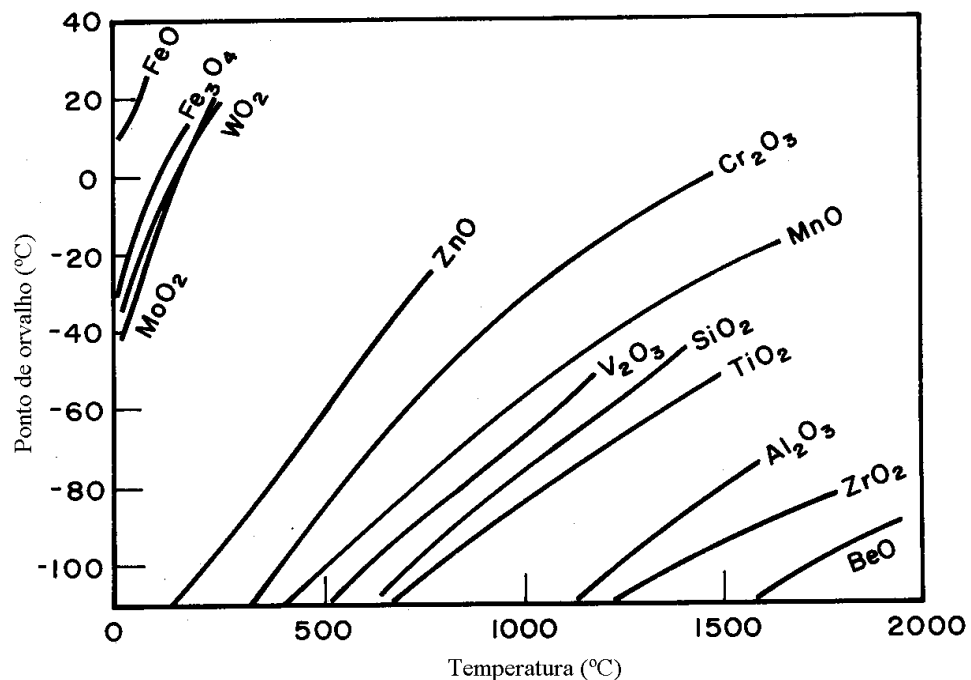


Figura 18: Relação entre o ponto de orvalho do hidrogênio e a temperatura de equilíbrio para a redução de diversos óxidos (BEATSON, 1958 apud JONES, 1960).

Baseado no exposto, Causton e Lindsley (CAUSTON;LINDSLEY,2004) reuniram em uma tabela (tabela 6) o ponto de orvalho necessário para a redução de diversos óxidos em atmosfera de hidrogênio puro:

Tabela 6: Ponto de orvalho em graus Celsius requerido para a sinterização de aços em atmosfera de hidrogênio (CAUSTON;LINDSLEY,2004).

T (°C)	NiO	FeO	MoO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1120	100	90	70	-30	-50	-70	-130
1300	100	90	90	-20	-40	-60	-110

Ainda segundo os mesmos autores, a combinação de temperatura e ponto de orvalho indicada nesta tabela está muito próxima ou até excede os limites operacionais para a sinterização de aços, mesmo em fornos de sinterização de alta temperatura.

No entanto, este enfoque não considera que o manganês (ou outro elemento ávido por oxigênio, como o cromo ou o silício) dissolvido no aço ou na ferro-liga não está na sua forma pura e sua atividade é menor do que a unidade, como também frisou Lall (LALL,1993), nem o efeito redutor do carbono e do monóxido de carbono presentes nos poros. Estas alterações no modelo oferecem a possibilidade de que aços com manganês possam ser sinterizados a um ponto de orvalho mais alto do que o indicado na tabela 6.

Ainda há que se considerar o impacto da diluição do hidrogênio com nitrogênio, comumente utilizado na indústria. Como descreveu Mitchel (MITCHEL,2000), devido à boa qualidade do nitrogênio gasoso proveniente de tanques de nitrogênio líquido, com ponto de orvalho próximo de -60°C , muitas vezes a adição do mesmo à atmosfera de hidrogênio leva à diminuição do ponto de orvalho, mas isso não representa uma melhoria da atmosfera.

De acordo com a equação 4, é de vital importância a relação entre a pressão parcial de hidrogênio e a pressão parcial de vapor d'água para a qualidade de uma atmosfera de hidrogênio e não apenas a pressão parcial de vapor de vapor d'água. A diluição do hidrogênio sem a proporcional diminuição do ponto de orvalho da mistura leva a uma diminuição da relação $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$, como mostra a figura 19.

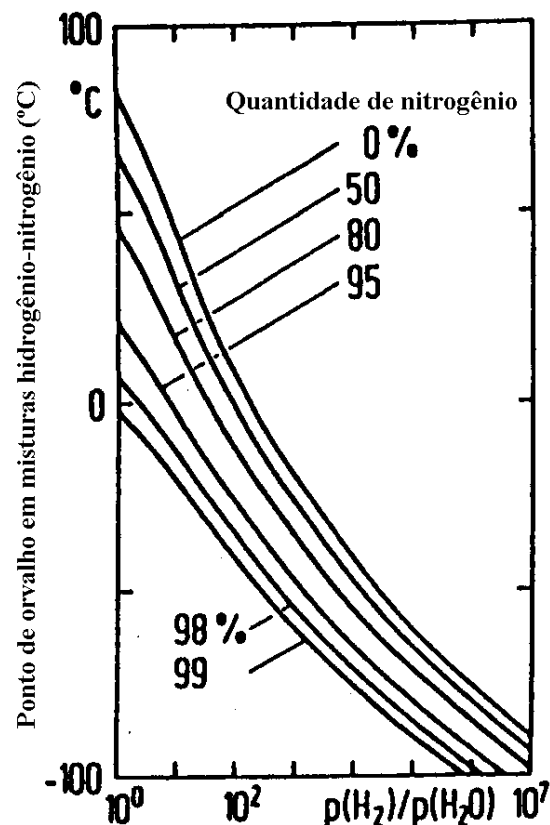


Figura 19: Efeito da diluição do hidrogênio sobre a fração P_{H_2}/P_{H_2O} (MITCHEL,2000).

Cias (CIAS et al,2003) descreveu as reações mais relevantes envolvidas na sinterização de aços contendo manganês. Afora as reações envolvendo o ferro, as principais são:



Acima de 927°C, CO torna-se um redutor mais eficiente que o H_2 , como mostra o diagrama de Ellingham (vide figura 18), nos levando a considerar também as reações :



Assim, a presença de carbono na forma de grafite torna-se mais interessante do ponto de vista termodinâmico, do que dissolvido no ferro manganês.

A acentuação da perda de carbono durante a sinterização causada pela presença de manganês foi verificada por Campos Sanches e Torralba (CAMPOS;SANCHES;TORRALBA,2003) em experimentos que tiveram como um dos objetivos utilizar partículas de manganês como

captadores de oxigênio a fim de preservar o cromo contra a oxidação durante a sinterização sob amônia dissociada de um material pré-ligado de composição Fe-3Cr-0,5Mo com diferentes adições de carbono. Os resultados que evidenciam a acentuação da perda de carbono pela presença do manganês estão resumidos na tabela 7, onde se observa que a perda de carbono é mais significativa para 0,55%C do que para 0,35%C e aumenta com o aumento da porcentagem de manganês adicionada.

Tabela 7: Perda de carbono durante a sinterização em função da %C e da %Mn. (CAMPOS;SANCHES;TORRALBA,2003).

%C na mistura	% Mn na mistura	%C após sinterização
	0	0,32
0,35	1	0,31
	2	0,32
	0	0,44
0,55	1	0,41
	2	0,36

Causton e Cimino (CAUSTON,CIMINO 1996) demonstraram com sucesso que sinterizando a 1290°C por 30 minutos, em atmosfera de 75%H₂/25%N₂, que o cromo e o manganês adicionados na forma de ferro-ligas dissolvem-se com sucesso em aços pré-ligados ao molibdênio, aumentando a sua temperabilidade.

Segundo Salak (SALAK,1995), aços ligados ao manganês poderiam ser sinterizados eficientemente a 1120°C sob atmosferas de pureza convencional (ponto de orvalho da ordem de -20°C), apesar de sua grande afinidade por oxigênio, pois parte do vapor de manganês resultante de sua sublimação dentro dos poros, reagiria com o oxigênio presente na atmosfera. Conseqüentemente, o próprio manganês limparia a atmosfera de sinterização e o produto desta reação seriam partículas de óxido de manganês, arrastadas pela atmosfera do forno.

No entanto, os resultados obtidos por Cias et al (CIAS et al,1999) e Youseffi et al (YOUSEFFI et al,2000) na sinterização de pó de ferro, puro no primeiro caso e pré-ligado ao molibdênio no segundo, misturado a ferro-manganês e grafite não confirmaram esta possibilidade. O dois estudos, utilizando adições de 3% de manganês através de ferro-manganês moído e 0,8% de grafite, demonstram claramente a presença de redes de óxido na

interface entre as partículas após a sinterização a 1120°C, que levam a piores propriedades mecânicas, quando o ponto de orvalho da atmosfera não foi suficiente (respectivamente 75% H_2 /25% N_2 e -40°C no primeiro estudo e 100% H_2 e -35°C no segundo).

Para o primeiro estudo, a melhoria do ponto de orvalho para -60°C já foi suficiente para a remoção da rede de óxido, porém isso não se confirmou nos experimentos de Youseffi. Com a elevação da temperatura de sinterização para 1180°C, mantidas as atmosferas com ponto de orvalho igual a -60°C, a rede de óxidos desapareceu completamente em ambos os estudos. Para Youseffi et al, a barreira de 1 GPa de RRT somente foi vencida com a utilização de pó de ferro pré-ligado ao molibdênio peneirado para eliminar a fração de tamanho superior a 125 μm .

Os resultados obtidos por Rodzinak, Dudrová e Kabátová (RODZINAK;DUDROVÁ;KABÁTOVÁ,2003), também apontam nesta direção. Sinterizando uma mistura de ferro esponja em pó, ferro manganês médio carbono moído e grafite em pó, para uma composição Fe-3Mn-0,7C, sob atmosfera de amônia craqueada (contendo 75%hidrogênio e 25% de nitrogênio) de ponto-de-orvalho igual a -37°C, por uma hora, a resistência à tração subiu 12,4% (de 468 para 526 MPa) e a dureza aparente aumentou de 153 para 180 HV 10 com o aumento da temperatura de 1120°C para 1200°C. Mudando-se a atmosfera para uma mistura de 75% de nitrogênio com 25% de hidrogênio, com ponto-de-orvalho igual a -55°C, e com temperatura de sinterização igual a 1180°C, a resistência à tração foi 22,4% maior (573 contra 468 MPa) e a dureza aparente atingiu 200 HV 10.

Durante o resfriamento, mantido o ponto de orvalho, a atmosfera torna-se cada vez mais oxidante, deslocando o equilíbrio na direção da oxidação do vapor de manganês existente dentro dos poros. Porém, segundo Youseffi et al (YOUSEFFI et al,2000), Mitchel (MITCHEL,2000), Cias et al (CIAS et al,2003) e Rodzinak, Dudrová e Kabátová (RODZINAK;DUDROVÁ;KABÁTOVÁ,2003), a formação de óxido de manganês dentro dos poros durante o resfriamento não piora as propriedades mecânicas.

A solução encontrada por Wronski (WRONSKI et al,1998 apud CIAS et al,1999), também descrita por Mitchel (MITCHEL,2000), foi a adoção da sinterização dentro do que os autores chamam de caixas semifechadas. Como descreveu Mitchel, dentro destas caixas tampadas, mas não lacradas, forma-se uma nuvem de vapor de manganês, que desempenha duas funções: reage com o oxigênio presente, diminuindo localmente o ponto-de-orvalho da

atmosfera e, pelo aumento da pressão parcial do vapor de manganês, diminui a perda de manganês por sublimação.

Mitchel sugeriu duas maneiras de se obter este efeito. Uma delas foi a adoção de duas caixas, sendo que a caixa interna, contém os corpos de prova ou peças e a caixa externa contém uma mistura de Alumina e ferro manganês, cuja sublimação será responsável pela formação do vapor de manganês que protegerá o conteúdo da caixa interna.

A outra maneira sugerida, e utilizada por Cias et al (CIAS et al,1999) foi a utilização de apenas uma caixa, porém com o máximo de seu volume interno ocupado pelos corpos-de-prova ou peças. Assim, uma pequena perda de manganês por sublimação por peça ou corpo-de-prova já será suficiente para o aumento local da pressão de vapor do manganês, resultando na diminuição da perda por peça e também na diminuição local do ponto-de-orvalho da atmosfera.

Os resultados apresentados por Cias et al (CIAS et al,1999) demonstram que ao se fazer uso da sinterização em caixas semifechadas, como descrito acima, mesmo em atmosferas de apenas nitrogênio não se formam as redes de óxido e os corpos de prova apresentaram resistência à tração semelhante, independente da proporção hidrogênio/nitrogênio da atmosfera.

No entanto, como esta sinterização em caixas semifechadas limita a circulação da atmosfera, não pode ser utilizada em combinação com sinter-hardening, que se baseia em resfriamento convectivo forçado.

Dudrová seus colaboradores (DUDROVÁ et al,2004) estudaram o comportamento do sistema Fe-(2-4)Mn-(0-0,85)Mo-(0,3-0,7)C sinterizado a 1180°C por 40 minutos, sob atmosfera de 25% H₂ + 75% N₂ e ponto-de-orvalho igual a -55°C, com e sem caixas semifechadas e com resfriamento lento e rápido.

Seus resultados demonstram que, para misturas de ferro esponja com ferro manganês e carbono, taxa de resfriamento de 55°C/min, é possível se atingir RRT da ordem de 1,1 GPa, porém com dureza aparente sempre inferior a 280 HV 10. Aliás, os autores não puderam superar o limite de 300 HV 10 nem mesmo com a troca do pó de ferro puro por pré-ligado ao molibdênio e este limite somente foi ultrapassado com o emprego de posterior austenitização e têmpera em óleo.

Zhang e Sandstrom (ZANG;SANDSTROM,2003) atingiram 300 HV 10 num aço Fe-3,2Mn-1,2Si-0,35C, preparado com pó de ferro puro e adição de ferro-ligas, e grafite, apenas a partir

de 60 minutos de sinterização a 1200°C ou 90 minutos a 1150°C, usando uma taxa de resfriamento de aproximadamente 40 °C/min, sob atmosfera de hidrogênio e 95% argônio + 5% hidrogênio.

Segundo o autor, a utilização de uma ferro-liga de composição adequada promoveu a formação de uma fase líquida transiente durante a sinterização, que possibilitou uma rápida difusão e densificação para as temperaturas mais altas e tempos mais longos, que levaram à melhoria das propriedades mecânicas.

Em um estudo posterior (ZHANG et al,2004) foi possível atingir 332 HV10 de dureza aparente associada a 985 MPa de limite de resistência à tração numa sinterização a 1250°C por 30 minutos sob atmosfera de hidrogênio puro com ponto-de-orvalho variando de -5°C a -45°C, trocando-se o pó de ferro puro por outro pré-ligado ao molibdênio misturado a uma ferro-liga de composição Fe-35Mn-20Si e grafite, para uma composição final Fe-0,85Mo-1,4Mn-0,8Si-0,7C.

Diminuindo a temperatura para 1120°C e utilizando uma mistura de gases N₂ – 10% H₂, a dureza caiu para 240 HV 10 e o limite de resistência à tração caiu pela metade.

Segundo os autores, a utilização de uma ferro-liga de composição adequada, além de promover a ativação da sinterização através da fase líquida transiente, também evitou a oxidação dos elementos de liga devido às atividades relativamente baixas dos mesmos na ferro-liga.

Um outro elemento capaz de formar uma fase líquida com o manganês durante a sinterização é o cobre. O diagrama de fases cobre-manganês, mostrado na figura 20, indica que adições a partir de aproximadamente 25% de cobre ao manganês levariam a ultrapassar a linha *liquidus* durante a sinterização a 1120°C.

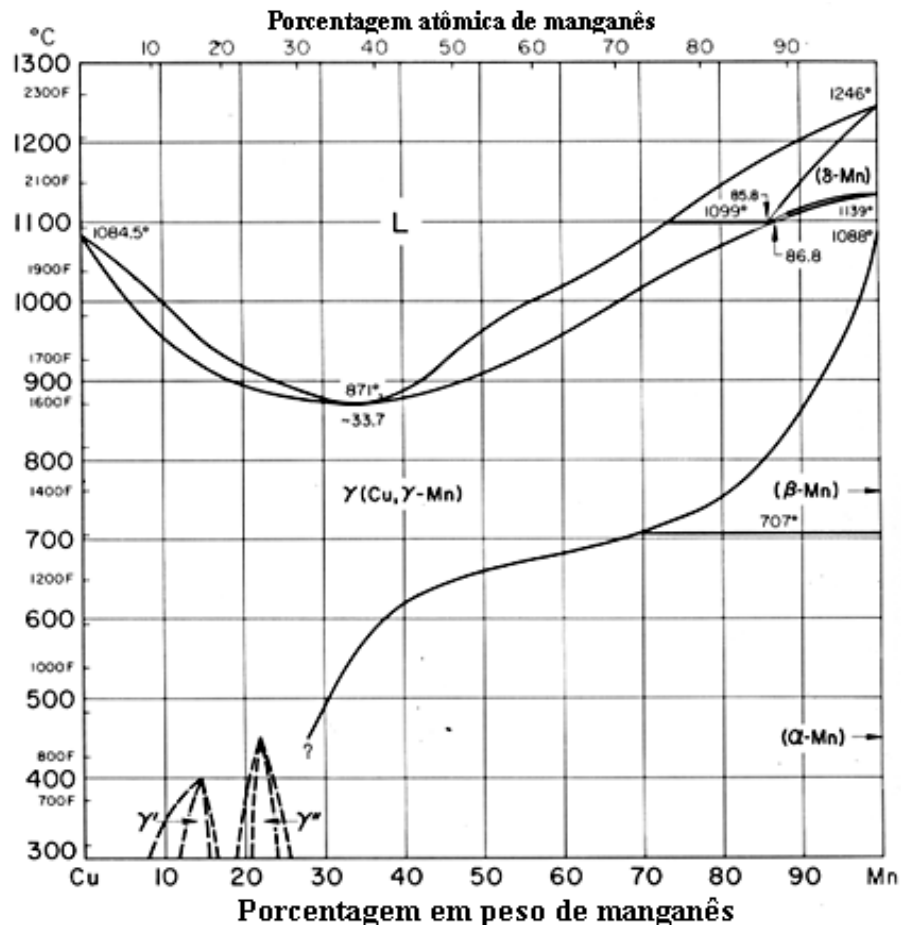


Figura 20: Diagrama de fases Cu-Mn (ASM International)

Considerando a adição de manganês através do ferro manganês e também considerando que a fase líquida proveniente do cobre estará também em contato com as partículas do pó de ferro, torna-se mais apropriada a utilização de um diagrama ternário Cu-Fe-Mn, como o mostrado na figura 21.

Segundo Zhang e Sandstrom (ZHANG; SANDSTROM, 2004), partículas de Fe-45Mn-20Si de tamanho 10 μm sublimam em menos de três minutos a 800°C e praticamente instantaneamente ao atingir 900°C. Assim, antes de se atingir o ponto de fusão do cobre, já haverá vapor de manganês se espalhando pelo compactado e se depositando nas paredes das partículas do ferro e do cobre.

A partir da análise do diagrama ternário Cu-Fe-Mn, mostrado na figura 21, pode-se esperar que na superfície de contato entre o manganês depositado pela fase vapor, ou mesmo o contato entre partículas de cobre e partículas de ferro manganês ainda não sublimadas ocorra

um abaixamento localizado do ponto de fusão e comece a se formar uma fase líquida transiente abaixo da temperatura de fusão do cobre.

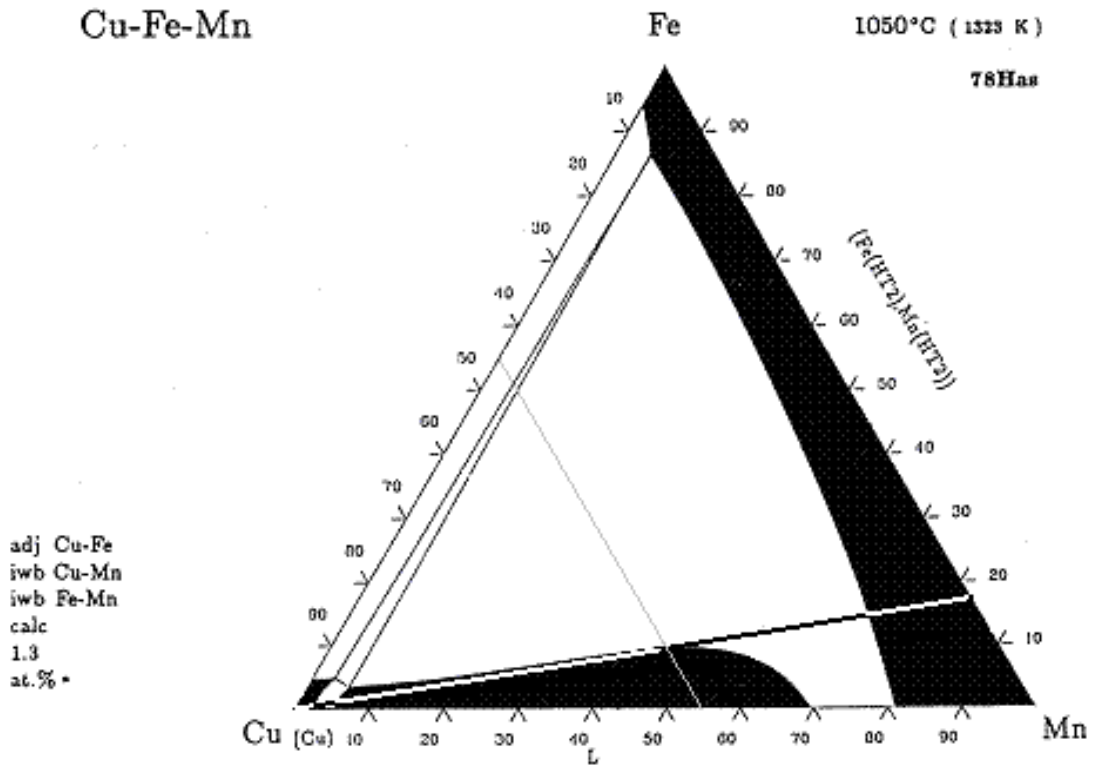


Figura 21: Corte a 1050 °C do diagrama ternário Fe-Mn-Cu (ASM International), com a linha (Mn-17Fe) + Cu.

O corte a 1150°C do diagrama Cu-Fe-Mn, mostrado na figura 22, mostra que a presença de manganês na fase líquida promoveria inclusive um aumento da quantidade de líquido no campo sólido + líquido, para porcentagens em massa menores do que 80%.

Conforme esta fase líquida se espalhar, por entre as partículas do compactado, se enriquecerá com ferro e possivelmente com o manganês depositado na superfície do ferro, se houver, até a saturação.

Conforme progredir a sinterização, a fase líquida diminuirá até seu desaparecimento, em função da interdifusão de átomos de cobre, ferro e eventualmente manganês, caminhando em direção ao vértice Fe do diagrama ternário .

A obtenção de uma fase líquida que contivesse manganês dissolvido poderia então, como concluíram Zhang e Sandstrom (ZHANG;SANDSTROM,2004), protegê-lo da oxidação através da diminuição de sua atividade, em comparação com a atividade do manganês sólido

depositado nas paredes das partículas de ferro, que tornaria necessária uma menor fração H_2/H_2O na atmosfera para evitar esta oxidação.

Deste ponto de vista, é interessante que as partículas de cobre e ferro manganês estejam unidas, para que mais vapor de manganês se deposite nas partículas de cobre e seja absorvido.

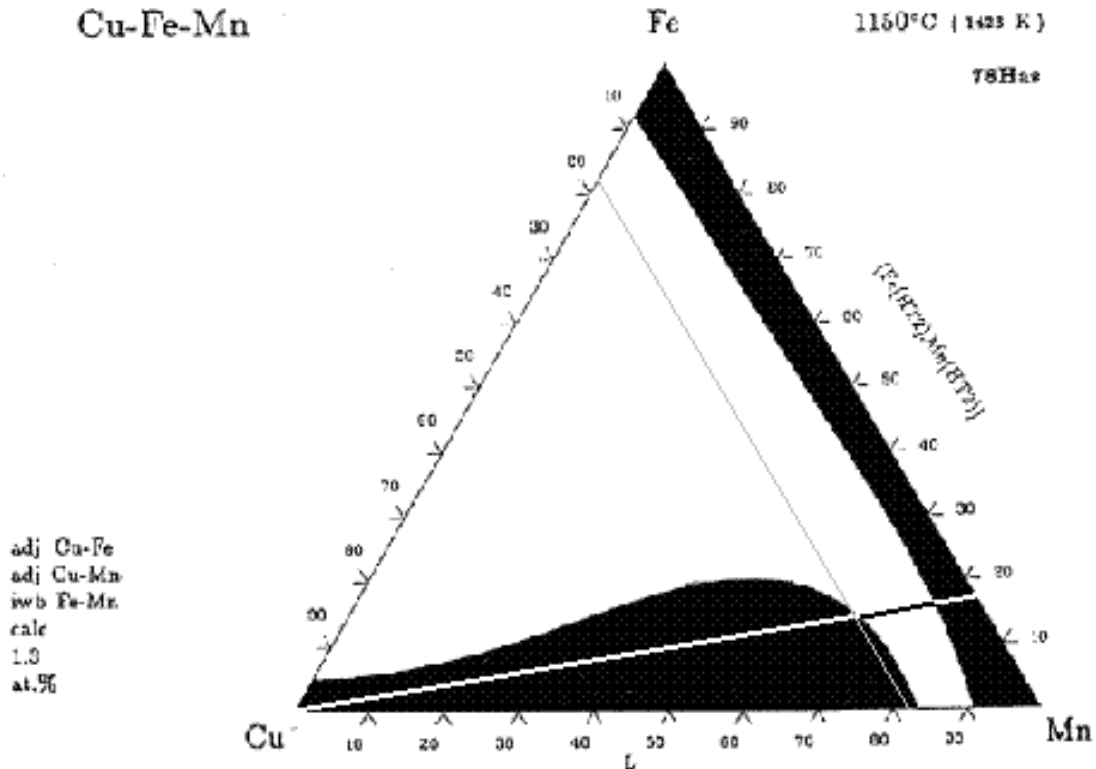


Figura 22: Corte a 1150 °C do diagrama ternário Fe-Mn-Cu (ASM International), com a linha (Mn-17Fe) + Cu.

A obtenção de uma fase líquida que contivesse manganês dissolvido poderia então, como concluíram Zhang e Sandstrom (ZHANG; SANDSTROM, 2004), protegê-lo da oxidação através da diminuição de sua atividade, em comparação com a atividade do manganês sólido depositado nas paredes das partículas de ferro, que tornaria necessária uma menor fração H_2/H_2O na atmosfera para evitar esta oxidação.

Deste ponto de vista, é interessante que as partículas de cobre e ferro manganês estejam unidas, para que mais vapor de manganês se deposite nas partículas de cobre e seja absorvido.

Porém, isso não impediria a oxidação do manganês na fase vapor nem impediria que este óxido se depositasse na interface das partículas do compactado.

Não se encontrou na literatura, no entanto, nenhuma descrição das possíveis interações entre o cobre e o ferro manganês ou entre o cobre e o vapor de manganês nem entre o cobre e o óxido de manganês no interior do compactado durante a sinterização.

Assim, não se pode precisar antecipadamente se o cobre líquido efetivamente interagirá benéficamente com o ferro manganês e até que ponto a fase líquida resultante será eficaz para evitar a presença de óxido nas interfaces entre as partículas do aço sinterizado.

2.4 Materiais e métodos

2.4.1 Matérias-primas utilizadas

Utilizou-se como fonte de manganês um ferro manganês médio carbono classificado em malha 40 mesh (420 μm), com 10% em massa passante em 325 mesh (45 μm).

Para a associação ao ferro manganês e para a preparação de misturas sem ferro manganês, foi utilizado um pó de cobre também atomizado, com 93,5% em massa passante em 325 mesh (45 μm).

Para a preparação das misturas, o pó de ferro utilizado foi um em pó atomizado a água, de alta compressibilidade, tipo ASC100.29, não-ligado e fabricado no Brasil. Este pó foi recebido classificado em malha 70 mesh (210 μm) com 28,2% passante em 325 mesh (45 μm) e suas demais características encontram-se descritas no certificado de qualidade anexado (anexo A).

Para comparações de compressibilidade, utilizou-se também um pó de aço pré-ligado ao cromo e ao molibdênio importado da Suécia, atomizado a água, tipo Astaloy CrL. Este pó foi recebido classificado em malha 70 mesh (210 μm), com 18% passante em 325 mesh (45 μm) e suas demais características encontram-se descritas nos dados de catálogo que constam do anexo B.

A composição química do Astaloy CrL, do ASC 100.29 e do ferro manganês encontram-se descritas na tabela abaixo.

Tabela 8: Composições químicas do ferro manganês, ASC 100.29 e Astaloy CrL

Material	%Cr	%Mo	%Mn	%Si	%C	%P	%Fe
Astaloy CrL	1,5	0,2	---	---	< 0,01	< 0,02	balanço
ASC 100.29	---	---	---	---	0,003	< 0,02	balanço
Ferro manganês	---	---	balanço	0,76	1,60	0,08	17,07

Também para a preparação das misturas, utilizou-se grafite natural cristalino em pó e estearato de zinco em pó, ambos com mais de 90% em massa passante em 325 mesh (45 μm).

2.4.2 Arranjo experimental

Planejou-se de um arranjo experimental misto de proporções entre cobre e ferro manganês com variáveis de processo, que permitiu mapear o efeito desta proporção sob diferentes condições de processo sobre as propriedades mecânicas de um aço sinterizado produzido a partir de uma mistura de composição nominal Fe-(0-3,2)Mn-(0-4)Cu-0,9C.

As variáveis de processo velocidade da esteira, temperatura, porcentagem de hidrogênio na atmosfera e porcentagem adicionada do composto de ferro manganês e cobre ao aço foram utilizadas em dois níveis. Foram produzidos seis corpos de prova para cada um dos 80 pontos experimentais do arranjo, totalizando 480 corpos de prova.

O objetivo principal deste arranjo é estudar o comportamento do material ao longo das diferentes proporções e avaliar qualitativamente o efeito das variáveis de processo. Assim, a utilização de apenas dois níveis para variáveis de processo foi considerada suficiente.

A figura 23 mostra o fluxograma do processo de produção dos corpos de prova, que indica as variáveis do arranjo experimental nas suas respectivas etapas.

O desvio padrão agrupado dos resultados dos ensaios executados nos corpos de prova foi calculado conforma a fórmula abaixo:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2)}{(\sum_{i=1}^N n_i) - N}} \quad \text{equação 14}$$

onde n = tamanho da amostra em cada ponto experimental do arranjo

N = número de pontos experimentais do arranjo

O intervalo de confiança de 95% para a média, utilizado para a avaliação da significância dos efeitos das variáveis do arranjo experimental foi calculado conforme a fórmula a seguir.

$$Ic = \bar{x}_i \pm 1,96 \times \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{equação 15}$$

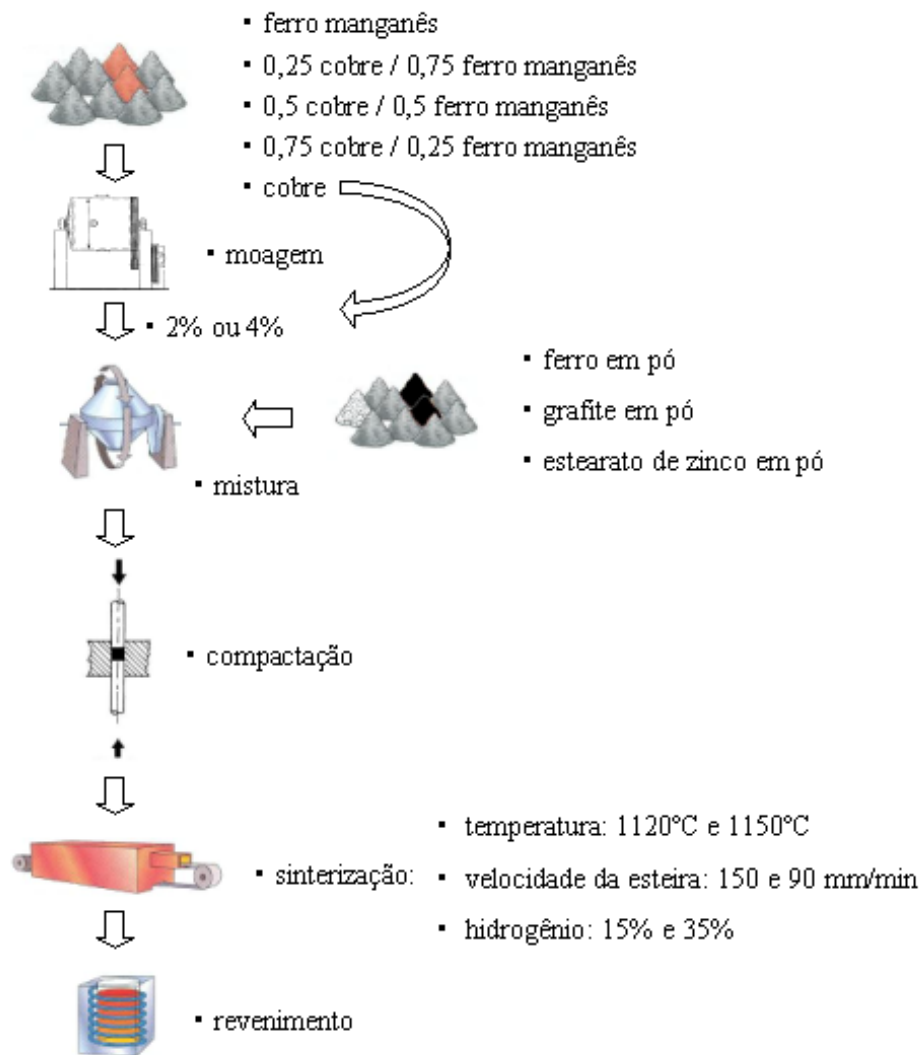


Figura 23: Fluxograma do processo de produção dos corpos de prova, indicando as variáveis do arranjo experimental em suas respectivas etapas.

Considerou-se que uma variável apresentou efeito principal estatisticamente significativo sobre a resposta dureza ou RRT quando a resposta média para um determinado nível desta variável não estava contida no intervalo de 95% de confiança da resposta média para outro nível. A figura 24 exemplifica a representação gráfica de um efeito principal estatisticamente significativo e outro não significativo utilizada neste trabalho.

Os efeitos principais não significativos foram apresentados em células cinzas, porém as linhas pontilhadas referentes aos intervalos de confiança foram mostradas apenas neste exemplo para facilitar o entendimento da metodologia e foram omitidas na apresentação dos resultados.

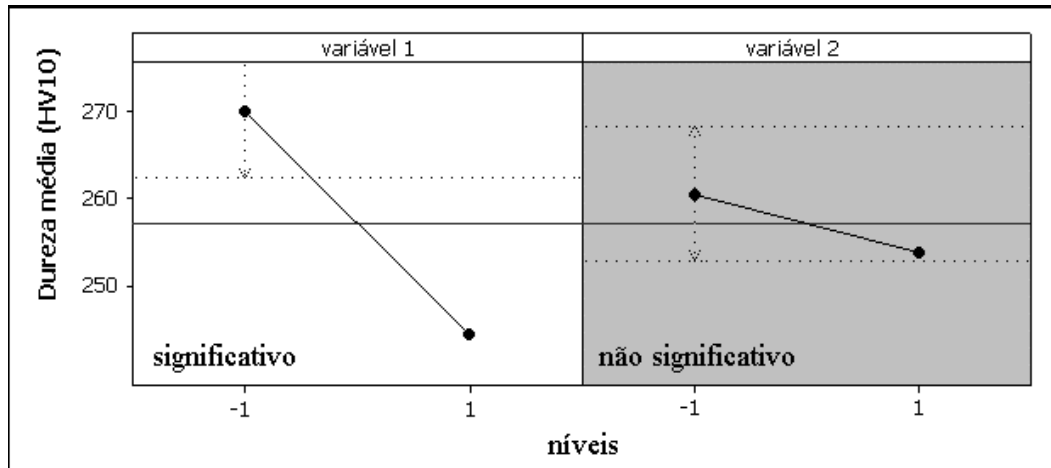


Figura 24: Exemplo de análise de efeito principal. A variável 1 apresenta efeito principal significativo sobre a dureza, pois a média para o nível 1 não está contida no intervalo de confiança da média para o nível -1, representada pelas linhas pontilhadas. A variável 2 não apresenta efeito principal significativo sobre a dureza, pois a média para o nível 1 está contida no intervalo de confiança da média para o nível -1.

Considerou-se também que houve interação estatisticamente significativa entre duas variáveis quando a alteração do nível das variáveis leva a uma média que não contém em seu intervalo de 95% de confiança a média que seria resultante apenas dos efeitos principais, ou seja, quando a variação na resposta causada pela mudança do nível de uma variável aumentou ou diminuiu mais do que $1,96x(s/\sqrt{n})$ em função da mudança de nível da outra variável.

A figura 25 ilustra a representação gráfica utilizada neste trabalho para a apresentação das interações entre as variáveis. As interações não significativas foram apresentados em células cinzas para facilitar a distinção.

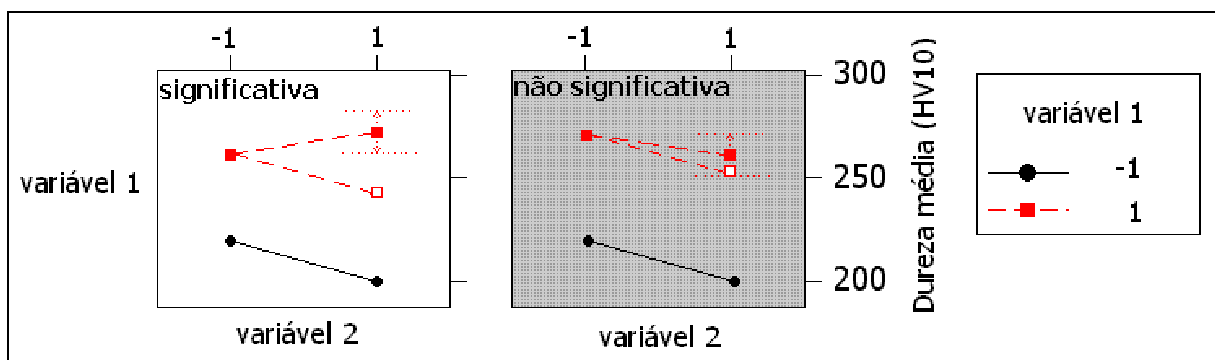


Figura 25: Exemplo de análise de interações. A célula branca apresenta uma interação significativa entre a variável 1 e a variável 2 para a dureza.

2.4.3 Moagens

Foram preparadas quatro moagens com diferentes proporções de ferro manganês em pó e cobre em pó, a saber: apenas ferro manganês, 0,75 ferro manganês / 0,25 cobre, 0,5 ferro manganês / 0,5 cobre, e 0,25 ferro manganês / 0,75 cobre. Para apenas cobre não se efetuou nenhuma moagem.

As moagens foram realizadas num ciclo de setenta e duas horas em um moinho de bolas cilíndrico de diâmetro 184 mm e comprimento 188 mm. O cilindro foi preenchido até uma ocupação de aproximadamente 70% do seu volume interno com 15 kg de esferas de metal duro e 4 kg de matéria-prima.

A fim de se evitar a oxidação do ferro manganês durante a etapa de moagem, o volume do moinho foi completado com heptana no início de cada moagem. Ao término da mesma, o moinho foi então aberto e aquecido indiretamente com vapor d'água por três horas para a eliminação da heptana.

Para 100% ferro manganês e para 75% ferro manganês, foi necessária a manipulação sob argônio após a secagem, para se evitar a combustão gerada pelo atrito entre as partículas.

O composto resultante de cada moagem, bem como o cobre peneirado, foi submetido à medição do tamanho médio de partícula através do ensaio Fisher, método baseado na relação entre o diâmetro médio das partículas e a permeabilidade ao ar de um leito formado pelas mesmas, conforme norma MPIF Standard 32.

Retirou-se uma amostra da composição central, de fração de cobre no composto igual a 0,5 para avaliação da seção polida em microscópio óptico.

2.4.4 Preparação das misturas

As misturas foram preparadas num misturador tipo “V”, com dois tubos a 73°, de diâmetro igual a 120 mm e comprimento igual a 220 mm, girando a 0,33Hz por um período de quinze minutos.

Foram preparadas misturas a dois níveis de adição, para cada proporção citada na seção 2.4.3, sendo uma com 2% de composto e outra com 4% de composto. Todas as misturas receberam a adição de 0,9% de grafite e 0,7% de estearato de zinco, sendo este último contabilizado à parte, totalizando 1007 g por mistura.

A tabela 9 mostra, a composição química nominal de cada mistura para cada composto utilizado em cada um dos níveis de adição.

Após a preparação, também foi analisada uma seção polida de uma mistura em MEV a fim de se avaliar se a associação obtida na moagem se manteve após a mistura com o pó de ferro e demais componentes.

Preparou-se também uma mistura com Astaloy CrL com 2% de cobre, 0,7% de grafite e 0,7% de estearato de zinco para comparação de efeitos.

Tabela 9: Tabela de preparação das misturas

% de composto	composição do composto	composição química nominal
2%	ferro manganês	Fe-1,6Mn-0,932C
2%	0,75 ferro manganês / 0,25 cobre	Fe-1,2Mn-0,5Cu-0,924C
2%	0,5 ferro manganês / 0,5 cobre	Fe-0,8Mn-1,0Cu-0,916C
2%	0,25 ferro manganês / 0,75 cobre	Fe-0,4Mn-1,5Cu-0,908C
2%	cobre	Fe-2,0Cu-0,9C
4%	ferro manganês	Fe-3,2Mn-0,964C
4%	0,75 ferro manganês / 0,25 cobre	Fe-2,4Mn-1,0Cu-0,948C
4%	0,50 ferro manganês / 0,50 cobre	Fe-1,6Mn-2,0Cu-0,932C
4%	0,25 ferro manganês / 0,75 cobre	Fe-0,8Mn-3,0Cu-0,916C
4%	cobre	Fe-4%Cu-0,9C

2.4.5 Compactação dos corpos de prova

Para cada uma das dez misturas referidas na tabela 9 foram compactados uniaxialmente quarenta e oito corpos de prova de comprimento 27,0 mm, largura 12,07 mm e espessura variando entre 6,20 mm e 6,30 mm. A quantidade de pó necessária para a compactação de cada corpo de prova foi previamente pesada numa balança com precisão de 0,01 g e os corpos de prova foram compactados a 600 MPa numa máquina de ensaio de compressão hidráulica.

A densidade dos corpos de prova foi obtida dividindo-se a massa de cada corpo de prova pelo volume dado por suas dimensões, medidas com micrômetro.

2.4.6 Sinterização

Para manter o experimento dentro de parâmetros viáveis industrialmente, manteve-se a temperatura entre 1120°C e 1150°C, a velocidade da esteira entre 20 e 45 minutos e a porcentagem em volume de hidrogênio da atmosfera entre 15% e 35%.

Cada variável de processo da sinterização, sejam elas a temperatura de sinterização, o velocidade da esteira a quantidade de hidrogênio na atmosfera, foi testada em dois níveis dentro do que se considera viável econômica e tecnicamente em escala industrial para fornos de esteira metálica.

A tabela 10 mostra as oito diferentes condições de sinterização previstas no arranjo experimental para cada uma das dez misturas relacionadas na tabela 9.

Tabela 10: Condições de sinterização previstas no arranjo experimental

temperatura (°C)	velocidade da esteira (mm/min)	hidrogênio (%vol)
1120	90	35
1120	90	15
1120	150	35
1120	150	15
1150	90	35
1150	90	15
1150	150	35
1150	150	15

Para a sinterização dos corpos de prova foi utilizado um forno contínuo da marca Abbott Furnace Company, com esteira metálica de 450 mm de largura e sistema de resfriamento convectivo acelerado após câmara quente.

Foi utilizada uma atmosfera composta de nitrogênio e hidrogênio com ponto de orvalho de -40°C, independentemente da porcentagem de hidrogênio, na câmara de resfriamento acelerado, que foi o ponto de entrada da mistura de gases utilizada. O ponto de orvalho foi

medido com um medidor de ponto de orvalho marca GE, modelo Panametric PGA 5000, apropriado para medições de ponto de orvalho de 60°C a -110°C.

Por fatores construtivos e de segurança do próprio forno não foi possível diminuir a vazão de nitrogênio para se manter a vazão volumétrica total constante ao se aumentar a porcentagem de hidrogênio em volume na atmosfera de sinterização de 15% para 35%. Assim, este aumento na fração de hidrogênio foi obtido pelo simples aumento da vazão de hidrogênio, levando a uma elevação de 30% da vazão volumétrica total.

Em todas as sinterizações adotou-se a velocidade máxima do sistema de convecção, mostrado nas figuras 26 e 27, visando obter-se a máxima taxa de resfriamento possível.

A taxa de resfriamento foi monitorada em todas as oito situações através de um termoelemento soldado na extremidade de um corpo de prova extra.

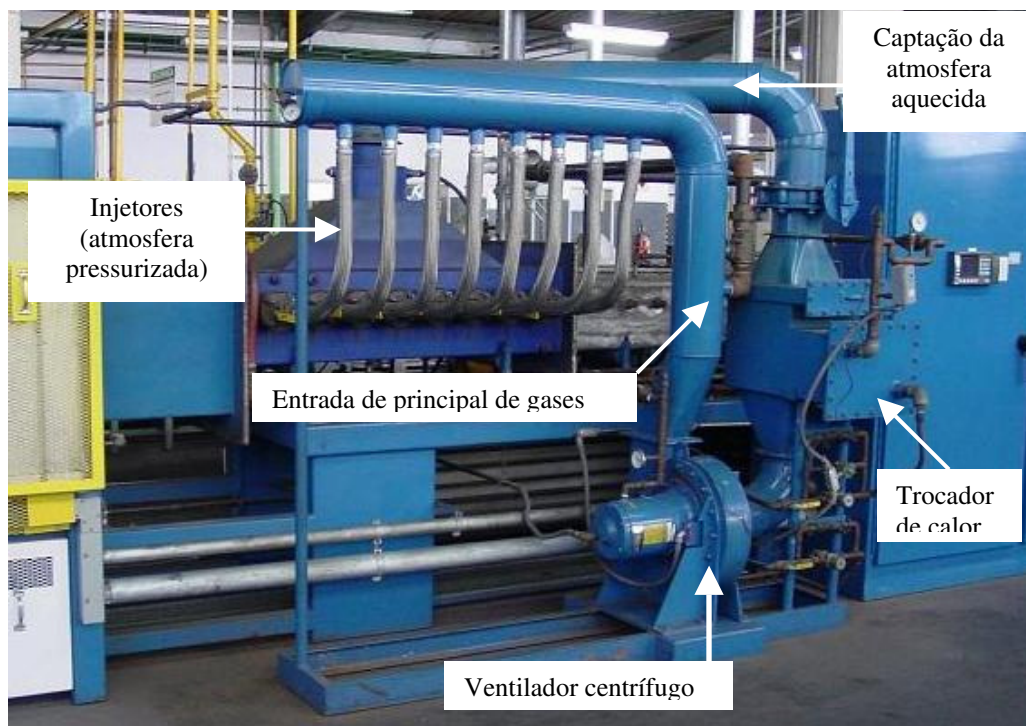


Figura 26: Foto da câmara de resfriamento convectivo acelerado do forno Abbott. As peças chegam da câmara de sinterização à esquerda e recebem o fluxo de gás frio através dos injetores. Parte da atmosfera injetada dirige-se para a câmara de sinterização e parte é captada pela coifa que se vê por trás dos injetores, passa pelo trocador de calor e através do ventilador centrífugo é pressurizada e injetada novamente, junto com atmosfera virgem, sobre as peças.

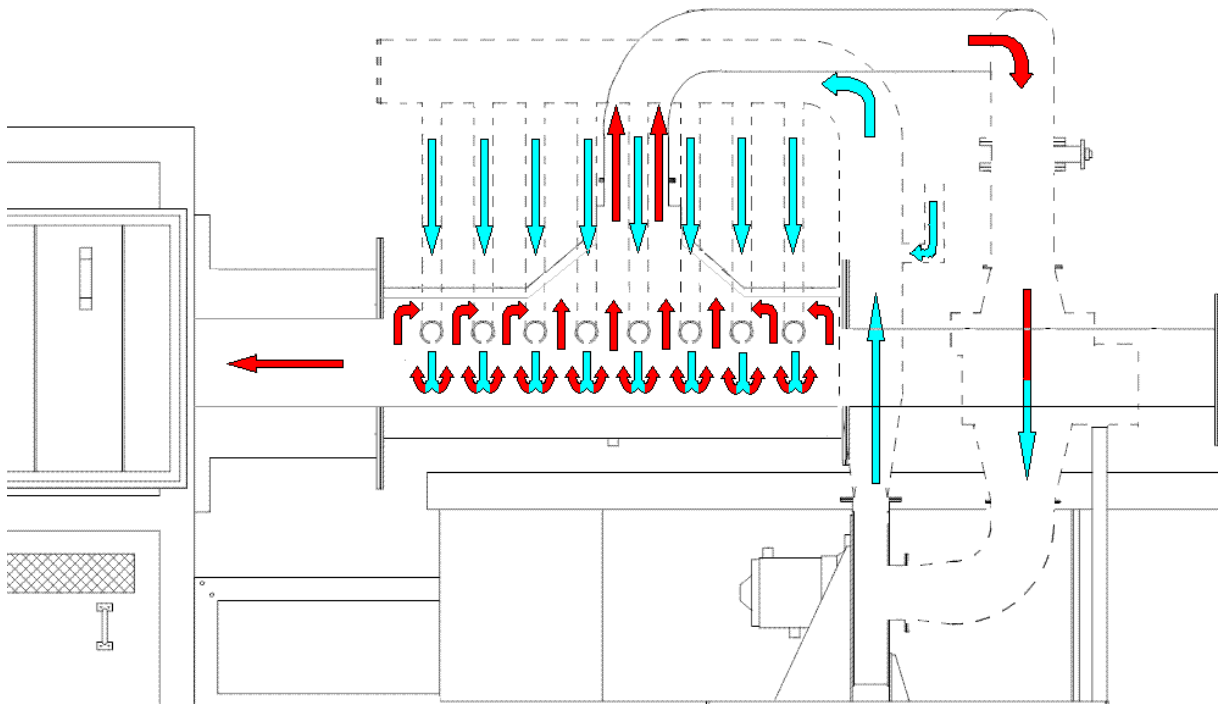


Figura 27: Fluxo da atmosfera na câmara de resfriamento da figura 26. As mangueiras identificadas como injetores estão ligadas a barras transversais com furos direcionados para baixo. O retorno da atmosfera após a injeção, para a recirculação, se dá entre as estas barras.

Para se eliminar a variável taxa de aquecimento deste estudo, manteve-se a mesma velocidade da esteira entre a entrada do forno e o início da câmara de sinterização para todos os corpos de prova, independente da velocidade a ser utilizada uma vez que eles alcançassem a mesma.

Todos os corpos de prova foram revenidos ao ar a 180°C por 60 minutos logo após a sinterização.

2.4.7 Determinação da resistência à ruptura transversal (RRT)

A resistência à ruptura transversal foi determinada conforme descreve a norma MPIF Standard 41, através de um ensaio de flexão dos corpos de prova compactados conforme descrito na seção 2.4.5, com três pontos de apoio, e calculada através da fórmula:

$$RRT = \frac{3Pd}{e^2l} \quad \text{equação 13}$$

onde “P” é a carga de ruptura (N), “d” é a distância (mm) entre os dois roletes de apoio inferiores, “e” é a espessura (mm) do corpo de prova e “l” é a largura (mm) do mesmo.

Os corpos de prova foram rompidos em uma máquina de ensaio hidráulica de tração e compressão, regulada para uma velocidade de avanço sem carga de 5 mm/min, utilizando o dispositivo mostrado esquematicamente na figura 28.

Este tipo de ensaio é uma maneira rápida de se obter resultados de resistência mecânica, bastante utilizada na metalurgia do pó e com uma boa quantidade de dados disponíveis na literatura.

Sua aplicação restringe-se a materiais de ductilidade desprezível, o que se pode esperar dos corpos de prova deste trabalho, tendo em vista a possibilidade de formação de óxido nas interfaces das partículas durante a sinterização e tendo em vista também a meta de dureza, que deve levar a microestruturas contendo bainita e martensita e, conseqüentemente, fratura frágil.

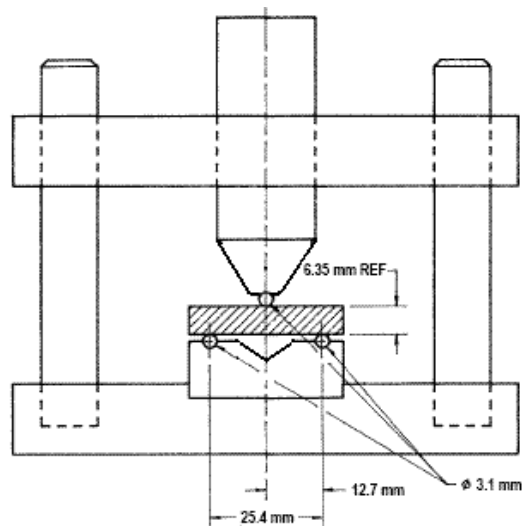


Figura 28: Dispositivo de ensaio de RRT

2.4.8 Determinação da dureza.

Após o ensaio de RRT, os corpos de prova tiveram uma de suas faces lixadas em lixa grana 800 para gerar uma superfície suficientemente lisa e polida, sem a remoção de material em excesso, para a obtenção de uma impressão nítida para a medição. O ensaio de dureza foi realizado após a determinação da RRT para que as impressões causadas pela ação do penetrador não pudessem criar pontos de concentração de tensão que interferissem nos resultados de RRT.

O ensaio de dureza Vickers consiste na aplicação de um penetrador de diamante com formato piramidal de base quadrada e ângulo de 136° com cargas que podem variar de 1 a 1000 gf, consideradas escalas de microdureza, ou de 3 kgf a 30 kgf, consideradas escalas de macrodureza, e medição da diagonal da impressão quadrada obtida.

A dureza Vickers é resultado da divisão da carga ou força aplicada, em kgf, pela área da impressão calculada através da diagonal média, em mm^2 , da base quadrada da impressão em forma de pirâmide e pode ser expressa em kgf/mm^2 e convertida para MPa.

$$HV = \frac{F}{d^2} = \frac{1,8544F}{d^2} \quad \text{equação 14}$$

$$2 \operatorname{sen} \left(\frac{136^\circ}{2} \right)$$

No entanto, ao se medir dureza Vickers em aços sinterizados, o resultado é fortemente afetado pela carga utilizada. Quanto menor a carga, mais se restringe o resultado à dureza da partícula ou da fase em que se efetuou a impressão e menor é o efeito da porosidade, obtendo-se resultados mais elevados.

Assim, especialmente no caso de aços sinterizados, é mais indicada a notação convencional X HV Y para os resultados de dureza Vickers, na qual X é o resultado e Y é a carga aplicada.

A figura 29 mostra como o aumento da carga diminui o resultado encontrado para corpos de prova produzidos a partir de uma mistura Fe + 2%Cu, com densidade igual a $7,2 \text{ g/cm}^3$, sinterizados e submetidos a carbonitreção por duas horas e têmpera em óleo. A queda de dureza é resultado tanto do efeito da porosidade quanto da espessura da camada temperada.

Para cargas a partir de 10 kgf a impressão é grande o bastante para conter todas as fases microestruturais e também a porosidade. Isso minimiza a oscilação de resultados entre diferentes impressões num mesmo corpo de prova, causada pela variação em função da fase predominante na região onde se faz a impressão, resultando num valor mais estável, conhecido como dureza aparente. Para estes experimentos, considerando a expectativa de uma microestrutura multi-fásica, escolheu-se como parâmetro de avaliação a dureza HV 10.

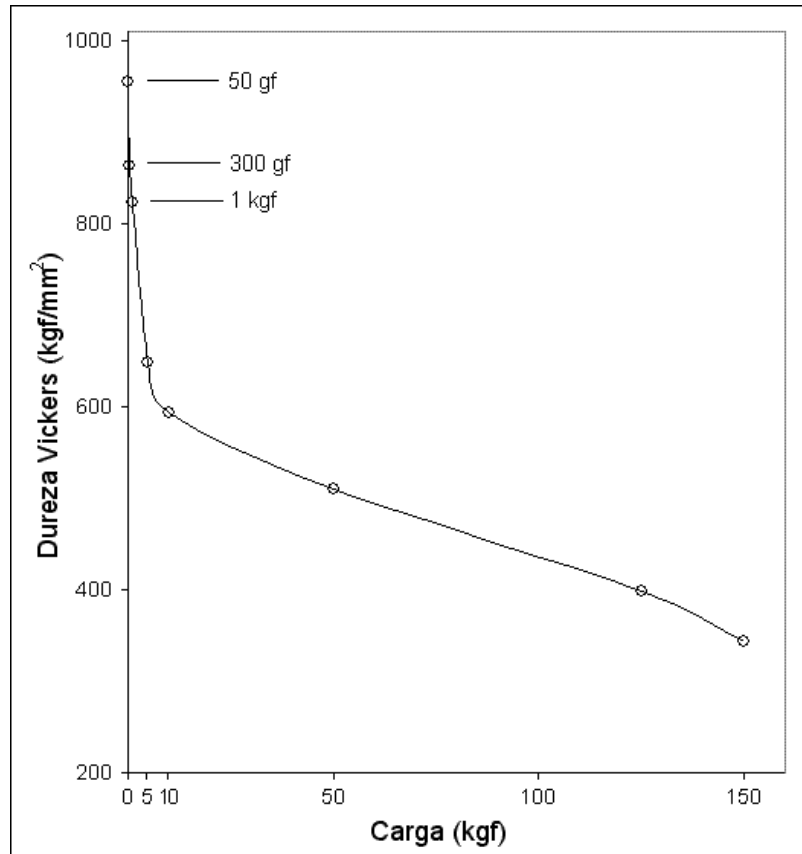


Figura 29: Dureza em função da carga aplicada para um aço sinterizado Fe-2Cu com densidade igual a $7,2\text{g/cm}^3$, carbonitretado por duas horas a 850°C e temperado em óleo (KVIST,1979).

O resultado adotado para cada corpo de prova foi a média dos resultados de cinco impressões, desconsiderados os resultados que obviamente não pertenciam à dispersão de resultados das demais impressões.

2.4.9 Microscopia

Além da avaliação da moagem e mistura já referidas, os corpos de prova mais significativos quanto aos resultados de dureza e RRT foram analisados por microscopia óptica a fim de se verificar a microestrutura presente e sua correlação com os resultados encontrados, bem como a presença de interfaces não sinterizadas.

Corpos de prova representativos dos principais efeitos também foram analisados em microscópio eletrônico de varredura (MEV) a fim de se determinar a extensão da difusão do manganês no aço e até que ponto sua presença está ou não associada à presença do cobre.

2.5 Resultados e discussão

2.5.1 Resultados das moagens e da compressibilidade das misturas.

Conforme mostra a tabela 11, quanto maior a proporção de ferro manganês no composto de ferro manganês e cobre, menor o tamanho de partícula médio após a moagem, o que já se esperava, uma vez que as partículas de ferro manganês são bastante frágeis, ao contrário das partículas de cobre em pó atomizado. Comparando-se o resultado do cobre sem moagem com o da proporção 0,25 de cobre, pode-se concluir que a moagem também causou aglomeração das partículas dúcteis de cobre.

Tabela 11: Resultados dos ensaios Fisher

Proporção de cobre no composto	0	0,25	0,50	0,75	1 (não moído)
Diâmetro médio (μm)	2,1	3,3	5,8	11,2	7,9

A seção polida de uma amostra do composto de fração de cobre igual a 0,5 pode ser vista na figura 30.

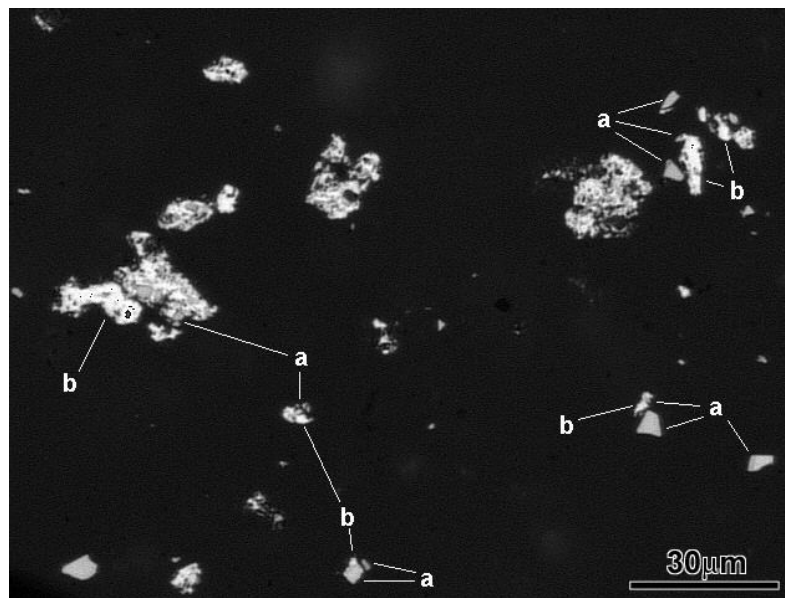


Figura 30: Seção polida de uma amostra de ferro manganês moído com cobre na proporção 0,50/0,50. As partículas cinzas e de formato angular (a) são de ferro manganês, enquanto as mais claras (b) são de cobre. Microscópio óptico – sem ataque.

A avaliação microscópica desta seção polida mostra que a moagem promoveu uma associação entre partículas de cobre e de ferro manganês, especialmente para as partículas menores de

ferro manganês, que foram cravadas em partículas de cobre maiores ou envolvida por aglomerações com partículas cobre.

A figura 31 mostra partículas de cobre e ferro manganês, unidas na etapa de moagem, que permaneceram unidas após a preparação da mistura.

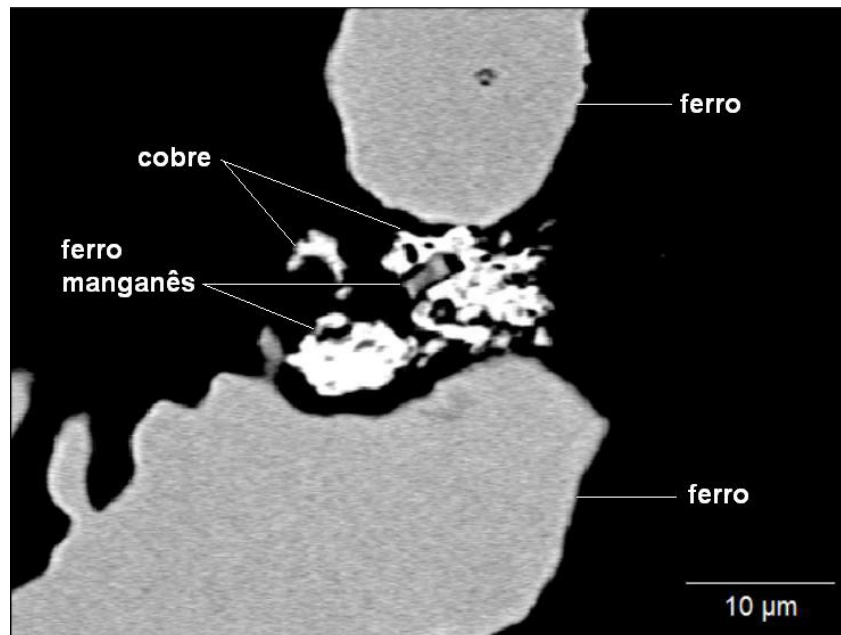


Figura 31: Imagem de elétrons retroespalhados de uma seção polida da mistura de composição nominal Fe-1,6Mn-2,0Cu-0,932C. MEV.

Os resultados de densidade relativa dos corpos de prova compactados a 600MPa, apresentados na figura 32, foram obtidos dividindo-se a densidade a verde dos corpos de prova pela média ponderada da densidade de cada elemento exceto o lubrificante. As barras de erro no gráfico representam o intervalo de 95% de confiança para a média.

Observa-se que para 2% de composto, a proporção de cobre no composto não tem influência significativa sobre a densidade relativa dos corpos de prova, o que confirma a manutenção da compressibilidade do pó de ferro numa liga preparada por mistura como referido na seção 2.2.2.2 a).

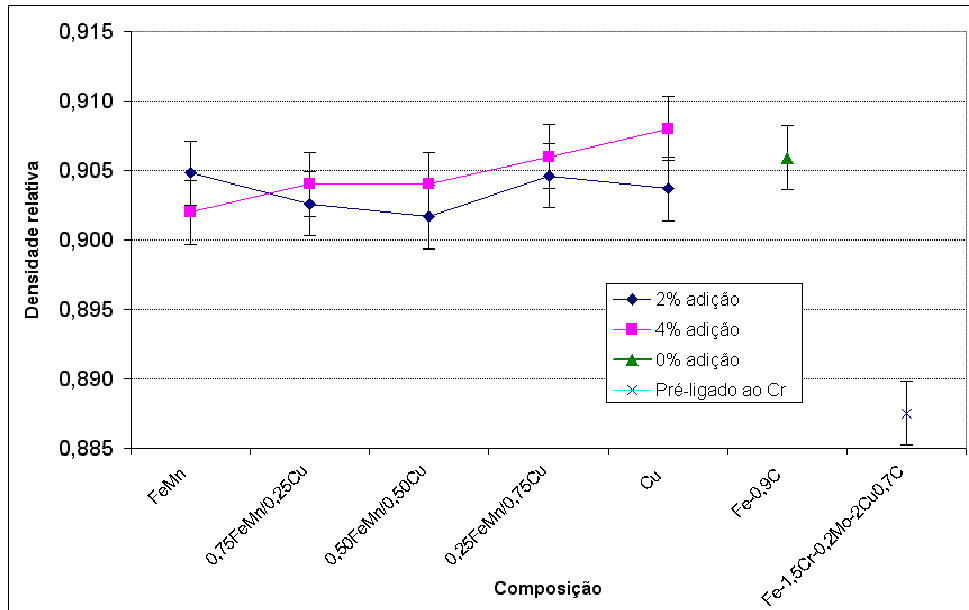


Figura 32: Efeito da adição de composto e da composição deste composto sobre a densidade relativa dos corpos de prova compactados a 600 MPa.

Para 4% de composto, embora a diferença entre até duas composições adjacentes não tenha sido significativa, observa-se uma tendência de aumento da densidade relativa com o aumento da proporção de cobre no composto, o que pode ser explicado pelo fato de que a dureza do cobre é mais baixa que a do ferro, o que o torna mais compressível, enquanto as partículas de ferro manganês são mais duras que as do ferro. Ainda assim, este efeito é de pequena magnitude, especialmente se comparado ao efeito do cromo e do molibdênio pré-ligados.

Comparativamente, a liga preparada com pó pré-ligado ao cromo apresentou densidade relativa 2% menor que a liga de pó de ferro puro sem adição de composto, confirmando o impacto maior sobre a compressibilidade, conforme descrito na seção 2.2.2.2 c).

Pode-se concluir, então que a adição de um composto moído de ferro manganês e cobre, independente da fração de cobre neste composto, não afetou negativamente a compressibilidade da mistura.

2.5.2 Análise das taxas de resfriamento.

As figuras 33 e 34 mostram os gráficos de taxa de resfriamento em função da temperatura dos corpos de prova ao longo do resfriamento acelerado, respectivamente para 150 mm/min e 90 mm/min (20 e 45 minutos de sinterização) nas diferentes condições de sinterização.

Através do gráfico da figura 33 constata-se que, como citado na seção 2.2.1.2, uma maior porcentagem de hidrogênio na atmosfera levou a uma taxa de resfriamento maior, tanto para a sinterização a 1120°C quanto a 1150°C. A diferença foi maior abaixo de 550°C, fato explicado pela predominância da convecção como mecanismo de troca de calor, no qual a maior condutividade térmica do hidrogênio é um fator importante (veja itens 2.2.1.3 e 2.2.1.4).

Comparando o comportamento das taxas de resfriamento após a sinterização a 1150°C e a 1120°C, observa-se que para a sinterização a 1150°C a elevação da taxa de resfriamento ocorreu a uma temperatura mais alta, pois os corpos de prova chegaram à zona de resfriamento forçado a uma temperatura mais alta.

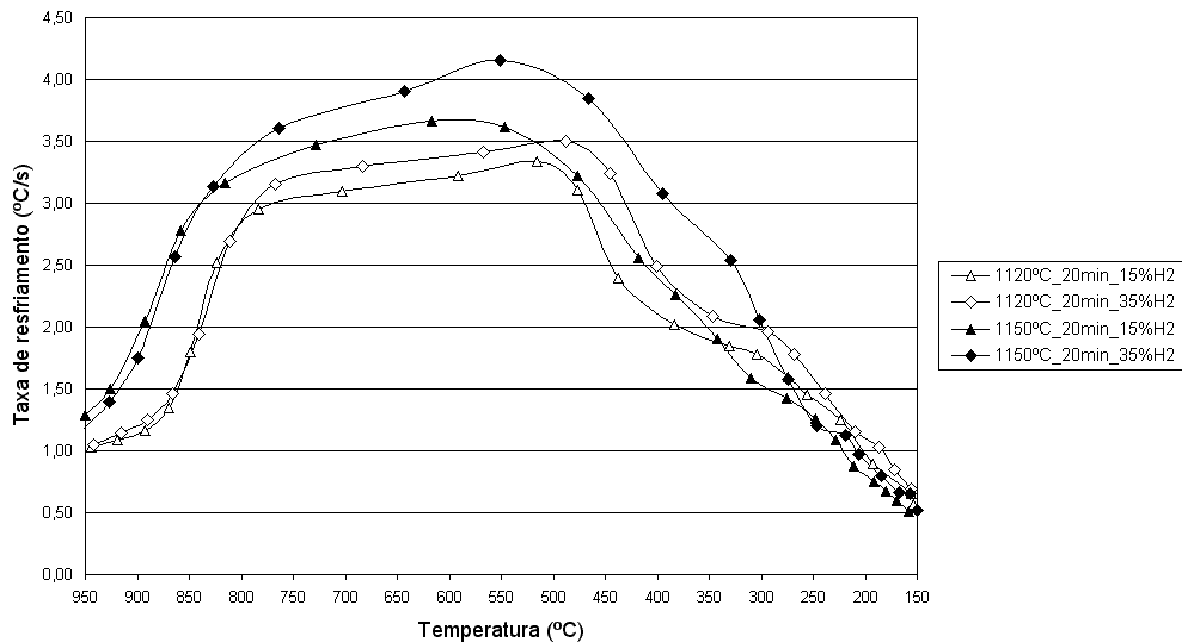


Figura 33: Taxas de resfriamento para diferentes temperaturas e porcentagens de hidrogênio na atmosfera, para velocidade da esteira igual a 150 mm/min.

Observa-se também que para 1150°C a taxa de resfriamento se manteve mais alta que para 1120°C desde o início do resfriamento até aproximadamente 300°C, provavelmente devido à maior diferença de temperatura entre os corpos de prova e a atmosfera de resfriamento.

Entre 250°C e 200°C, a taxa de resfriamento já cai a 1,0°C/s, indicando que aos corpos de prova deixaram a zona de resfriamento convectivo forçado.

A figura 34 mostra que, para 90 mm/min, a utilização de 35% de hidrogênio causou um deslocamento do início do resfriamento rápido na direção de temperaturas mais baixas, embora não tenha afetado significativamente a taxa de resfriamento entre 600°C e 400°C.

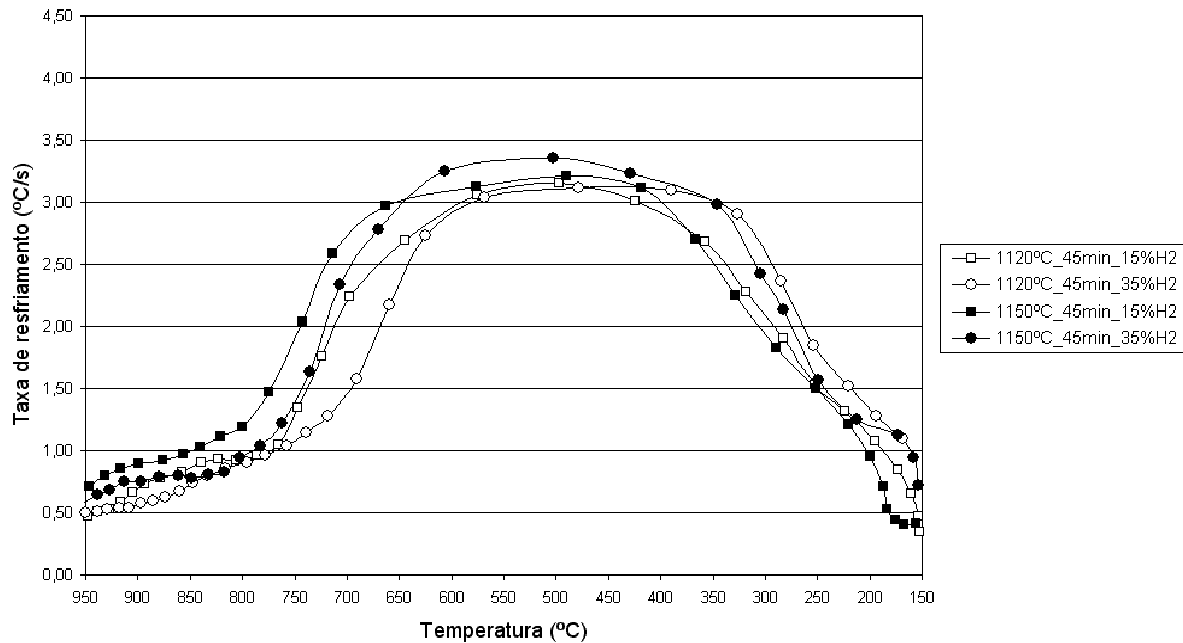


Figura 34: Taxas de resfriamento para diferentes temperaturas e porcentagens de hidrogênio na atmosfera, para velocidade da esteira igual a 90 mm/min.

Durante os experimentos, observou-se também que o aumento da porcentagem de hidrogênio causava uma queda expressiva na pressão após o ventilador centrífugo, devido à diminuição da densidade e da viscosidade da mistura de gases. A diminuição da pressão leva a uma diminuição da velocidade dos gases e à consequente diminuição da taxa de resfriamento na entrada da zona de resfriamento acelerado.

Efetivamente dentro desta zona de resfriamento, o aumento da condutividade térmica causado pelo aumento da porcentagem de hidrogênio compensou a queda de pressão nos injetores, causando inclusive um aumento da taxa de resfriamento a partir de 400°C.

Embora a diminuição da pressão nos injetores tenha sido notada também nas sinterizações com tempo igual a 20 minutos, o aumento da porcentagem de hidrogênio não causou a queda na taxa de resfriamento no início do resfriamento rápido, pois o mesmo iniciou-se a temperaturas mais altas, nas quais a troca de calor por radiação é predominante.

Comparando-se as figuras 33 e 34, podemos observar que uma menor velocidade da esteira, que implica num maior tempo de sinterização, resultou na entrada dos corpos de prova na

zona de resfriamento convectivo forçado a uma temperatura mais baixa e de uma maneira geral resultou em taxas de resfriamento menores do que com maior velocidade da esteira.

Se por um lado um tempo mais longo leva a uma melhor difusão dos elementos de liga (veja item 2.1.1.2), este retardamento do resfriamento rápido poderia levar à formação de maiores quantidades de perlita em detrimento da formação de martensita.

2.5.3 Análise dos resultados de dureza.

A partir dos resultados de dureza dos corpos de prova, foi analisada a importância de cada variável através de seu efeito principal e suas interações. A figura 35 mostra o efeito principal de cada uma das variáveis estudadas sobre a dureza.

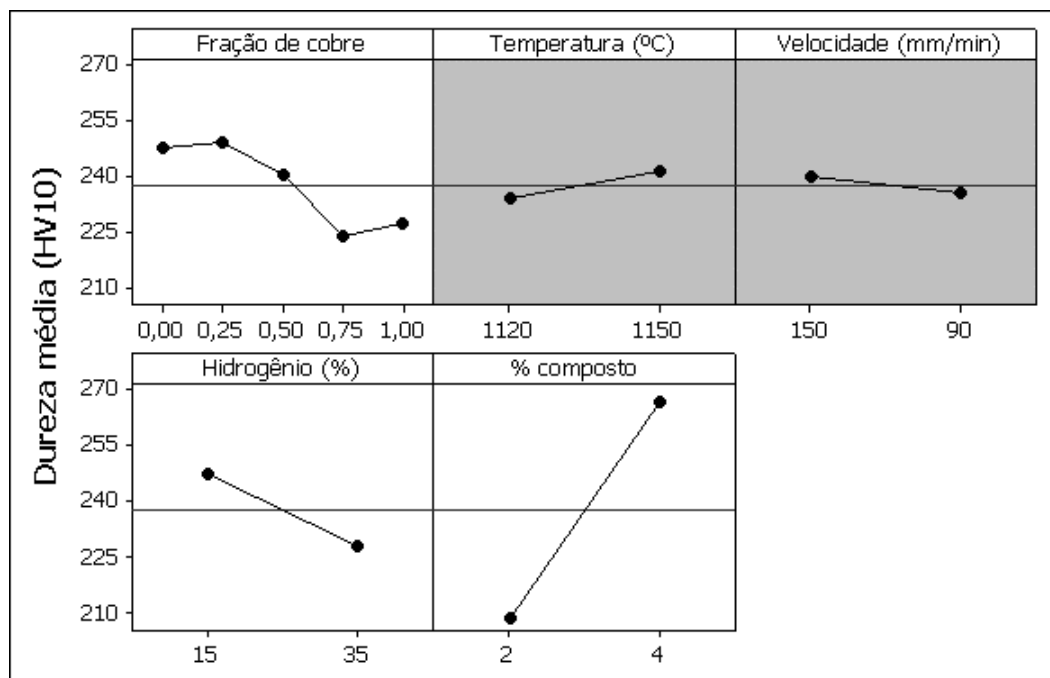


Figura 35: Efeito principal das variáveis de processo sobre a dureza. Considerou-se que uma variável apresentou efeito principal estatisticamente significativo sobre a dureza quando a média para um determinado nível desta variável não estava contida no intervalo de 95% de confiança da dureza média para outro nível. O I_c calculado foi igual à média ± 10 HV 10 e os efeitos principais estatisticamente não significativos apresentados em células cinzas.

Pode-se observar que, enquanto a temperatura e velocidade da esteira não apresentaram efeitos principais significativos sobre a dureza, a porcentagem de composto apresentou o efeito principal mais importante dentre as variáveis estudadas, seguida pela fração de cobre no composto e pela porcentagem de hidrogênio na atmosfera de sinterização.

O aumento da porcentagem de composto causou um aumento importante na média geral das durezas, enquanto o aumento da fração de cobre no composto causou o efeito inverso.

Embora não se tenha efetuado metalografia quantitativa nos corpos de prova, sua caracterização microestrutural revelou que a porcentagem de composto teve impacto direto sobre a microestrutura. Os corpos de prova de 2% de composto apresentaram-se predominantemente perlíticos para todas as frações de cobre e em todas as condições de sinterização.

À exceção dos corpos de prova sem ferro manganês, observou-se que o aumento da porcentagem de composto de 2% para 4%, tornou a microestrutura predominantemente martensítica, formando uma fase contínua ao longo dos corpos de prova com fração de cobre máxima 0,5, como ilustra a figura 36. O aumento da dureza foi então resultado do aumento da fração de martensita.

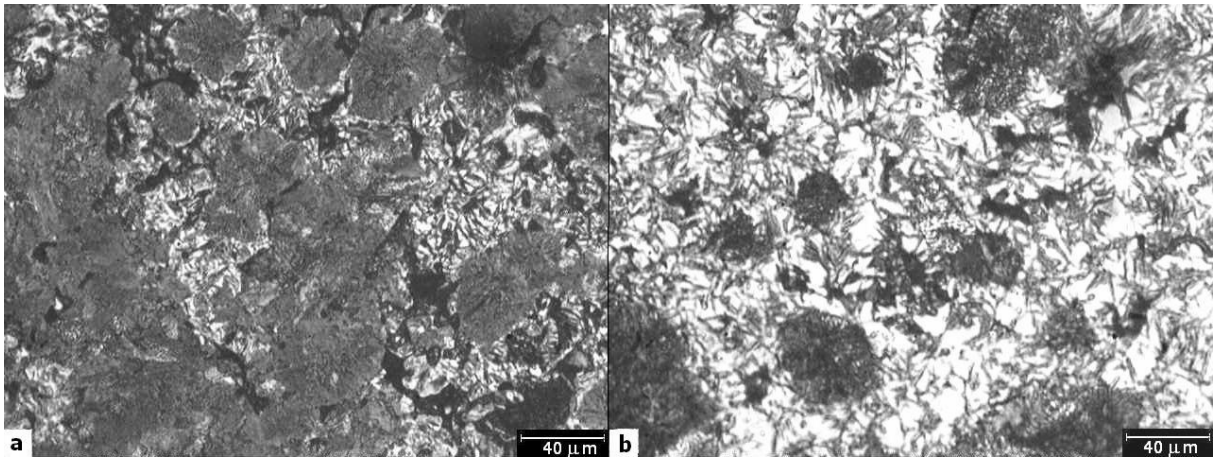


Figura 36: Corpos de prova com 2% (a) e 4% (b) de composto com fração de cobre igual a 0,25. 1120°C - 90 mm/min - 15% H₂. O corpo de prova com 2% de composto é predominantemente perlítico, enquanto o corpo de prova de 4% de composto é predominantemente martensítico. Microscópio óptico - ataque: Nital 3%.

A figura 37 mostra a imagem de elétrons retroespalhados no MEV de um corpo de prova com adição de 2% de ferro manganês e sinterizado a 1120°C por 20 minutos sob atmosfera contendo 15% de hidrogênio.

As regiões mais claras indicam a presença de manganês em solução no aço e as mais escuras são as regiões não alcançadas pelo mesmo. Podemos observar que a presença do manganês

restringe-se às imediações dos poros, como confirmam as microanálises eletrônicas mostradas nas figuras 38 e 39.

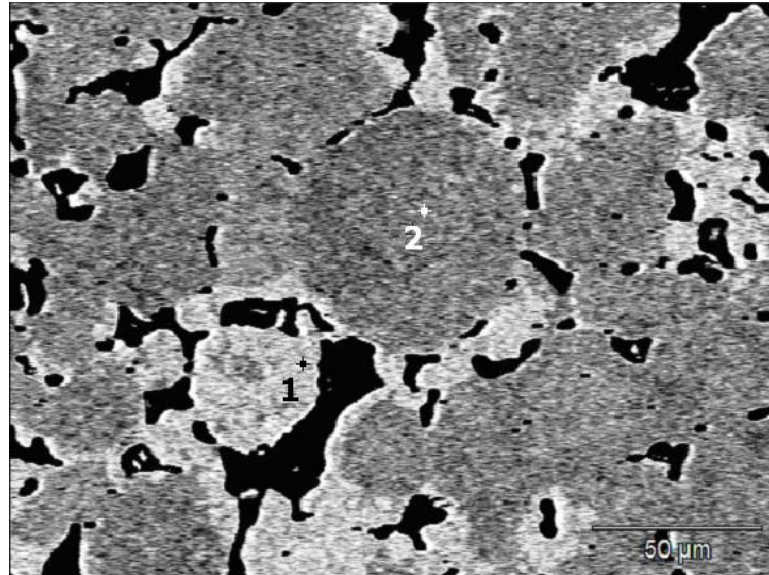


Figura 37: Mesmo corpo de prova da figura 36^a. As regiões mais claras (1) localizam-se à volta dos poros, região onde se observou a presença de martensita na figura 36a. MEV – imagem de elétrons retroespalhados.

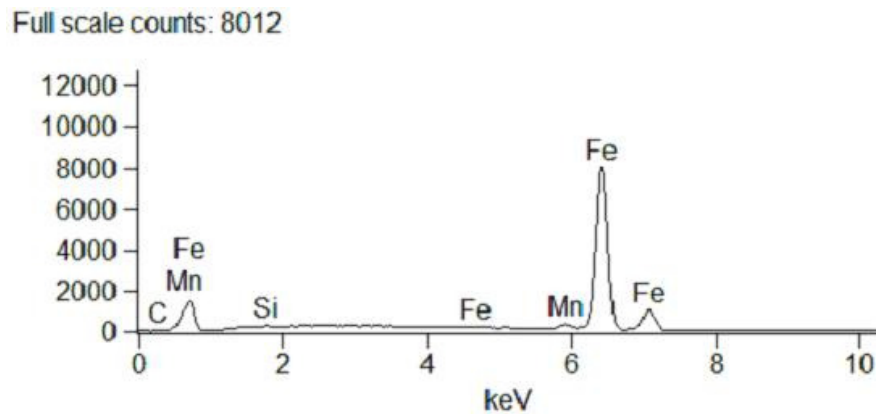


Figura 38: Microanálise eletrônica EDS do ponto 1 da figura 37, mostrando os picos que representam a presença de C, Fe, Mn e Si. Mn e Si estão presentes no ferro manganês.

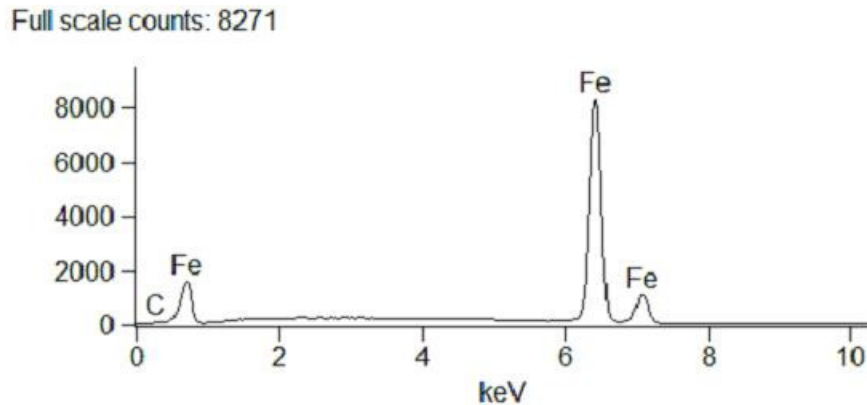


Figura 39: Microanálise eletrônica EDS do ponto 2 da figura 37, mostrando os picos que representam a presença de C e Fe. Não há evidência da presença de manganês.

Através destas análises pode-se constatar que a presença do manganês no aço esteve associada à formação de martensita, o que pode ser explicado pelo seu forte efeito sobre a temperabilidade do aço, mostrado na tabela 3 da seção 2.2.2.3.

O aumento da porcentagem de de composto, deixou mais manganês disponível para a difusão no aço e quanto maior a quantidade de manganês difundido no aço, maior a quantidade de martensita formada e maior a dureza superficial.

Já o efeito principal da fração de cobre no composto cobre/ferro manganês sobre a dureza não foi o mesmo ao longo de todas as frações de cobre. O efeito não foi considerado significativo entre zero e 0,5, ou seja, a associação do cobre ao manganês até uma fração de cobre igual a 0,5 não causou diminuição significativa na dureza, embora a substituição de parte do manganês pelo cobre deixasse menos manganês disponível para a difusão no aço.

Este efeito foi significativo apenas entre as frações de cobre 0,50 e 0,75, onde houve uma queda significativa da dureza com o aumento da fração de cobre no composto. Na verdade, uma interação estatisticamente significativa entre a porcentagem de composto e a fração de cobre no composto, apresentada na figura 40, se fez notar.

O aumento da fração de cobre no composto até 0,75 causou uma queda contínua da dureza dos corpos de prova com 2% de composto, o que pode ser explicado pela quantidade disponível cada vez menor de manganês, pois quanto menor a quantidade de manganês difundido no aço, menor a fração de martensita na microestrutura.

Para 4%, no entanto, não houve queda significativa da dureza até uma fração de cobre igual a 0,5, indicando que atingiu-se uma condição em que a combinação dos efeitos do cobre e do

manganês sobre a temperabilidade ainda foram suficientes para a formação significativa de martensita.

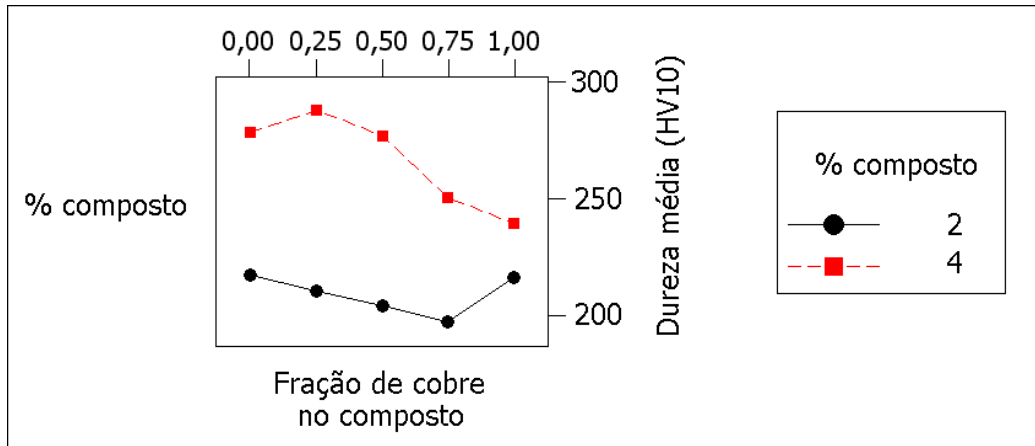


Figura 40: Efeito da interação entre % de composto e fração de cobre no composto sobre a dureza.

Considerando que o efeito do manganês sobre a temperabilidade do aço é bastante superior ao efeito do cobre, como indica a tabela 3 da seção 2.2.2.3, pode-se concluir que para 4% de composto, nas frações de cobre no composto menores do que 0,5 havia mais manganês disponível na mistura, na forma de ferro manganês, do que foi possível difundir no aço.

A análise microscópica dos corpos de prova mostrou que a martensita deixou de ser uma fase contínua com o aumento da fração de cobre no composto de 0,5 para 0,75 nos corpos de prova com 4 de composto. Embora não se tenha efetuado uma metalografia quantitativa, as fotos a e b na figura 41 ilustram o aumento da quantidade de perlita e diminuição da quantidade de martensita com o aumento da fração de cobre.

Como consequência, a queda da dureza com o aumento da fração de cobre no composto passou a ser mais acentuada com 4% de composto do que com 2%.

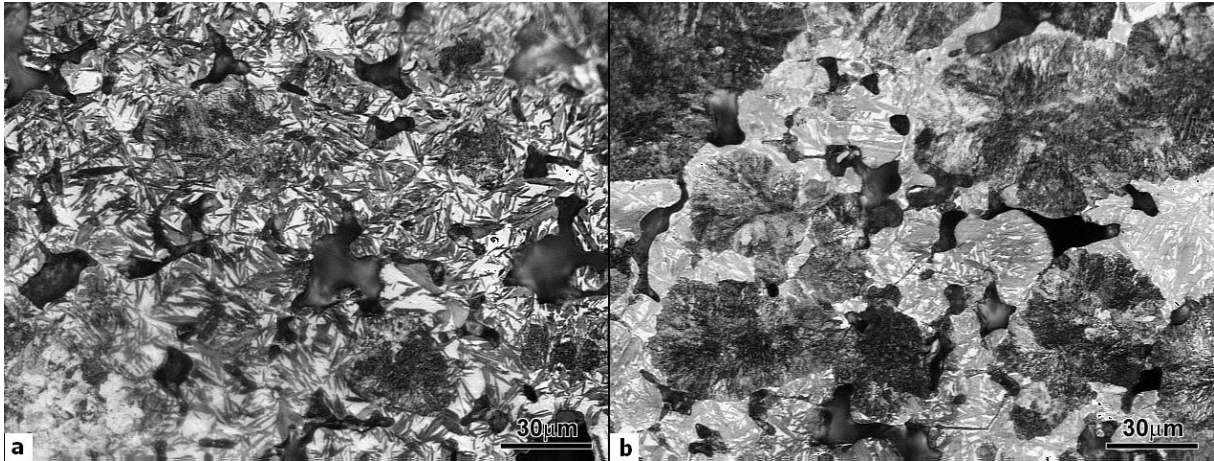


Figura 41: Corpos de prova com 4% de composto, sendo a fração de cobre no mesmo igual a 0,5 (a) e 0,75 (b). 1120°C, 90 mm/min e 15% H₂. Predominância de martensita na foto a e de perlita na foto b. Microscópio óptico - ataque: Nital 3%.

Com 2% de composto observou-se uma reversão de tendência, com aumento da dureza como consequência do aumento da fração de cobre de 0,75 para 1. Uma vez que o efeito do manganês tanto sobre a temperabilidade quanto sobre a dureza da ferrita é maior do que o efeito do cobre, este aumento da dureza pode estar associado basicamente a duas possíveis causas.

Uma delas é a perda de manganês para a atmosfera, que será discutida com mais detalhe mais à frente. A outra refere-se à aglomeração detectada no ensaio fisher para o composto com fração de cobre igual a 0,75 e constatada na análise metalográfica dos corpos de prova produzidos com o mesmo, como exemplifica a figura 42.

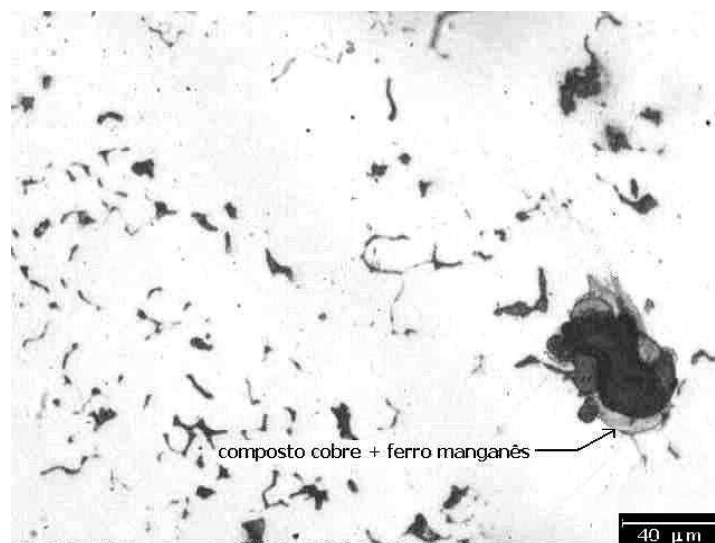


Figura 42: Corpo de prova com 2% de composto com fração de cobre igual a 0,75 - 1120°C, 150 mm/min, 15% H₂. Poro com cerca de 40 µm contendo composto não dissolvido no aço.

É preciso lembrar que o cobre utilizado na preparação das misturas sem ferro manganês (fração de cobre igual a 1) não foi moído, o que evitou a aglomeração. Resultando numa distribuição mais homogênea deste elemento de liga no compactado. Não foi possível, no entanto, determinar precisamente o mecanismo dominante para o efeito observado.

Além da transformação martensítica, o endurecimento por solução sólida na perlita também teve seu efeito percebido. Os corpos de prova com 4% de cobre sem ferro manganês apresentaram uma dureza superficial média 11% superior aos corpos de prova 2% de cobre sem ferro manganês, mesmo todos apresentando microestrutura totalmente perlítica.

Voltando à figura 35, o efeito principal da porcentagem de hidrogênio na atmosfera de sinterização foi uma diminuição significativa da dureza com o aumento da porcentagem de hidrogênio.

Pode-se enumerar duas causas potenciais para o efeito negativo do aumento da porcentagem de hidrogênio na atmosfera sobre a dureza superficial. A primeira delas poderia ser o atraso no início do resfriamento rápido para os corpos de prova sinterizados com velocidade da esteira igual a 90 mm/min, visto na figura 34.

A segunda causa está ligada à perda de vapor de manganês na superfície dos corpos de prova para a atmosfera de sinterização devido à alta pressão de vapor do manganês, já reportada por diversos autores (SALAK,1995 - CIAS et al,1999 - YOUSEFFI et al,2000 - MITCHEL,20000) e ao aumento da vazão total utilizado para a obtenção de 35% de hidrogênio na atmosfera de sinterização, citado na seção 2.4.7.

Comparou-se então a dureza da superfície e do núcleo de corpos de prova produzidos com compostos contendo fração de cobre iguais a zero e 0,5 e constatou-se que o local de medição apresenta efeito principal significativo, como mostra a figura 43. A dureza no núcleo foi sistematicamente maior que a dureza na superfície dos corpos de prova.

Analisando a interação entre as variáveis local de medição e % de hidrogênio, mostradas na figura 44, podemos ver que o efeito da porcentagem de hidrogênio não foi o mesmo na superfície e no núcleo. Não houve efeito significativo no núcleo, mas na superfície a dureza caiu com o aumento da porcentagem de hidrogênio.

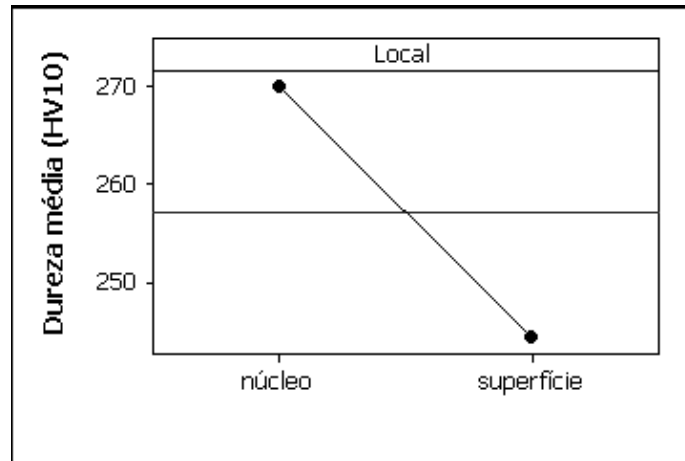


Figura 43: Efeito principal do local de medição sobre a dureza.

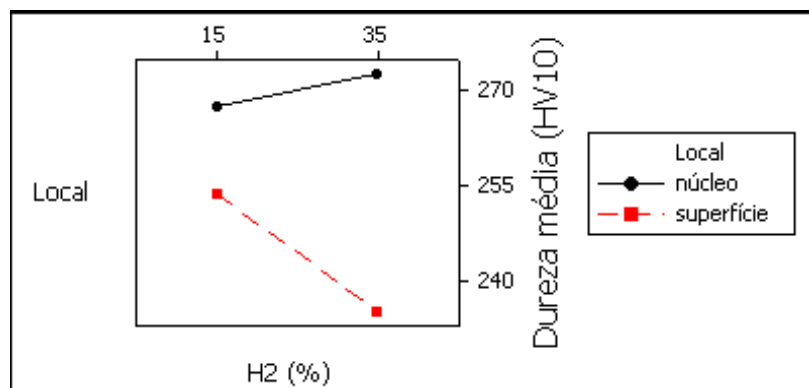


Figura 44: Interações entre local de medição e %H₂ na atmosfera de sinterização para a dureza.

Tanto o efeito principal quanto a interação mostrados nas figuras 39 e 40 não podem ser explicados pela diferença na taxa de resfriamento, mas sim pela perda superficial de manganês na forma de vapor para a atmosfera de sinterização, já descrita na literatura (SALAK,1995 - CIAS et al,1999 - YOUSEFFI et al,2000 - MITCHEL,2000).

A vazão total de atmosfera para 35% de hidrogênio foi 30% maior que a vazão total para 15% de hidrogênio, como citado na seção 2.4.7 e quanto maior o arraste de vapor de manganês pela atmosfera, menor a pressão parcial de vapor de manganês nas imediações da superfície, o que aumenta a perda de vapor do compactado para a atmosfera com 35% de hidrogênio.

Além disso, segundo Mitchel (MITCHEL,2000), uma atmosfera rica em vapor de manganês capta o oxigênio presente e protege o manganês que está dentro do compactado contra a

oxidação. Uma vazão maior resulta em uma maior taxa de renovação da atmosfera na superfície do compactado e aumenta a perda de manganês também por oxidação.

Assim, a maior vazão de atmosfera, resultante do uso de 35% H₂ no lugar de 15% H₂ foi a responsável pela queda na dureza em função do aumento da perda superficial de manganês na forma de vapor para a atmosfera de sinterização.

As interações da fração de cobre no composto com a porcentagem de hidrogênio na atmosfera, temperatura de sinterização e velocidade da esteira também foram significativas e encontram-se apresentadas na figura 45.

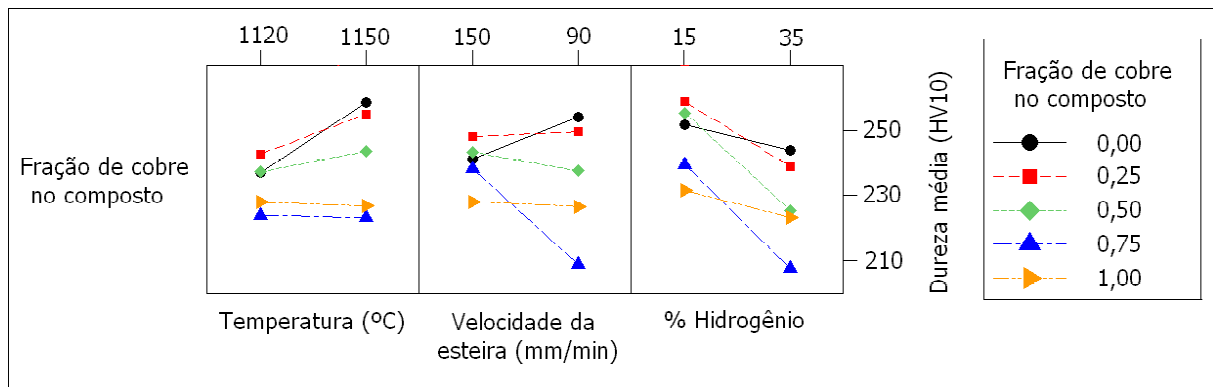


Figura 45: Interações da fração de cobre no composto com a temperatura de sinterização, velocidade da esteira e porcentagem de hidrogênio na atmosfera.

Observou-se que o aumento da porcentagem de hidrogênio não causou queda significativa na média das durezas dos corpos de prova sem cobre, porém esta queda aumentou gradativamente e se tornou significativa para com o aumento da fração de cobre no composto até 0,75. Sem ferro manganês, a queda de na dureza também não foi significativa.

Apenas a descarbonetação não pode explicar este comportamento, considerando os resultados de Campos, Sanches e Torralba (CAMPOS;SANCHES; TORRALBA,2003) apresentados na tabela 7, que demonstram que a descarbonetação é maior quanto maior for a quantidade de manganês acrescentado por mistura, pois uma maior fração de cobre no composto implica em menos manganês disponível na mistura.

Novamente a queda da dureza com o aumento da porcentagem de hidrogênio está ligada à perda de vapor de manganês, pelo aumento da vazão total da atmosfera de sinterização, como já discutido, e não com a porcentagem de hidrogênio propriamente dita.

Também houve interação significativa entre velocidade da esteira e a fração de cobre. A diminuição da velocidade foi benéfica para ligas ricas em manganês, mas provocou queda na dureza dos corpos de prova com maior fração de cobre e não teve efeito significativo sobre a fração de cobre igual a 1, ou seja, isenta de ferro manganês.

Isso indica que para as composições ricas em ferro manganês, o aumento do grau de difusão do manganês no aço, devido ao conseqüente tempo de sinterização mais longo, foi mais importante para a dureza do que a perda de vapor de manganês para a atmosfera e a diminuição da taxa de resfriamento combinadas, mostrando que havia mais manganês do que se podia difundir no aço. Para ligas pobres em manganês não havia este excesso, resultando na queda na dureza.

Para a fração de cobre igual a 1 não havia manganês a ser perdido para a atmosfera nem formação de artensita e por isso não houve alteração da dureza com a variação da velocidade da esteira.

Finalmente, a interação entre temperatura e fração de cobre no composto também foi significativa para a dureza. Temperatura mais alta significou, além da aceleração da difusão do manganês, taxas de resfriamento mais altas, como já foi visto nas figuras 33 e 34.

Havendo elementos de liga suficientes no aço para dar temperabilidade, maiores taxas de resfriamento levam a maiores frações de martensita na microestrutura e, conseqüentemente, maiores durezas. Por isso o aumento da temperatura foi mais importante para a dureza nos corpos de prova de menores frações de cobre, quando havia mais manganês na liga.

As interações da porcentagem de composto com as variáveis de processo da sinterização apresentam o mesmo comportamento das interações da fração de cobre, em função da quantidade de ferro manganês disponível na liga, e por isso não há necessidade de discuti-las.

Da mesma forma também não serão discutidas as demais interações da porcentagem de hidrogênio, visto que o mecanismo principal, a perda de vapor de manganês para a atmosfera, já foi discutido. O quadro completo de interações entre as variáveis para a dureza encontra-se disponível no anexo C.

2.5.4 Análise dos resultados de RRT.

Também foi avaliada a importância de cada variável através de seu efeito principal e suas interações para a RRT. A figura 46 mostra o efeito principal de cada uma destas variáveis.

Temperatura e porcentagem de hidrogênio na atmosfera não apresentaram efeito principal significativo sobre a RRT, enquanto a fração de cobre no composto apresentou o efeito principal mais importante dentre as variáveis avaliadas, seguida pela porcentagem de composto e velocidade da esteira.

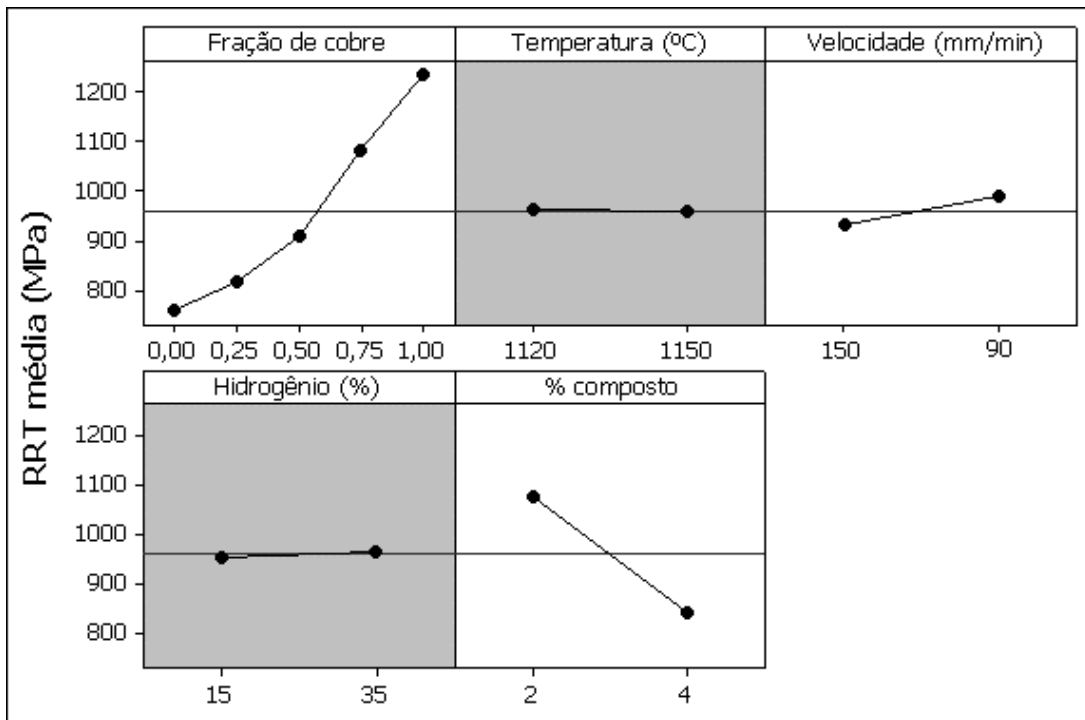


Figura 46: Efeitos principais das variáveis de processo sobre a RRT. Considerou-se que uma variável apresentou efeito principal estatisticamente significativo sobre a RRT quando a RRT média para um determinado nível desta variável não estava contida no intervalo de 95% de confiança da RRT média para outro nível. O I_c calculado foi igual à média ± 32 MPa, porém as linhas pontilhadas correspondentes foram omitidas e os efeitos principais não significativos apresentados em células cinzas.

A substituição parcial de ferro manganês por cobre teve um efeito principal significativo sobre a RRT ao longo de todas as frações de cobre. Observa-se que houve um aumento geral da RRT com o aumento da fração de cobre no composto.

Todos os corpos de prova sem cobre apresentaram interfaces nas quais não se formou um pescoço de sinterização, como ilustram as micrografias da figura 47, e estas interfaces foram mais evidentes ao microscópio óptico nos corpos de prova com 4% de composto do que com 2% de composto.

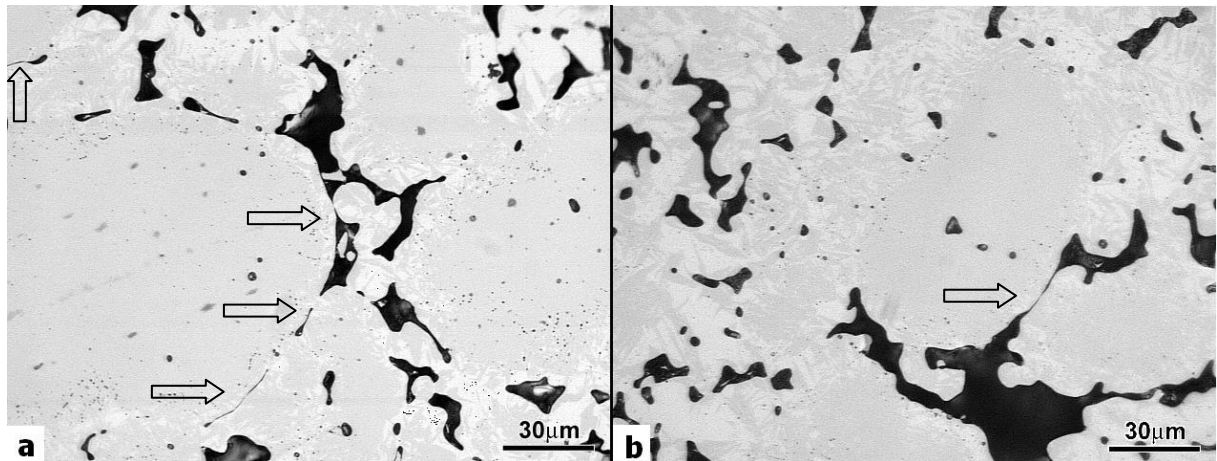


Figura 47: Corpos de prova com 4% de ferro manganês sem cobre, sinterizados a 1120°C, com 15% H₂ e velocidade da esteira igual a 150 e 90 mm/min. As setas indicam interfaces entre partículas onde não se formaram pescoços de sinterização. Microscópio óptico - sem ataque.

Para entender este comportamento, faz-se necessário considerar que durante a formação dos pescoços de sinterização há sublimação do manganês, a oxidação deste vapor e a deposição deste óxido sobre as interfaces das partículas, como já descrito na seção 2.3.

Visto que a presença de um filme de manganês metálico na interface entre duas partículas de ferro não constituiria barreira à difusão atômica entre as partículas e não evitaria a formação adequada de um pescoço de sinterização, e tendo em vista ainda a tendência do manganês a oxidar durante a sinterização, pode-se concluir que estas interfaces contêm películas de óxido de manganês, como nos trabalhos de Cias et al (CIAS et al,1999) e Youseffi et al (YOUSEFFI et al,2000), entre outros.

A sinterização na faixa 1120°C – 1150°C com 15 %H₂ e 35% de H₂, com ponto de orvalho de -40°C não foi suficiente para evitar a presença de interfaces onde não se formaram pescoços de sinterização nos corpos de prova sem cobre, como também não o foi nos dois trabalhos citados.

Como poros agem como entalhes concentradores de tensão e, conforme Darmas (DARMAS et al,2000), a sensibilidade a estes entalhes depende da sua capacidade em deformar-se plasticamente, a presença de pescoços de sinterização mal formados devido à presença de óxido de manganês e a concentração de matensita justamente à volta dos pescoços de sinterização potencializam o mecanismo de fratura frágil intergranular, levando a uma menor RRT.

Porém não foram encontradas estas interfaces nos corpos de prova que utilizaram composto com fração de cobre igual a 0,5 sinterizados com 90 mm/min de velocidade de esteira, equivalente a 45 minutos de sinterização.

A figura 48 ilustra a diferença entre corpos de prova com e sem cobre sinterizados com velocidade da esteira igual a 90 mm/min.

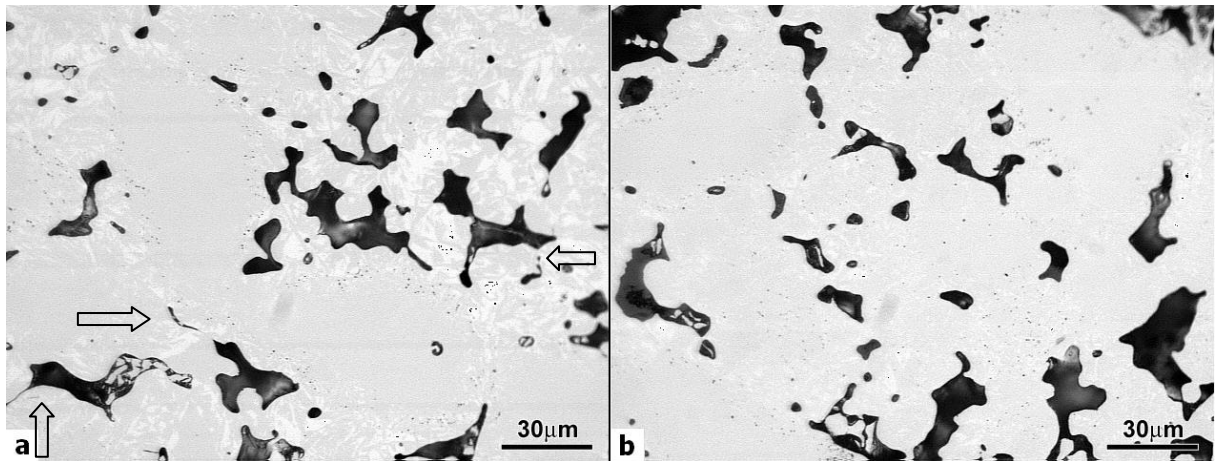


Figura 48: Corpos de prova com 4% de composto com fração de cobre igual a zero (a) e 0,5 (b). 1150°C – 90 mm/min - 15% H₂. As setas indicam interfaces entre partículas onde não se formaram pescoços de sinterização. Microscópio óptico - sem ataque.

Os resultados da figura 46 mostram que, com a substituição parcial do ferro manganês por cobre, houve um ganho substancial de RRT, mesmo nas condições termodinamicamente desfavoráveis de potencial redutor da atmosfera utilizadas neste estudo.

Não foi possível, no entanto, determinar o real mecanismo pelo qual a presença do cobre interferiu na existência ou não de interfaces não sinterizadas devido ao óxido de manganês e não se localizou referência alguma na literatura que explicasse o fenômeno.

Porém, pode-se sugerir um possível mecanismo de atuação. Como já descrito na seção 2.2.2.3, o cobre funde abaixo das temperaturas de sinterização utilizadas neste estudo, e forma uma fase líquida que permeia as partículas do compactado. A partir do momento em que a fase líquida ocupar uma superfície de contato entre as partículas de ferro, iniciando a formação dos pescoços de sinterização, ficaria inibida a deposição de óxido de manganês nesta região. Assim, quanto maior a quantidade de fase líquida, menor seria a quantidade de interfaces disponíveis para a deposição de óxido de manganês.

Além disso, mesmo que tenha havido deposição significativa de óxido nas interfaces a partir do vapor do manganês sublimado antes da formação da fase líquida, a movimentação deste líquido ao longo das interfaces pode ter removido o óxido depositado, visto que o cobre dissolve parcialmente o ferro na interface sólido-líquido.

É possível também, que a fase líquida proveniente do cobre crie uma barreira física entre o manganês depositado nas interfaces antes de sua oxidação e a atmosfera, protegendo-o .

Outro efeito principal importante foi o efeito da porcentagem de composto. Quanto maior a porcentagem de composto, menor a RRT. A princípio, quanto menor a porcentagem de composto, menor também, de uma maneira geral, a quantidade de ferro manganês na mistura e, portanto, menor a quantidade de vapor de manganês gerada dentro do compactado.

Quanto menor a quantidade de vapor de manganês no interior dos corpos de prova durante a sinterização, menor a formação de óxido nas interfaces e conseqüentemente, maior a RRT.

O efeito da diminuição da velocidade da esteira, causando o aumento do tempo de sinterização de 20 minutos para 45 minutos, foi o aumento da RRT.

Como descreve a literatura (TAKUR et al,2004 – NYBERG et al,2003), tempos de sinterização mais longos levam a uma melhor união entre as partículas e melhor difusão dos elementos de liga. Assim, o aumento da RRT poderia ser explicado pela melhor formação dos pescoços de sinterização associada à uma menor quantidade de cobre e especialmente de manganês não difundido no aço.

Poucas foram as interações estatisticamente significativas entre as variáveis para a RRT. Nem temperatura, nem porcentagem de hidrogênio apresentaram interação significativa com nenhuma outra variável considerada neste estudo. Como também não apresentaram efeito principal significativo, podemos concluir que ambas não tiveram influência sobre a RRT dentro dos parâmetros de processo estabelecidos neste arranjo experimental.

É provável que a faixa de temperatura utilizada neste arranjo experimental, viável para fornos de esteira metálica, tenha sido muito estreita para tornar significativo o efeito da temperatura, ou de sua interação com o tempo de sinterização, previstos nas seções 2.1.1.1 e 2.1.1.2.

A interação mais importante para a RRT, mostrada na figura 49, é a interação entre a porcentagem de composto e a fração de cobre no composto, como também foi para a dureza. Enquanto não há diferença significativa na RRT entre os níveis de porcentagem de cobre sem

ferro manganês, esta diferença tornou-se significativa e cada vez maior, conforme se diminuiu a fração de cobre no composto.

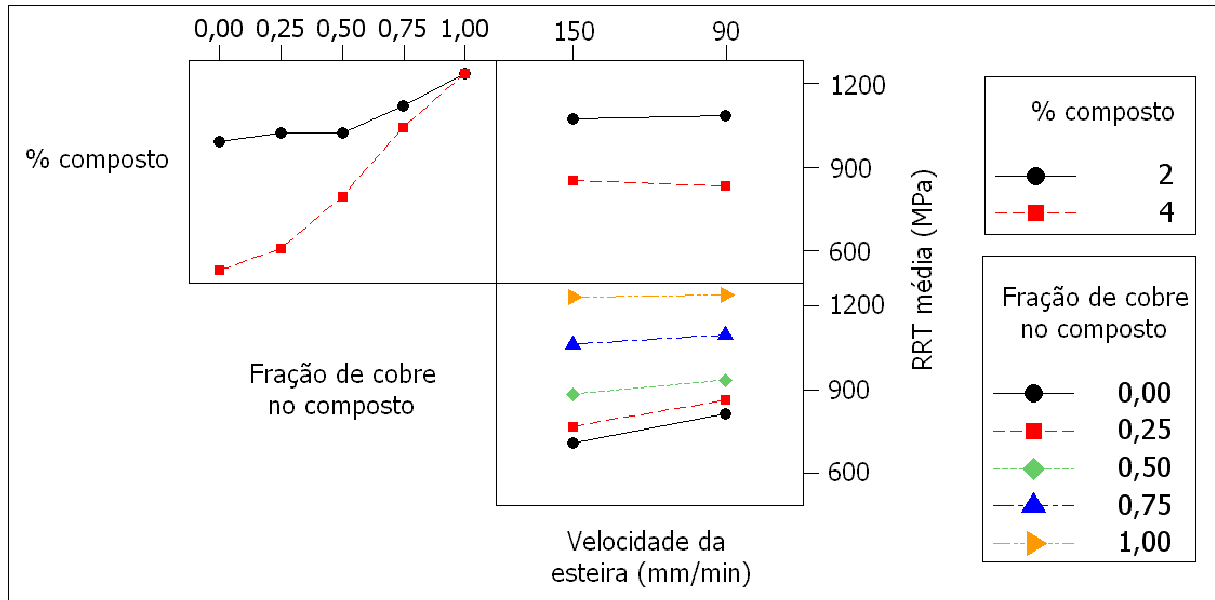


Figura 49: Interações entre as variáveis porcentagem de composto, fração de cobre no composto, e velocidade da esteira para a RRT.

Quanto menor a fração de cobre, mais manganês disponível para a formação de interfaces de óxido entre as partículas. Como 4% de composto de uma maneira geral disponibilizam uma quantidade maior de manganês para a formação destas interfaces do que 2%, a queda da RRT com a diminuição da fração de cobre é mais intensa com 4% de composto do que com 2%.

Assim, ao contrário do que afirmou Salak (SALAK,1995), a adição de um elemento de liga formador de fase líquida na sinterização, no caso o cobre, a uma mistura contendo ferro manganês foi benéfica, uma vez que com 4% de composto a dureza não apresentou queda até uma fração de cobre no composto de 0,5 e a RRT aumentou significativamente.

A interação velocidade da esteira com a porcentagem de composto também mostrou-se significativa para a RRT. Uma menor velocidade da esteira, com consequente maior tempo de sinterização, foi mais benéfica para 4% de composto do que para 2%.

Como regra geral, à exceção dos corpos de prova sem ferro manganês, maior adição de composto resulta em maior quantidade de ferro manganês disponível e, conseqüentemente, em maior quantidade de vapor de manganês no interior dos corpos de prova durante a

sinterização gerando as interfaces de óxido que funcionam como barreiras para a formação dos pescoços de sinterização.

Com menos composto, o tempo de sinterização, dado pela velocidade da esteira, mostrou-se menos importante para a RRT em função da menor quantidade de manganês disponível para gerar barreiras à formação dos pescoços de sinterização.

A questão da quantidade de manganês disponível no compactado também explica a interação significativa para a RRT entre a fração de cobre no composto e a velocidade da esteira. Para compostos ricos em cobre, tempos curtos de sinterização já foram suficientes para vencer as barreiras causadas pelo manganês. Conforme se diminui a fração de cobre, aumenta a quantidade de manganês disponível e torna-se necessário mais tempo para vencer as barreiras à difusão e formação dos pescoços de sinterização, sob pena de queda da RRT.

2.5.5 Otimização dos efeitos.

Considerando todos os efeitos e interações relatados, o melhor compromisso entre dureza e RRT dentro do arranjo experimental inicial foi a utilização de 4% de composto, formado por quantidades em massa iguais de cobre e ferro manganês, sinterizado com velocidade de esteira igual a 90 mm/min para maximizar a RRT, a 1150°C, para tirar proveito das interações da temperatura com a porcentagem de composto e fração de cobre no composto, maximizando a dureza e sob atmosfera com 15% de hidrogênio, para minimizar a perda de vapor de manganês e conseqüente queda na dureza.

As figuras 50 e 51 mostram os gráficos de dureza e RRT em função da fração de cobre no composto adicionado para 4% de composto, nas condições descritas acima.

Embora a meta de 300 HV 10 de dureza tenha sido atingida, a RRT ainda ficou bastante inferior à meta de 1 GPa, com 755 MPa. Considerando o excesso de manganês para 4% de composto, já discutido neste trabalho e elegendo a fração de cobre no composto igual a 0,5 como o melhor compromisso entre dureza e RRT, investigou-se o efeito de porcentagem de composto intermediárias.

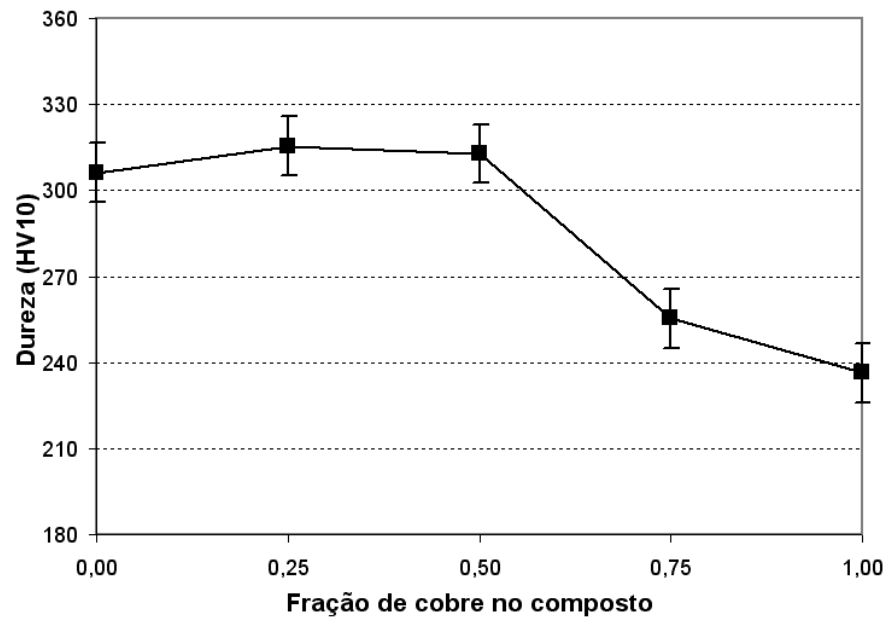


Figura 50: Dureza em função da fração de cobre no composto para 4% de composto. 1150°C – 90 mm/min - 15% H_2 . As barras de erro correspondem ao intervalo de 95% de confiança para as médias.

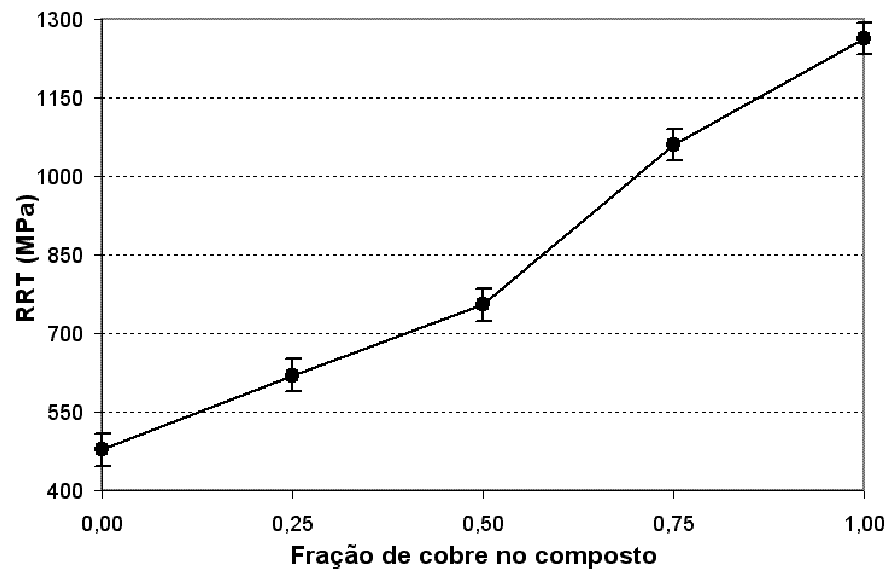


Figura 51: RRT em função da fração de cobre no composto para 4% de composto. 1150°C – 90 mm/min - 15% H_2 . As barras de erro correspondem ao intervalo de 95% de confiança para as médias.

Aproveitou-se a oportunidade para verificar também o benefício real de se haver mantido o ferro manganês associado ao cobre por meio da moagem conjunta, comparando os resultados de dureza e RRT de corpos de prova preparados com uma mistura preparada a partir de composto moído (padrão utilizado em todos os resultados apresentados até o momento) e outra mistura preparada com ferro manganês moído e adição de cobre apenas no momento da mistura.

Os resultados desta investigação mostraram que, com o composto moído, ainda foi possível manter dureza acima de 300 HV10 com menos composto, resultando em ganho de RRT, como mostram os gráficos das figuras 52 e 53.

Os resultados obtidos com 3% e 3,25% de composto são equivalentes aos encontrados por Dudrová (DUDROVÁ et al,2004), que sinterizou corpos de prova de ferro esponja a 1180°C por 40 minutos sob atmosfera 25N₂/75H₂ composto de orvalho de -55°C, condições termodinamicamente suficientes para se evitar a oxidação do manganês. Nessa temperatura, no entanto, já não é viável se utilizar fornos contínuos de esteira metálica e não se pode tirar proveito do resfriamento acelerado disponível nos fornos de esteira atuais.

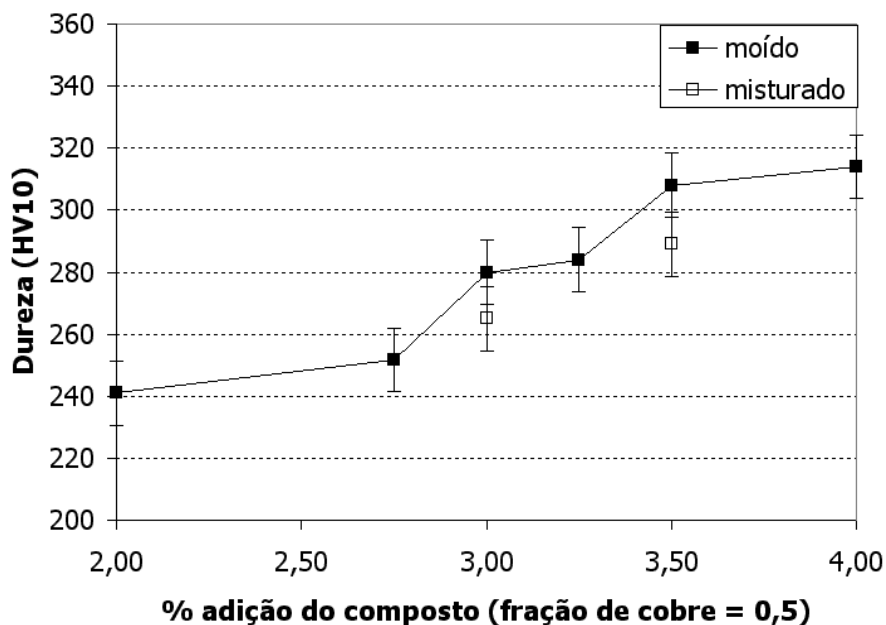


Figura 52: Dureza em função da % do composto 0,5 cobre / 0,5 ferro manganês, para composto moído e composto misturado após a moagem do ferro manganês. 1150°C – 90 mm/min - 15%H₂. As barras de erro correspondem ao intervalo de confiança de 95% para as médias

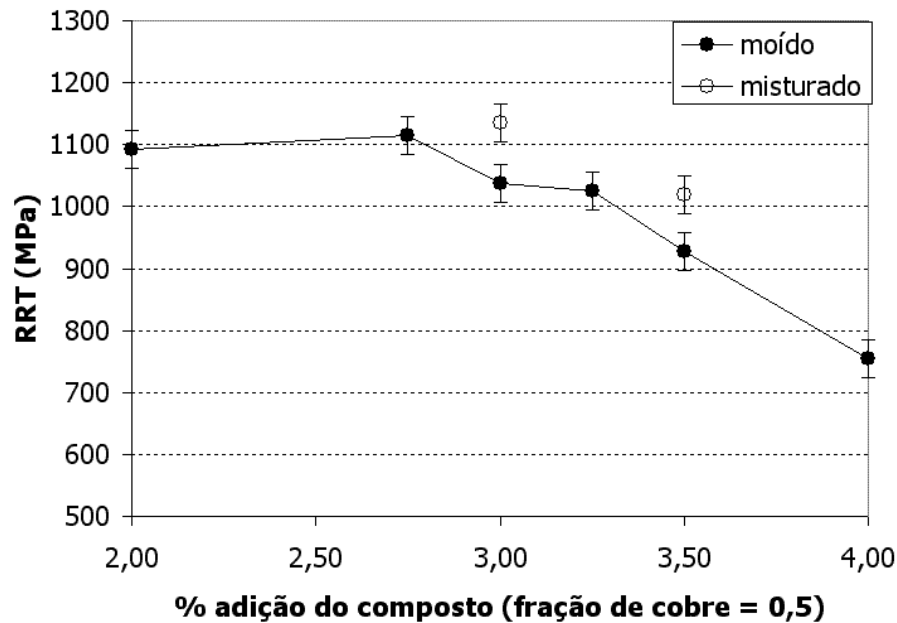


Figura 53: RRT em função da % do composto 0,5 cobre / 0,5 ferro manganês, para composto moído e composto misturado após a moagem do ferro manganês. 1150°C – 90 mm/min - 15% H_2 . As barras de erro correspondem ao intervalo de confiança de 95% para as médias.

Também foi possível, com RRT média de 927 MPa, superar a marca de 300 HV10, que foi a dureza máxima alcançada na literatura com a utilização de pó de ferro não ligado, por Zhang e Sandstrom (ZHANG,SANDSTROM,2003), porém com 40 minutos de sinterização, ao invés de 90 minutos utilizados pelos autores.

Os dois jogos extras de corpos de prova preparados com a mesma composição química, porém com o ferro manganês moído sem cobre, o qual foi adicionado apenas na etapa de mistura, apresentaram perda na eficiência da adição de manganês, com dureza mais baixa e RRT mais alta, como se tivessem menos manganês do que seus pares produzidos com o cobre associado ao ferro manganês na moagem, como mostram as figuras 52 e 53 .

Embora seja discutível se o ganho de eficiência na moagem conjunta realmente trouxe algum benefício prático apenas pelos resultados de dureza e RRT, há outros aspectos que não foram motivo de investigação neste trabalho, mas que devem ser considerados.

O primeiro deles é a capacidade de auto-ignição das partículas de ferro manganês moído sem cobre, que torna o processo de moagem e preparação das misturas mais sujeito a variações. A aglomeração dos finos do ferro manganês com cobre afasta o risco de auto-ignição e tende a tornar o processo mais robusto.

A aglomeração com cobre também tende a minimizar a entrada das partículas duras e finas de ferro manganês nos vãos entre os elementos de um ferramental de compactação, o que deve trazer benefício também para a vida do ferramental.

Decidiu-se então combinar uma quantidade um pouco menor de elementos de liga a dissolver, com uma velocidade de esteira um pouco maior, tirando proveito do ganho de taxa de resfriamento, aumentando a velocidade da esteira de 90 mm/min para 100 mm/min, com consequente diminuição do tempo de sinterização de 45 para 40 minutos. Os resultados foram satisfatórios, como mostram os gráficos das figuras 54 e 55.

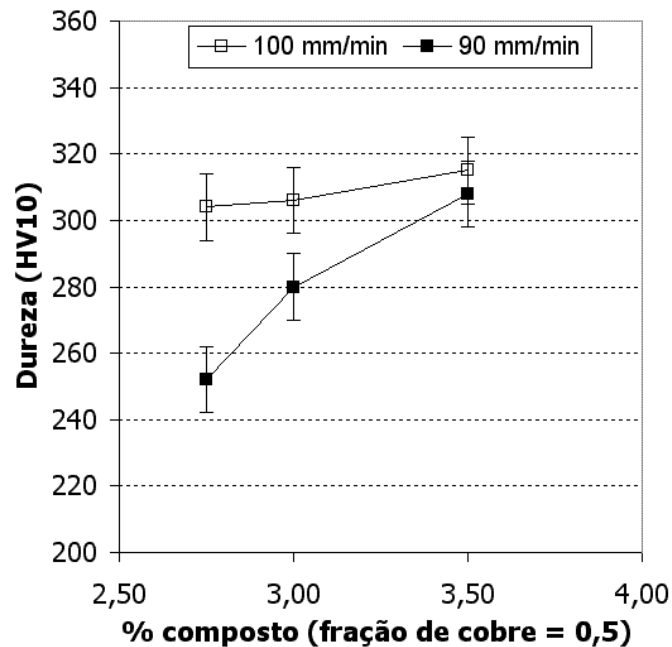


Figura 54: Dureza em função da % de composto moído, com fração de cobre = 0,5. 1150°C – 90 e 100 mm/min - 15%H₂. As barras de erro correspondem ao intervalo de confiança de 95% para as médias.

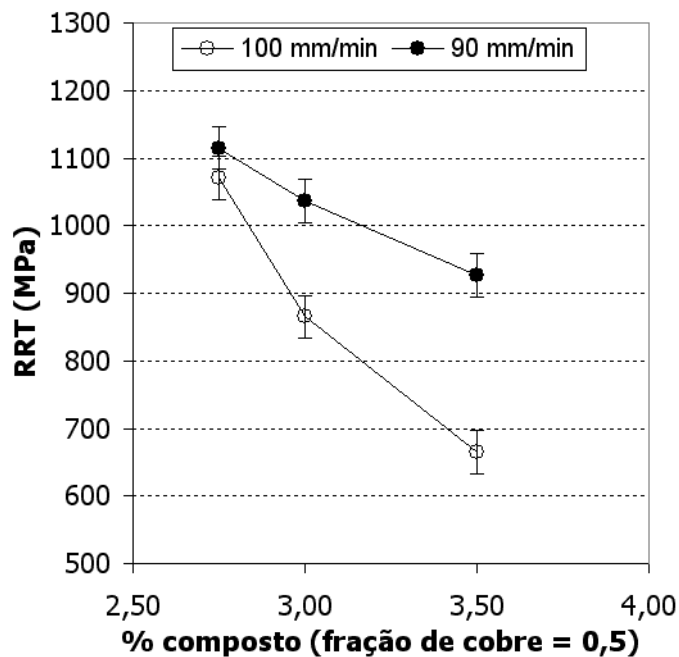


Figura 55: RRT em função da % de composto moído, com fração de cobre = 0,5. 1150°C - 90 e 100 mm/min - 15% H_2 . As barras de erro correspondem ao intervalo de confiança de 95% para as médias

Foi possível produzir corpos de prova com dureza média igual a 304 HV 10 e RRT média igual a 1070 MPa superando as metas de 300 HV10 de dureza e 1 GPa de RRT, partindo de pó de ferro atomizado, não ligado, misturado com 0,9% de grafite e 2,75% de um composto moído formado por cobre e ferro manganês em iguais proporções em massa, encontrando uma combinação de parâmetros (1150°C, 100 mm/min e 15% H_2) em que houve difusão suficiente de manganês no aço para alcançar a dureza almejada, porém evitando-se o excesso de ferro manganês. A composição nominal da mistura utilizada foi Fe-1,38Cu-1,09Mn-0,92C.

É possível que ainda se possa atingir dureza um pouco superiores sem perda de RRT através da otimização da composição química, em especial da porcentagem de carbono. Porém o problema para se atingir durezas realmente mais elevadas, mantendo-se uma boa RRT, é que a difusão do manganês, assim como a do cobre, em tempos econômicos de sinterização, como os utilizados neste estudo, limita-se a uma profundidade inferior a 15 μm , como já demonstraram Cias et al (CIAS et al,1999) e Youseffi et al (YOUSEFFI et al,2000) e como ilustra a figura 56.

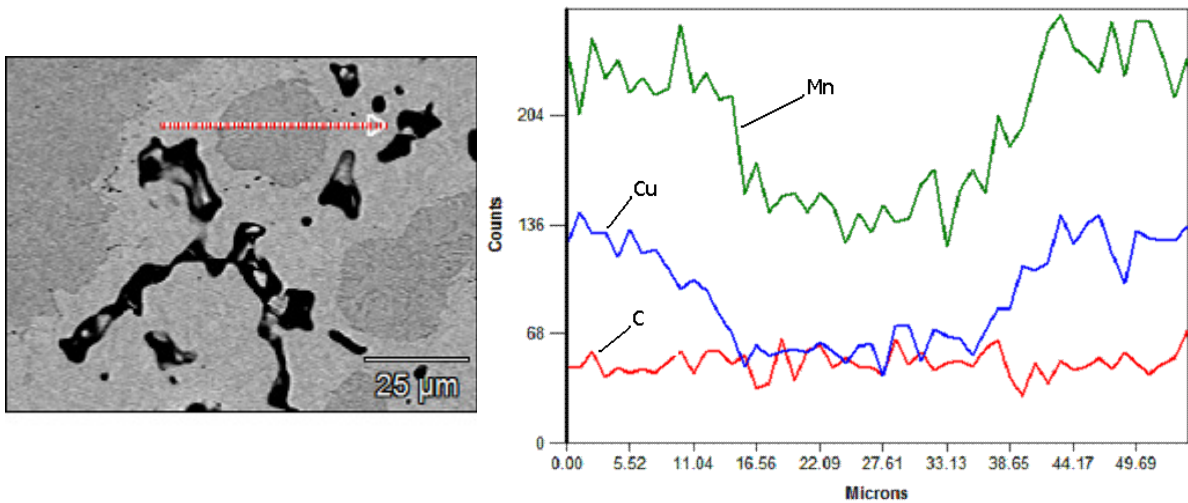


Figura 56: Microanálises EDS sobrepostas de carbono, cobre e manganês da superfície ao centro de uma partícula (MEV). 4% de composto - fração de cobre igual a 0,5 - 1150°C - 90 mm/min - 15% H₂. O carbono se difundiu homogeneamente ao longo da linha, enquanto o cobre e o manganês mantiveram-se restritos às regiões próximas aos poros.

Isso faz com que os núcleos das partículas maiores do cerca de 30 µm, que representam tipicamente pelo menos três quartos em massa de um pó de ferro atomizado típico, tenham se apresentado perlíticos após a sinterização, como já visto nas micrografias apresentadas.

Para comparação, corpos de prova produzidos com a mistura à base de Astaloy CrL, pré-ligado ao Cr e Mo, sinterizado a 1120°C com velocidade de esteira igual a 150 mm/min com 15% de hidrogênio na atmosfera e revenido a 180°C por 60 minutos, apresentou 1 GPa de RRT e dureza média igual a 377 HV 10.

A classificação do pó de ferro, para a remoção das partículas maiores que 30 mm, não é uma solução comercialmente viável, além de afetar a compressibilidade e a escoabilidade da mistura. Porém, uma alternativa que merece um estudo futuro é a substituição do par cobre - ferro manganês por cobre - ferro sílico-manganês.

O silício tem um coeficiente de difusão na austenita quatro vezes maior que o manganês, apresenta um efeito sobre a temperabilidade semelhante ao do cobre, e é um potente endurecedor da ferrita por solução sólida, como mostram a tabela 3 e a figura 13 da seção 2.2.2.3. Isso o que pode levar a um aumento da fração de martensita ou levar à transformação bainítica nos núcleos que neste estudo foram encontrados perlíticos, com consequente aumento da dureza.

3 CONCLUSÕES

A adição de um composto moído de ferro manganês e cobre, independente da fração de cobre neste composto, não afetou negativamente a compressibilidade da mistura.

O melhor compromisso entre dureza e RRT dentro do arranjo experimental foi a utilização de do composto formado por frações em massa iguais de cobre e ferro manganês.

Foi possível produzir corpos de prova com dureza média igual a 304 HV 10 e RRT média igual a 1070 MPa atingindo as metas de 300 HV10 de dureza e 1 GPa de RRT, partindo de pó de ferro atomizado não-ligado com adição de 0,9% de grafite e 2,75% deste composto, formando uma composição nominal Fe-1,38Cu-1,09Mn-0,92C, com os parâmetros de sinterização 1150°C, 100 mm/min e 15% H₂.

A porcentagem de composto apresentou o efeito principal mais importante sobre a dureza, dentre as variáveis estudadas, seguida pela fração de cobre no composto. O aumento da porcentagem de composto causou um aumento importante na média geral das durezas, enquanto o aumento da fração de cobre no composto causou o efeito inverso.

A presença do manganês no aço esteve associada à formação de martensita, o que pode ser explicado pelo seu forte efeito sobre a temperabilidade do aço.

A adição de um elemento de liga formador de fase líquida na sinterização, no caso o cobre, a uma mistura contendo ferro manganês foi benéfica, uma vez que com 4% de composto a dureza não apresentou queda até uma fração de cobre no composto de 0,5 e a RRT aumentou significativamente

A fração de cobre no composto apresentou o efeito principal mais importante para a RRT dentre as variáveis avaliadas, seguida pela porcentagem de composto. Com a substituição parcial do ferro manganês por cobre, houve um ganho substancial de RRT. A queda da RRT com a diminuição da fração de cobre foi mais intensa com 4% de composto do que com 2%.

Todos os corpos de prova sem cobre apresentaram interfaces nas quais não se formou um pescoço de sinterização e estas interfaces foram mais evidentes ao microscópio óptico nos corpos de prova com 4% de composto do que com 2% de composto. Entretanto, não foram encontradas estas interfaces nos corpos de prova que utilizaram composto com fração de cobre igual a 0,5 sinterizados com 90 mm/min de velocidade de esteira, equivalente a 45 minutos de sinterização.

Com menos composto, o tempo de sinterização, dado pela velocidade da esteira, mostrou-se menos importante para a RRT em função da menor quantidade de manganês disponível para gerar barreiras à formação dos pescoços de sinterização.

Referências

ASM International. **Binary Alloy Phase Diagrams**, ASM International, Cleveland, 2 ed., v.2, p.1337-1346, 1990.

_____. **Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams**, ASM International, Cleveland, v.7, p.9340-9341, 1995.

BARAN, M.C. et al. A superior sinter-hardenable material. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**, MPIF, Princeton, v.2, p.185-204, 1999.

BLAIS, C.; SERAFINI JR, R.E.; L'ESPÉRANCE, G. Effect of Hydrogen concentration in cooling zone on sinter hardening. **International Journal of Powder Metallurgy**, v.41, n.4, p.33-41, 2005.

CAMPOS, M.; SANCHEZ, D.; TORRALBA, J.M. Sintering behavior improvement of a low Cr-Mo prealloyed powder steel through Mn additions and others liquid phase promoters. **Journal of Materials Processing Technology**, v.143-144, p.464-469, 2003.

CAUSTON, R.J.; CIMINO, T.M. High density processing of Cr-Mn P/M steels. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**, MPIF, Princeton, v.5, p.89-121, 1994.

CAUSTON, R.J.; FULMER, J.J. Sinter hardening low-alloy steels. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**, MPIF, Princeton, v.5, p.17-52, 1992.

CAUSTON, R.J.; LINDSLEY, B.A. Challenges in Processing of P/M Chromium Manganese Low-Alloy Steels. In: **POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS AND EXHIBITION**, Viena, 17-21 out, 2004. Disponível em: <<http://www.hoeganaes.com/navpages/TechbyConference/PMEuro-2004.htm>>. Acesso em 09.04.2006.

CHAGNON, F.; BARROW, D. Effect of tempering temperature on Sintered Properties of Sinter Hardened PM Steels. **Advances in Structural PM Components Production**, EPMA, Shrewsbury, p.273-279, 1997.

CHAGNON, F.; GAGNÉ, M. Effect of tempering temperature on mechanical properties and microstructure of sinter hardened materials. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**, MPIF, Princeton, v.7, p.205-216, 1999.

CHAGNON, F.; GAGNÉ, M. Effect of Graphite and Copper concentrations and post sintering cooling rate on properties of sinter hardened materials. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**, MPIF, Princeton, v.13, p.37-47, 2000.

CHAGNON,F.;OLSCHEWSKI,G. Low alloy steel powders for sinter-hardening applications. **Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress**, JPMA, Kyoto, v.2, p.927-930,2000.

CHAGNON,F.;RUAS,C. Properties and characteristics of sinter hardened P/M steels. **Key Advanced Powder Technology II Engineering Materials**,v.189-1,p369-374,2001.

CHAGNON,F.;TRUDEL,Y. Designing low alloy steel powders for sinterhardening applications. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**, MPIF, Princeton,v.4, p.205-216, 1996.

CHAGNON,F.;TRUDEL,Y. Effect of Sintering Parameters on Mechanical Properties of Sinter-Hardened Materials. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**, MPIF,Princeton,v.2, p.97-106,1997.

CHAGNON,F.;TRUDEL,Y. Effect of density on mechanical properties of sinter hardened P/M materials. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**, MPIF, Princeton, v.3,p.119-125,1998.

CHAGNON,F.;TRUDEL,Y. Effect of Copper additions on properties of 1,5%Mo sintered steels. In: **WORLD CONGRESS ON POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS**, Orlando, 16–21 jun, 2002. Disponível em <<http://qmp-powders.com/en/page.ch2?uid=SinterHardening&secure=true>>. Acesso em 29.10.2005.

CHAGNON,F.;TRUDEL,Y. Optimizing properties of p/m parts through selection of proper sinter-hardening powder grades. In: **International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials**, Las Vegas, 8-12 jun, 2003. Disponível em <<http://qmp-powders.com/en/page.ch2?uid=SinterHardening&secure=true>>. Acesso em 29.10.2005.

CHIAVERINI,V., **Aços e ferros fundidos**, Associação Brasileira de Metais, 6.ed,p.63, 1988.

CIAS,A.et al. Tensile properties of Fe-3Mn-0.6/0.7C steels sintered in semiclosed containers in dry hydrogen, nitrogen and mixtures thereof. **Powder Metallurgy**, v.46, p.165-170,2003.

CIAS,A.et al. Tempering effects on the tensile response and fatigue life behavior of a sinter-hardened steel. **Powder Metallurgy**, v.42, p.227-233,1999.

D'ARMAS,H.et al. Microstructure and mechanical properties of sintered (2–4)Mn–(0.6–0.8)C steels. **Materials Science and Engineering**,v.A277, p.291-296,2000.

DAVALA,A.B.;GRAHAM,A.H.;CAUSTON,R.J. Application of high performance materials and processes - alloy systems. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**, MPIF,Princeton,v.13,p.181,1998.

DUDROVÁ,E.et al. Industrial Processing, microstructures and mechanical properties of Fe-(2-4)Mn-(0,85)Mo-(0,3-0,7)C sintered steels. **Powder Metallurgy**, v.47,p.181-190,2004.

ENGSTROM,U.;MCLELLAND,J.;MAROLI,B. Effect of sinter-hardening on the properties of high temperature sintered pm steels. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**,MPIF,Princeton,v.5,p.1-13,2002.

FILLARI,G.;CAUSTON,R.J.;LAWLEY,A. Effect of cooling rates during sinter-hardening. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, Las Vegas, 9 jun,2003. Disponível em: <<http://www.hoeganaes.com/navpages/TechbyConference/MPIF-2003.htm>>. Acesso em 09.04.2006.

GÉLINAS,C.;STLAURENT,S. Effect of density and mix formulation on sintered strength and dimensional stability of 0,85%Mo low alloy steel powders. In: WORLD CONGRESS ON POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, Orlando, 16–21 jun, 2002. Disponível em <<http://qmp-powders.com/en/page.ch2?uid=SinterHardening&secure=true>>. Acesso em 29.10.2005.

GERMAN,R.M. **Liquid Phase Sintering**, Plenum Press, Nova York, p.169,1985.

HABERBERGER,T.;HANEJKO,F.G.;BARAN,M.C. Advanced processing of sinter-hardening materials. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**, MPIF, Princeton,v.5,p.73-81,2001.

JAMES,W.B. What is sinter-hardening? In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, Las Vegas,30/mar-03/jun,1998. Disponível em <<http://www.hoeganaes.com/Publications/62.pdf>>. Acesso em 19.11.2004.

JONES,W.P. **Fundamental principles of powder metallurgy**, Edward Arnold Ltd, London, p.579,1960.

KVIST,S.-A. **Post treatments and industrial applications of iron powder components**, Hoganas AB, Hoganas, p.25, 1979.

LALL C. Principles and applications of high temperature sintering. **Reviews in particulate materials**, MPIF, Princeton,v.1,p.75-107,1993.

LENEL,F.V. **Powder Metallurgy – Principles and Applications**, MPIF, Princeton, p.200-201, 1980.

LINDSLEY,B.A. Development of a High Performance Nickel-Free P/M Steel. In: POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS AND EXHIBITION, Viena, 17-21 out, 2004.
Disponível em: <<http://www.hoeganaes.com/navpages/TechbyConference/PMEuro-2004.htm>>. Acesso em 09.04.2006.

MARUCCI,M.L. ET AL. A review of current sinterhardening technology. In: POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS AND EXHIBITION, Viena, 17-21 out, 2004.
Disponível em: <<http://www.hoeganaes.com/ navpages/TechbyConference/PMEuro-2004.htm>>. Acesso em 09.04.2006.

MCLELLAND,J.;MARS,O.;JESBERGER,T.J. Sintering Furnace Cycle Influence on Sinter-Hardened Part Parameters. **Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials**, MPIF, Princeton,v.5,p.73-81,2001.

MOLINARI,A.;STRAFFELINI,G.;CAMPESTRINI,P. Influence of microstructure on impact and wear behaviour of sintered Cr and Mo steel. **Powder Metallurgy**,v.42,p.235-241,1999.

MURPHY,T.F.;BARAN,M.C. An Investigation into the Effect of Copper and Graphite Additions to Sinter-Hardening Steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, Chicago, 13-17 jun, 2004.
Disponível em: <<http://www.hoeganaes.com/navpages/TechbyConference/MPIF-2004.htm>>. Acesso em 22.06.2005.

NYBERG,I. et al. Effect of sintering time and cooling rate on the properties of sinterhardenable materials. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, Las Vegas, 8-12 jun,2003.
Disponível em: <<http://www.hoeganaes.com/navpages/TechbyConference/MPIF-2003.htm>>. Acesso em 20.11.2004.

RODNIZAK,D.DUDROVA,E.,KABATOVA,M. Fatigue properties of sintered manganese steels. **Kovove Materialy**,v.41,p.416-428,2003.

RUAS,C.;CHAGNON,F. The development and characteristics of low alloy steel powders for sinterhardening applications. **Powder Metallurgy in Automotive applications**,Oxford & IBH Publishing Co.,Nova Delhi,p.65-74,1997.

RUTZ,H.G.;GRAHAM,AH.;DAVALA,AB. Sinter-hardening of P/M steels. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**,MPIF,Princeton,v.1,p.8-13,1997.

SALAK,A. **Ferrous Powder Metallurgy**,Cambridge International Science Publishing, Cambridge,p.203, 1995.

SALAK,A.Ibidem, p.120-121.

SALAK,A.Ibidem, p.227.

SARITAS,S.;DOHERTY,R.D.;LAWLEY,A. Effect of porosity on the hardenability of P/M steels. **International Journal of Powder Metallurgy**,v.38,n.1,p.31-44,2002.

SHEWMON,P. **Diffusion in Solids**, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania,2^aed,p.74,1989.

SCHMIDT,M. et al. Effect of sintering time and cooling rate on sinter hardenable materials.

In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, Chicago, 13-17 jun, 2004. Disponível em: <<http://www.hoeganaes.com/navpages/TechbyConference/MPIF-2004.htm>>. Acesso em 20.11.2004.

SEMEL,F.J. Ancorloy hardenability. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, Chicago, 13-17 jun, 2004.

Disponível em: <<http://www.hoeganaes.com/navpages/TechbyConference/MPIF-2004.htm>>. Acesso em 09.04.2006.

SUZUKI,H.;SATO,M.;SEKI,Y. 94FDH Sinter Hardening Alloyed Steel Powder. **Kobe Steel Engineering Reports**, v.55,p.76-79,2005. Disponível em: <<http://kobelco.co.jp>>. Acesso em 29.10.2006.

TAKUR,S.N.et al. Mechanical properties of sinter-hardened steels. **International Journal of Powder Metallurgy**,v.40,p.45-54,2004.

YOUSEFFI,M. et al. Sintering, microstructure, and mechanical properties of PM manganese–molybdenum steels. **Powder Metallurgy**, v.43, p.353-358,2000.

ZHANG,Z. et al. Mechanical properties of Fe-Mo-Mn-Si sintered steels. **Powder Metallurgy**, v.47, p.239-246,2004.

ZHANG,Z.;SANDSTROM,R. Fe–Mn–Si master alloy steel by powder metallurgy processing. **Journal of Alloys and Compounds**, v.363, p.194-202,2004.

Referências consultadas

BERGMARK,A;BERGMAN,O;ALZATI,L. Pre-alloyed chromium materials for highly fatigue loaded PM parts. **Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials**, MPIF, Princeton,v.2,p.1-12,2004

CAUSTON,R.J. The Development of High Performance P/M Steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, Washington D.C.,16-21 jun,1996. Disponível em:
<<http://www.hoeganaes.com/navpages/TechbyTopic/26.htm>>. Acesso em 19/04/2005.

CAUSTON,R.J.;JAMES,W.B.;FULMER,J.J. Performance characteristics of a new sinter-hardening low-alloy steel. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**, MPIF,Princeton,v.5,p.91-102, 1991.

DANNINGER,H.;POTTSCHACHER,R.;BRADAC,S.;SALAK,A.;SEYRKAMMER,J. Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders. **Powder Metallurgy**, v.48,p.23-32,2005

GEGEL,G.A;PERSHING,M.A;MURPHY,T.F.;GOLIN,G.J. Statistical Approach to a Leaner Sinter Hardening P/M Alloy. In: WORLD CONGRESS ON POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, Orlando, 16–21 jun, 2002. Disponível em:
<<http://www.hoeganaes.com/navpages/TechbyConference/MPIF-2002.htm>>. Acesso em 29.10.2005.

GROSSMANN,M.A.;BAIN,E.C. **Principles of heat treatment**, ASM, Ohio, 5 ed, 1964.

HABERBERGER,T.;CORNELIO,T.J.;BARAN,M.C.;WINTERTON,P.J. Field experience on a new sinter-hardening material. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**,MPIF,Princeton,v.2,p.101-111,2000.

HABERBERGER,T.;HANEJKO,F.G.;MARUCCI,M.L.;KING,P. Properties and applications of high density sinter-hardening materials. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, Las Vegas, 9 jun, 2003. Disponível em: <<http://www.hoeganaes.com/navpages/ TechbyConference/MPIF-2003.htm>>. Acesso em 20.11.2004.

HANEJKO,F.G.;TAYLOR,A;RAWLINGS,A. Advanced sinter-hardening materials and practices. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, Orlando,16-21 jun,2002. Disponível em: <

<http://www.hoeganaes.com/navpages/TechbyConference/MPIF-2002.htm>>. Acesso em 20.11.2004.

KIM,E.J.;YOU,B.D.;PAK,J.J. Thermodynamics of Carbon in Liquid Manganese and Ferromanganese Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions**, v.34B , p.51-59,2003.

LINDSLEY,B. Effects of Cooling Rate on the Hardenability of Chromium Containing P/M Steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, Chicago, 13-17 jun, 2004. Disponível em: <<http://www.hoeganaes.com/navpages/TechbyConference/MPIF-2004.htm>>. Acesso em 22.06.2005.

LINK,R. Modern pre-alloyed PM steels and advanced process technology. **Proceedings of the 1998 Powder Metallurgy World Congress**, v.2, Shrewsbury: EPMA, p.596-606, 1998.

LUMLEY,R.N.;SCHAFFER,G.B. The effect of solubility and particle size on liquid phase sintering. **Scripta Materialia**,v.35,p.589-595,1996.

MARUCCI,M.L.;BARAN,M.C.;NARASIMHAN,K.S. Properties of High Density Sinter-Hardening P/M Steels Processed Using an Advanced Binder System. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, Orlando,16-21 jun,2002. Disponível em: <<http://www.hoeganaes.com/navpages/TechbyConference/MPIF-2002.htm>>. Acesso em 20.11.2004.

RUAS,C.;ST-LAURENT,S. Effect of Molibdenum content on mechanical properties of sintered P/M steels . In: PTECH 2003 – Fourth Latin-American Conference on Powder Technology, Guarujá, 19-22 nov, 2003. Disponível em <http://qmp-powders.com/rtecontent/document/2003/EMC_CRSSL03.pdf>. Acesso em 24.11.2004.

SEMEL,F.J. Cooling rate effects on the metallurgical response of a recently developed sintering hardening grade. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**, MPIF, Princeton,v.13 ,p.102-120,2002

SHAH,S.O;BARAN,M.C.;PATEL,S.N.;CAUSTON,R.J. Enhanced processing of Silicon-containing high performance materials. In: WORLD CONGRESS ON POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, Orlando, 16–21 jun, 2002. Disponível em: <<http://www.hoeganaes.com/navpages/TechbyConference/MPIF-2002.htm>>. Acesso em 20.11.2004.

Anexo A – Certificado de Qualidade do pó ASC100.29

Höganäs CERTIFICADO DA QUALIDADE Nº 01467-06

PRODUTO: PÓ DE FERRO ASC100.29 (PRELIMINAR) **LOTE:** 608217
FABRICAÇÃO: 6/9/2006 **VALIDADE:** 5/3/2007 **EMISSÃO:** 15/9/2006

CLIENTE: BRASSINTER S.A. IND. COM.

PESO (kg): 2.000

NOTA FISCAL: 13857

PROPRIEDADES FÍSICAS

	Unidade	Ensaio	Mínimo	Máximo	Resultado
DENSIDADE APARENTE	g/cm ³	I.S.O 3923-1:1979	2,88	3,03	2,950
ESCOAMENTO	s/50g	I.S.O 4490:2001		28	26,000
COMPRESSIBILIDADE À 600 MPa	g/cm ³	I.S.O 3927:2001	7,16		7,170

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

	Unidade	Ensaio	Mínimo	Máximo	Resultado
CARBONO (C)	%	I.S.O 15350:2000		0,010	0,003
O-TOT	%	I.S.O 15351:1999 E		0,11	0,109

GRANULOMETRIA

	Unidade	Ensaio	Mínimo	Máximo	Resultado
+MALHA 70 (0,212mm)	%	I.S.O 4497:1983			0,000
+ MALHA 80 (0,180 mm)	%	I.S.O 4497:1983		2,0	0,400
+MALHA 100 (0,150 mm) - MALHA 80 (0,180 mm)	%	I.S.O 4497:1983			4,400
+MALHA 100 (0,150 mm) - MALHA 70 (0,212 mm)	%	I.S.O 4497:1983		12,0	4,800
+ MALHA 140 (0,106 mm)	%	I.S.O 4497:1983			14,300
+ MALHA 200 (0,075 mm)	%	I.S.O 4497:1983			19,900
+ MALHA 325 (0,045 mm)	%	I.S.O 4497:1983			32,800
- MALHA 325 (0,045 mm)	%	I.S.O 4497:1983	15,0	30,0	28,200

Anexo B – Dados de catálogo do pó Astaloy CrL

Iron and steel powders for sintered components

Typical data, Astaloy CrL

Apparent density, g/cm ³	Flow, sec/50g
2.85	26

With inhibitor admixed

Sieve analys, %

+212 μm	0
+150 μm	8
-45 μm	18

Compressibility, g/cm³

Compacting pressure	Lubricated die	0.8% Zn-st	0.6% Kenolube P11
400 MPa (28.8 tsi)	6.55	6.61	6.59
600 MPa (43.2 tsi)	7.04	7.02	7.04
800 MPa (57.6 tsi)	7.32	7.21	7.24

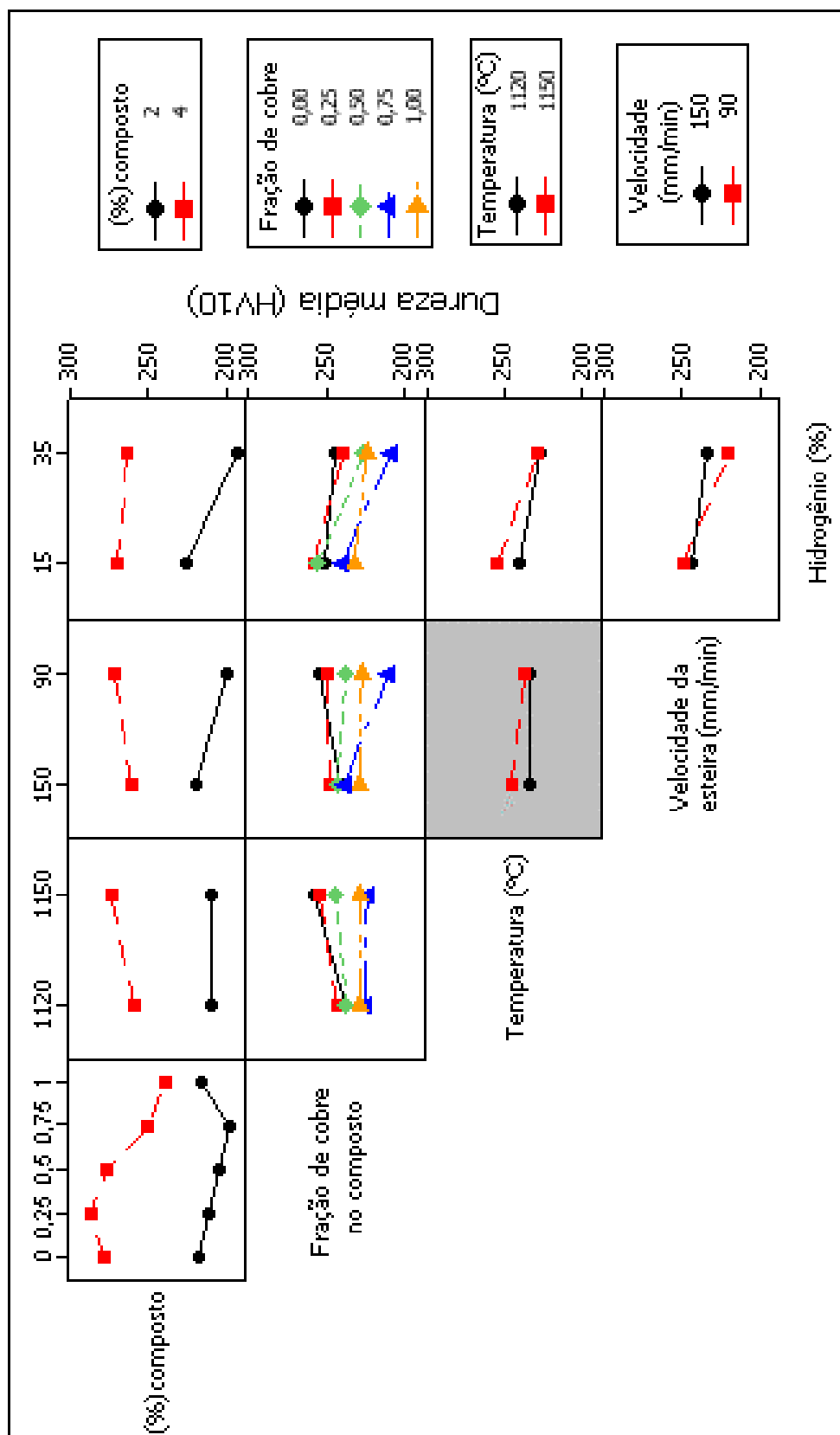
Green strength, MPa (10³ psi)

Compacting pressure	Lubricated die	0.8% Zn-st	0.6% Kenolube P11
400 MPa (28.8 tsi)	22 (3.1)	11 (1.6)	14 (2.0)
600 MPa (43.2 tsi)	37 (5.4)	17 (2.5)	22 (3.1)
800 MPa (57.6 tsi)	54 (7.8)	19 (2.7)	27 (3.8)

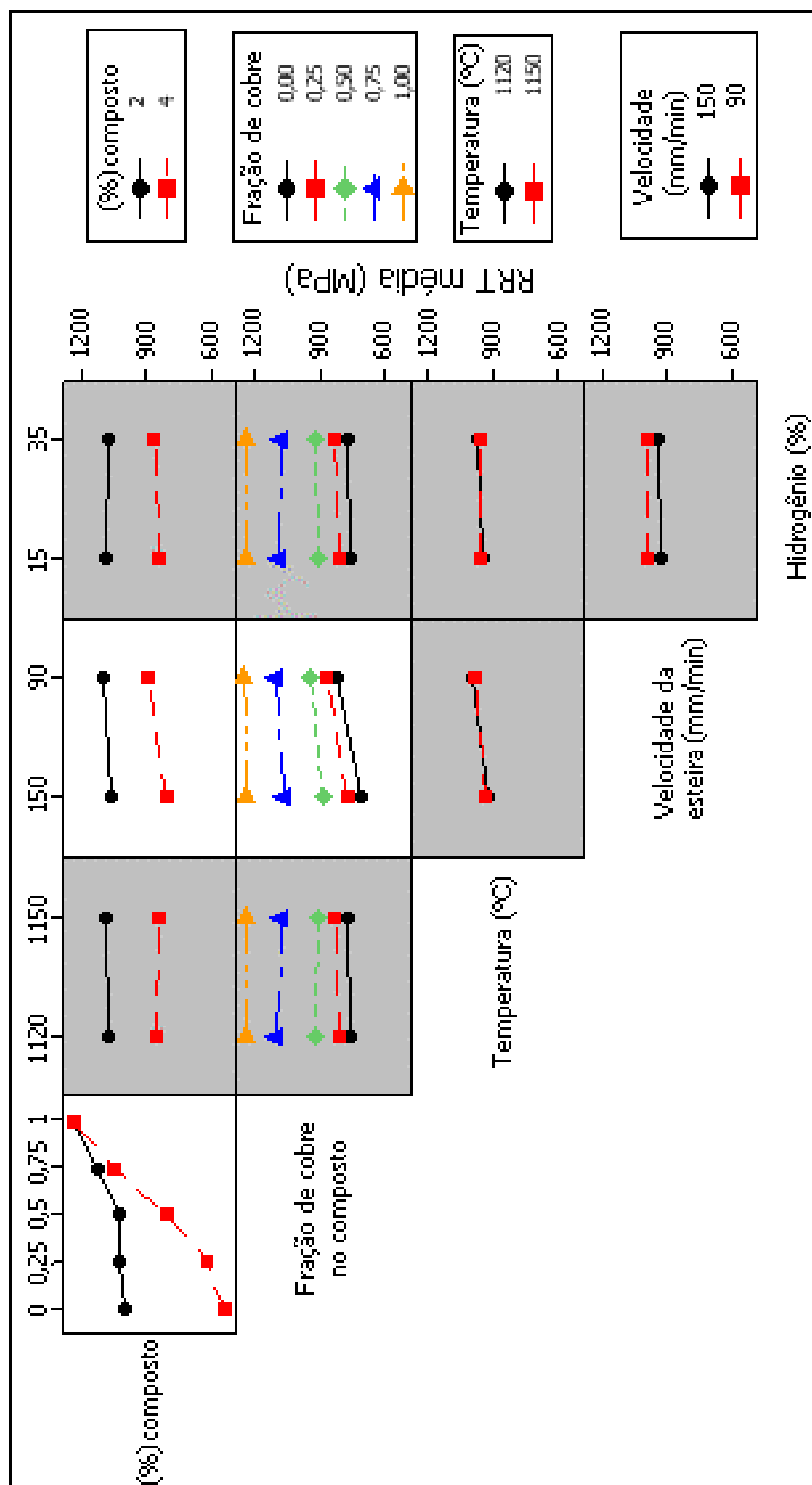
Chemical analysis, %

Carbon	<0.01
O-tot	0.15
Chromium	1.50
Molybdenum	0.20

Anexo C – Quadro de interações entre as variáveis % de composto, fração de cobre no composto, % de hidrogênio na atmosfera de sinterização, temperatura e tempo de sinterização para a dureza.



Anexo D – Quadro de interações entre as variáveis % de composto, fração de cobre no composto, % de hidrogênio na atmosfera de sinterização, temperatura e tempo de sinterização para a RRT.



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](#)