**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA**

MARCELO MANTOVANI IASI

**Estudo do efeito de parâmetros de sinterização nas propriedades
de um material ferroso com gradiente de função**

**São Paulo
2017**

MARCELO MANTOVANI IASI

Estudo do efeito de parâmetros de sinterização nas propriedades de um material ferroso com gradiente de função

Versão Original

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Flavio Beneduce Neto

Nome: Iasi, Marcelo Mantovani

Catálogo-na-publicação

Iasi, Marcelo Mantovani

Estudo do efeito de parâmetros de sinterização nas propriedades de um material ferroso com gradiente de função / M. M. Iasi, F. B. Neto -- São Paulo, 2017.

101 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Metalurgia do pó 2.Sinterhardening 3.Gradient de função 4.Cromo
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t. III.Neto, Flavio Beneduce

Título: Estudo do efeito de parâmetros de sinterização nas propriedades de um material ferroso com gradiente de função

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Profa.Dra. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

RESUMO

IASI, Marcelo Mantovani. **Estudo do efeito de parâmetros de sinterização nas propriedades de um material ferroso com gradiente de função**. 2017. 101 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia – Programa de Mestrado, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

Nesta dissertação, foram estudados materiais com gradiente de função produzidos por metalurgia do pó a fim de se encontrar uma alternativa com redução de custo para aplicações na indústria automobilística. Os corpos de prova produzidos com ferro comercialmente puro e materiais ligados foram ensaiados de maneira a entender o efeito da interface no componente a ser produzido. Foram estudadas as propriedades de ruptura transversal, resistência à tração, macro e microdureza, além da microestrutura por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. Foi possível verificar que é uma alternativa viável, mas se faz necessário um controle da posição da interface e do elemento de liga a ser utilizado no material mais nobre a fim de se obter o melhor desempenho do componente.

Palavras-chave: Metalurgia do Pó (MP). Gradiente de Função. *Sinterhardening*.

ABSTRACT

IASI, Marcelo Mantovani. **Study of the effect of sintering parameters on the properties of a ferrous material with function gradient**. 2017. 101 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia – Programa de Mestrado, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

In this dissertation, materials with a gradient of function produced by powder metallurgy were studied in order to find an alternative with cost reduction for applications in the automobile industry. The specimens produced with commercially pure iron and alloyed materials were tested in order to understand the effect of the interface on the component to be produced. The properties of transverse rupture, tensile strength, macro and micro hardness, as well as, the microstructure by optical microscopy and scanning electron microscopy were studied. It was possible to verify that it is a viable alternative, but it is necessary to control the position of the interface and the alloying element to be used in the noblest material in order to obtain the best performance of the component.

Keywords: Powder Metallurgy (PM). Function gradient. Sinterhardening.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1- Comparativo da energia consumida na produção de 1kg de material e do índice de refugo da MP (metalurgia do pó) frente a processos concorrentes.	21
Figura 3.2- Biela (a) e garfo de engate (b) produzidos por metalurgia do pó.	22
Figura 3.3- Variação da densidade à verde com a pressão de compactação (compressibilidade) de duas ligas produzidas por metalurgia do pó.	23
Figura 3.4- Funil Hall - medição de densidade aparente e escoamento.	24
Figura 3.5- Pós produzidos por processo de redução: morfologia da partícula (a) e seção transversal das partículas (b).....	25
Figura 3.6- Pós produzidos por processo de atomização: morfologia da partícula (a) e seção transversal de aglomerados (b).	26
Figura 3.7- Equipamento utilizado para misturar pós: esquerda – misturador duplo cone; e direita – misturador em “V”.	27
Figura 3.8- Estágios de sinterização.	29
Figura 3.9- Relação entre o diagrama de fases e a ligação que ocorre na região do pescoço de duas partículas metálicas diferentes durante a sinterização.	30
Figura 3.10- Representação esquemática da taxa de densificação em função do tempo de sinterização ilustrando a ocorrência dos três estágios durante a sinterização em fase líquida.	34
Figura 3.11- Ilustração das zonas de um forno contínuo com sua curva de temperatura característica e curva de resfriamento rápido.	36
Figura 3.12- Tratamento térmico dos aços.....	40
Figura 3.13- Diagrama TTT para uma liga eutetóide.....	40
Figura 3.14- Exemplo de microestrutura de uma liga FC0002 (0% de Cu e 0,2% de C) sinterizada.	41
Figura 3.15- Microestrutura de sinterização de uma liga FC0200 (2% de cobre e 0% de C) em temperatura baixa (1020°C).....	42
Figura 3.16- Microestrutura de uma liga FC0205 sinterizada por 30 minutos a 1120°C.	Error! Bookmark not defined.
Figura 3.17- Astaloy CrM com 2% Cu e 0,5% C. Resfriado com 2,5°C/s	43

Figura 3.18- Fluxograma comparativo de processos. Primeiro a metalurgia do pó com <i>sinterhardening</i> , em seguida sem <i>sinterhardening</i> e por último um fluxograma do processo de fundição.	44
Figura 3.19- Efeito dos elementos de liga na dureza do aço.	45
Figura 3.20- Efeito do carbono de liga na dureza do aço	46
Figura 3.21- Efeito do percentual de carbono na curva TTT. (a) CrL com 0,3%C e (b) CrL com 0,6%C.....	47
Figura 3.22- Efeito do percentual de carbono e velocidade de resfriamento na quantidade das fases M–martensita e B–bainita.....	47
Figura 3.23- Efeito do Cu no limite de resistência à tração em vários teores de carbono (C) para o ferro fundido.	48
Figura 3.24- Resistência à ruptura transversal em MPa x densidade em g/cm ³ com duas taxas de resfriamento em uma liga CrM com 0,5% de C e 2% de Cu.....	49
Figura 4.1- Misturador do tipo “V”	53
Figura 4.2- Corpo de prova em forma de paralelepípedo.....	55
Figura 4.3- Corpo de prova em forma de “gravatinha”.	55
Figura 4.4- Matriz e sapata para confecção de corpos de prova em forma de paralelepípedo.....	57
Figura 4.5- Prensa mecânica de 60 toneladas para compactação de corpos de prova em forma de “gravatinha” com detalhe da sapata com divisória.	57
Figura 4.6- Prensa hidráulica de compactação de corpos de prova em forma de paralelepípedo.....	58
Figura 4.7- Matriz e sapata para confecção de corpos de prova em forma de paralelepípedo na posição de enchimento.....	59
Figura 4.8- Matriz e punção superior para compactação de corpos de prova em forma de paralelepípedo.	59
Figura 4.9- Prensa mecânica de 60 toneladas para compactação de corpos de prova em forma de “gravatinha”.	60
Figura 4.10- Histórico térmico do forno 1, com Endogás, com 2 termopares.....	62
Figura 4.11- Histórico térmico do forno 2, de <i>sinterhardening</i> , com 2 termopares....	62
Figura 4.12- Histórico térmico do forno 3, com alto hidrogênio, com 2 termopares.	63
Figura 4.13- Comparativo do resfriamento nos três fornos.	63
Figura 4.14- Durômetro para dureza HRA.	65

Figura 4.15- Desenho do dispositivo para ensaio de resistência à ruptura transversal (Fonte: MPIF Standards).	66
Figura 4.16- Dispositivo de resistência à ruptura transversal com corpo de prova a ser ensaiado.	67
Figura 4.17- Máquina de ensaio mecânico universal com o dispositivo para ensaio de resistência à ruptura transversal.	67
Figura 4.18- Máquina de ensaio mecânico universal com o dispositivo para ensaio de tração. Visão geral do equipamento (a) e detalhe da garra de fixação (b).	68
Figura 5.1- Ilustração que mostra as posições das medições de dureza nos cp's (a) e a foto do corpo de prova com ataque de nital 2% para revelar a interface (b).	70
Figura 5.2- Perfil de dureza das amostras sinterizadas no forno 1.	71
Figura 5.3- Perfil de dureza das amostras sinterizadas no forno 2.	72
Figura 5.4- Perfil de dureza das amostras sinterizadas no forno 3.	73
Figura 5.5- Perfil de microdureza das amostras sinterizadas no forno 1 (com endogás).	74
Figura 5.6- Perfil de dureza das amostras sinterizadas no forno 2 (de sinterhardening).	75
Figura 5.7- Perfil de dureza das amostras sinterizadas no forno 3 (com alto hidrogênio).	75
Figura 5.8- Perfil de dureza das amostras CrL2 nos três equipamentos.	76
Figura 5.9- Comparativo da distribuição granulométrica acumulada dos pós ligados e ferro puro.	77
Figura 5.10- Seção transversal de um corpo de prova com gradiente de função CrL com 2% de cobre.	78
Figura 5.11- Seção transversal de um corpo de prova com gradiente de função CrL com 2% de cobre e ataque com nital 2%. As setas indicam a interface entre os dois materiais.	79
Figura 5.12- Corpo de prova com gradiente de função CrL com 2% de cobre sinterizado no forno 1, com endogás. Ataque nital 2%.	80
Figura 5.13- Corpo de prova com gradiente de função CrL com 2% de cobre sinterizado no forno 2, de <i>sinterhardening</i> . Ataque nital 2%	81
Figura 5.14- Corpo de prova com gradiente de função CrL com 2% de cobre sinterizado no forno 3, com alto hidrogênio. Ataque nital 2%.	81

Figura 5.15- Corpo de prova com gradiente de função CrM com 2% de cobre sinterizado no forno 3, com alto hidrogênio. Ataque nital 2%.....	82
Figura 5.16- Corpo de prova com gradiente de função CrM com 2% de cobre sinterizado no forno 2, com sinterhardening. Ataque nital 2%.....	83
Figura 5.17- Corpo de prova com gradiente de função CrM com 2% de cobre sinterizado no forno 2 (sinterhardening). Ataque nital 2%. Bainita – fase mais escura e Martensita fase mais clara.....	84
Figura 5.18 - Imagem de elétrons retro-espalhados da liga CrM com 2% de cobre sinterizado no forno 1 (endogás). As setas indicam as regiões oxidadas	85
Figura 5.19 - Imagem de elétrons retro-espalhados da liga CrM com 2% de cobre sinterizado no forno 2 (sinterhardening). As setas indicam as regiões oxidadas	86
Figura 5.20 - Imagem de elétrons retro-espalhados da liga CrM com 2% de cobre sinterizado no forno 3 (alto hidrogênio). As setas indicam as regiões oxidadas.	87
Figura 5.21- Corpo de prova com gradiente de função CrM 2% de cobre sinterizado no forno 3 (alto hidrogênio). Região com oxidação no contorno da partícula.	88
Figura 5.22- Análise por EDS da matriz do lado da liga CrM com 2% de cobre dos corpos de prova do forno 2 (a) e forno 3 (b).....	89
Figura 5.23- Imagem de elétrons retro-espalhados da amostra do cp com gradiente de função CrM com 2% de cobre mostrando duas partículas de cobre não difundido (dentro do círculo).	89
Figura 5.24- Análise EDS das regiões com cobre livre dos corpos de prova CrM com 2% de cobre sinterizadas no forno 3 (alto hidrogênio).	90
Figura 5.25- Análise EDS em linha do material com gradiente de função da liga CrM contendo 2% de cobre no forno 2 (sinterhardening).	91
Figura 5.26- Resultados dos ensaios de tração do ferro e das ligas CrL sinterizadas no forno 1 (com endogás).	92
Figura 5.27- Resultados dos ensaios de tração do ferro e das ligas CrM sinterizadas no forno 1 (com endogás).	93
Figura 5.28- Resultados dos ensaios de tração do ferro e das ligas CrL sinterizadas no forno 2 (sinterhardening).	93
Figura 5.29- Resultados dos ensaios de tração do ferro e das ligas CrM sinterizadas no forno 2 (sinterhardening).	94

Figura 5.30- Resultados dos ensaios de tração do ferro e das ligas CrL sinterizadas no forno 3 (com alto hidrogênio).....	94
Figura 5.31- Resultados dos ensaios de tração do ferro e das ligas CrM sinterizadas no forno 3 (com alto hidrogênio).....	95
Figura 5.32- Comparação das resistências a tração dos materiais testados e das atmosferas de sinterização.....	95
Figura 5.33-Resultados comparativos (entre os fornos) da resistência à ruptura transversal.....	96
Figura 5.34- Resultados da resistência à ruptura transversal dos corpos de prova sinterizados no forno 1 (com endogás)	97
Figura 5.35- Resultados da resistência à ruptura transversal dos corpos de prova sinterizados no forno 2 (sinterhardening).	98
Figura 5.36- Resultados da resistência à ruptura transversal dos corpos de prova sinterizados no forno com alto hidrogênio.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1- Composição química dos pós CrL e CrM e dados fornecidos pelo produtor.....	50
Tabela 4.2- Propriedades do ferro comercialmente puro	51
Tabela 4.3- Características da Grafite.....	51
Tabela 4.4- Propriedades do Cobre	52
Tabela 4.5- Propriedades da cera especial.....	53
Tabela 4.6- Composição em massa das ligas para produção dos corpos de prova.	54
Tabela 4.7- Densidade aparente das misturas.....	54
Tabela 4.8- Correspondência entre a numeração dos corpos de prova e suas respectivas ligas.....	56
Tabela 4.9- Condições de sinterização e dados obtidos a partir das curvas de sinterização.	61
Tabela 5.1- Perfil de dureza das amostras sinterizadas no forno 1, de endogás.	70
Tabela 5.2- Perfil de dureza das amostras sinterizadas no forno 2, de <i>sinterhardening</i>	72
Tabela 5.3- Perfil de dureza das amostras sinterizadas no forno 3, com alto hidrogênio.....	73
Tabela 5.4- Densidades hidrostáticas de cada metade dos materiais com gradiente de função.....	77
Tabela 5.5 - Variação dimensional dos corpos de prova.....	79

SUMÁRIO

1.	Introdução e Justificativa	14
2.	Objetivo	16
3.	Revisão Bibliográfica.....	17
3.1	A Metalurgia do Pó	17
3.1.1	Histórico	17
3.1.2	A matéria prima	22
3.1.3	Mistura	26
3.1.4	O processo de fabricação de peças estruturais	27
3.1.5	A microestrutura no sinterizado	41
3.1.6	Vantagens dos materiais para <i>sinterhardening</i> na metalurgia do pó	44
3.1.7	Efeito dos elementos de liga	45
4.	Materiais e Métodos	49
4.1	Materiais	49
4.1	Métodos	54
4.1.1	Compactação.....	55
4.1.2	Sinterização e Revenimento	61
4.1.3	Microestrutura	64
4.1.4	Ensaio de dureza	64
4.1.5	Ensaio de resistência à ruptura transversal (TRS)	66
4.1.6	Ensaio de resistência à tração	68
4.1.7	Ensaio de densidade	69
4.1.8	Variação dimensional.....	69
5.	Resultados e Discussão.....	70
5.1	Dureza	70
5.2	Microestrutura	76
5.3	Ensaio Mecânicos	92
5.3.1	Resistência à tração	92
5.3.2	Resistência à ruptura transversal - RRT	96
6.	Conclusões	99
7.	Referências Bibliográficas.....	100

1. Introdução e Justificativa

A busca por novos materiais, que possibilitem melhores propriedades para determinadas aplicações e que possam associar redução de custo a esta substituição, tem sido constante em todas as áreas da indústria.

Com a preocupação do impacto das atividades fabris no sistema ecológico, os aspectos ambientais se tornaram muito importantes na tomada de decisões.

Hoje, a redução da emissão de poluentes e diminuição do consumo energético tem sido uma busca constante na indústria automotiva e agrícola. Este contexto global tem sido um importante impulsionador para o desenvolvimento da metalurgia do pó, que tem como um dos principais fatores a possibilidade de redução de peso em projetos de conversão de peças produzidas por outros processos como a fundição, o forjamento e a estampagem. A ISO 14000 (ABNT, 2004), padrão internacional para assuntos que envolvam o meio ambiente, tem sido base para diversas avaliações do processo produtivo. Mais especificamente vem a ISO 14040 (ABNT, 2009) (Gestão Ambiental – Avaliação do Ciclo de vida LCA) trazer o conceito “do berço ao túmulo” para compilar os insumos, produtos e impactos ambientais em potencial, de um sistema de produtos, e seu inteiro ciclo de vida. O método LCA traz como resultado o impacto ambiental causado pela produção de um componente. Neste ponto todas as análises comparativas da metalurgia do pó (MP ou PM – *powder metallurgy*) com processos ditos convencionais, dentre eles, fundição, forjamento, usinagem, etc., mostram menor consumo de energia, maior aproveitamento da matéria-prima (95%) e menor impacto ambiental.

Toda esta análise faz com que a MP seja um processo favorável às novas preocupações das empresas e um importante candidato a ser eleito no momento do desenvolvimento de novos produtos.

Vale mencionar que a flexibilidade de formular uma infinidade de composições de materiais com novas propriedades também é um fator de diferenciação do processo de produção da metalurgia do pó perante os processos convencionais.

Hoje, na busca destes materiais com melhores propriedades e que possibilitem redução de custo, disponibilizou-se no mercado a utilização de elementos de liga, como cromo e molibdênio que permitem atingir estes objetivos. Apesar de serem matérias-primas mais caras, a possibilidade de se atingir propriedades mais

elevadas torna o material atrativo. Estes dois elementos de liga aumentam a temperabilidade¹ do produto acabado (Hoganas Handbook, 1997), permitindo que em certas condições específicas de sinterização, o tratamento térmico posterior, que seria necessário, possa ser eliminado, como, por exemplo, a têmpera no caso de engrenagens de furadeira. Sendo assim é importante identificar que condições de sinterização conseguem extrair as melhores propriedades destes materiais como, por exemplo, resistência à ruptura e resistência ao desgaste (devido à maior dureza,) e em qual composição química.

A utilização de componentes chamados bimetálicos ou com gradiente de função em aplicações que não exijam as mesmas propriedades ao longo de sua geometria, ou seja, uma parte pode estar sujeita a um esforço que exija dureza elevada e outra não, pode ser uma alternativa interessante. Este componente pode ser fabricado na metalurgia do pó se forem utilizadas na mesma peça duas misturas (ligas obtidas pela mistura de pós) de composição química diferente. A maior parte do componente pode ser de ferro comercialmente puro, de baixa dureza, tenaz (eventualmente) e de baixo custo, onde não exige resistência ao desgaste, e na região de trabalho, que sofrerá desgaste, uma liga contendo elementos de liga (por exemplo, Cr e Mo) com propriedades que atendam as exigências de desempenho. Tal situação é bastante comum em peças fundidas ou forjadas onde se realiza uma têmpera por indução somente na região de trabalho, mas introduz um processamento adicional com aumento de custo. Se esta solução for possível, esta rota pode ser uma alternativa com redução de custo. Por exemplo, uma peça que utilize matéria prima para *sinterhardening*, se puder ser produzida com 50% de ferro comercialmente puro ao invés de 100% com o material tratável termicamente, terá uma redução de aproximadamente 25% no custo da matéria prima.

Um exemplo de aplicação seria em componentes da transmissão de veículos que além de serem usinados passam por tratamentos térmicos caros como a têmpera por indução, se compararmos com o *sinterhardening*.

¹ Temperabilidade é um termo usado para descrever a profundidade de endurecimento por reação martensítica ou ainda, profundidade da transformação martensítica determinada no ensaio Jominy (KRAUSS, G., 1990).

2. Objetivo

Este trabalho tem por objetivo analisar o efeito de diferentes condições de sinterização nas propriedades mecânicas e na microestrutura de materiais com gradiente de função.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 A Metalurgia do Pó

3.1.1 Histórico

A metalurgia do pó é a técnica metalúrgica que consiste em transformar pós de metais, ligas metálicas e até não metálicos em peças resistentes, sem recorrer, no entanto, à fusão completa do material. Segundo Chiaverini (Chiaverini, 1964) se faz uso apenas de pressão e calor.

A etapa operacional do aquecimento a temperaturas inferiores à temperatura de fusão ou liquidus do material base é denominada sinterização, expressão utilizada algumas vezes para definir a própria técnica.

Considera-se a metalurgia do pó, do ponto de vista industrial, um processo metalúrgico recente, mas é fato que se encontra na antiguidade vestígios de seu emprego ao examinarmos algumas peças de ferro ou metais preciosos (flechas, lanças, etc.), obtidas por um processo semelhante ao “caldeamento”, que é a união de partículas metálicas incandescentes por forjamento (Chiaverini, 1964). O próprio ferro pudlado obtido por processo primitivo pelo tratamento do minério de ferro, e há mais de 6000 anos utilizado na confecção de armas e utensílios diversos, apresenta estrutura muito semelhante à dos blocos de ferro esponja, que é um dos produtos intermediários entre o minério e o pó de ferro. Neste caso o ferro pudlado pode ser dito como um precursor do ferro sinterizado.

Somente no início do século XIX se têm notícias, consideradas oficiais, sobre o uso da mesma técnica. Entretanto, o foco da utilização era outro. Visava-se a produção de materiais compostos por metais de ponto de fusão muito elevados, que não podiam ser processados justamente pelo fato de não se disponibilizar, naquela época, de meios que possibilitassem a obtenção de temperaturas elevadas a ponto de fundir o metal. O interesse era a produção da platina, que possui ponto de fusão de 1769°C (Hansen, 1958). O principal relato de produção de platina a partir do pó esponjoso de platina, obtido por transformação de um cloreto de amônio e platina, foi feito por Wollaston (Wollaston, 1829). O trabalho de Wollaston pode ser considerado como o precursor da metalurgia do pó moderna.

Logo em seguida começaram a utilizar a técnica de metalurgia do pó para produção de amálgamas metálicas, utilizando-se misturas de pós de ouro, prata, mercúrio e estanho.

Contudo, os passos mais importantes do processo de metalurgia do pó se verificaram no início do século XX quando Coolidge desenvolveu uma maneira de transformar o pó de tungstênio em um filamento, resolvendo um problema que existia desde 1879, quando Thomas Edson inventou a lâmpada (os primeiros filamentos eram a base de carbono e por isso eram muito frágeis) (Pease e West, 2002). O problema de utilizar o tungstênio até então era seu elevado ponto de fusão, 3380°C (Hansen, 1958), impossibilitando sua obtenção por métodos metalúrgicos convencionais. Em seguida, muito rapidamente a metalurgia do pó começou a ser utilizada na produção de outros tipos de materiais como, por exemplo, materiais com molibdênio.

É claro que a produção dos filamentos de tungstênio mais dúcteis trouxe a necessidade de ferramental que resistisse (maior durabilidade e resistência ao desgaste) ao processamento desse material como, por exemplo, a trefilação. Em 1922 OSRAM (Pease e West, 2002) desenvolveu ligas contendo cobalto e carboneto de tungstênio que tornavam as matrizes de trefilação muito mais resistentes. Pouco tempo depois estas ligas, conhecidas hoje como “metal duro”, tiveram seu campo de aplicação ampliado ao setor de usinagem onde, com essa composição elementar ou acrescido de outros componentes como carbonetos de titânio, carbonetos de tântalo, etc., desempenharam papel fundamental na economia e rapidez do processo.

Quase simultaneamente desenvolveram-se as misturas para materiais de contatos, para mancais de lubrificação permanente, para escovas coletoras de correntes e outras chegando ao estágio atual da metalurgia do pó onde todos os metais e suas ligas podem ser transformados em peças a partir de seus pós.

A utilização da metalurgia do pó na produção de materiais com elevada temperatura liquidus foi um marco importante no crescimento da tecnologia e, desta forma, foram desenvolvidos processos para fabricação de peças utilizando-se outros metais refratários como tântalo, nióbio, molibdênio além do titânio dentre outros.

Por volta de 1900, esta tecnologia se expandiu no desenvolvimento de filtros metálicos e nas buchas auto lubrificantes já que este processo produtivo tinha como

característica básica a produção de componentes porosos que por sua vez é a característica mais importante nestas aplicações. Lowendahl patenteou em 1913 (White, 1998) as primeiras buchas feitas em cobre, estanho e grafita. Também nesta época surgiram aplicações em escovas de motores elétricos, onde se adicionava cobre em misturas de pós de grafita para melhorar a condutividade elétrica da peça; aplicações em materiais de fricção através da dispersão de silício e silicato em uma matriz metálica para sistema de freios e embreagens e também compósitos à base de carbonetos de tungstênio para produção de metal duro em 1914.

No setor de ferro e suas ligas, a descoberta de ferro carbonila, em 1930, representou o passo mais importante já que a partir daí a atenção dos pesquisadores voltou-se ao estudo da possibilidade de obter-se aços sinterizados utilizando-se como matéria prima aquele tipo de pó de ferro. Paralelamente desenvolveram-se aplicações para o pó de ferro misturado ou não com pós de outros metais como, por exemplo, ímãs permanentes e até mesmo a utilização do ferro em sua forma porosa (HOGANAS AB vol. 2, 1997).

Mas foi por volta de 1934 que cresceu a utilização de pós de ferro na fabricação das chamadas “peças estruturais”, visto que antes disso a metalurgia do pó não apresentava condições para competir com os processos metalúrgicos convencionais. O que contribuiu um pouco para o retardamento do desenvolvimento dos materiais ferrosos foi o fato de muitos pesquisadores investirem em descobertas apenas nos setores onde a única solução era a metalurgia do pó. Os principais mercados consumidores que contribuíram para o crescimento da metalurgia do pó foram o automobilístico e o mecânico, tornando certos componentes, fabricados por esse processo, insubstituíveis, principalmente sob o ponto de vista econômico (HOGANAS AB vol. 2, 1997).

Hoje em dia a metalurgia do pó é muito procurada devido à redução de custo associada ao processo. Um fator importante para essa economia é a possibilidade de se produzir peças em sua forma final, ou seja, acabadas sem a utilização de etapas secundárias como, por exemplo, usinagem ou até mesmo tratamento térmico.

A constante descoberta de novos materiais com novas propriedades associada aos novos recursos produtivos têm aberto o leque de aplicações, mostrando que

ainda existe um vasto caminho a ser percorrido até que as possibilidades deste processo de fabricação se esgotem.

A diferenciação da metalurgia do pó dos processos convencionais de fabricação de peças estruturais é explicada também pela possibilidade de obtenção de propriedades singulares, do material, que são dificilmente obtidas pelas tecnologias da laminação, fundição e outras. Não se pode deixar de lado o fato de ser um processo bastante robusto para produção seriada apresentando elevada capacidade² de processo. Outro fator bastante relevante é a redução de custo proporcionada quando se opta por este processo em detrimento de outros. Por se tratar de uma tecnologia de fabricação *net near shape*, ou seja, já na primeira etapa do processamento, a compactação, a peça possui na maioria dos casos a geometria muito próxima do produto acabado, o que possibilita a eliminação de etapas posteriores de usinagem (Cremonezi, A et al, 2009).

Nos dias atuais a questão ambiental tem sido fator de suma importância na decisão do processo produtivo e desta forma qualquer empresa, em um processo de concorrência, que conseguir oferecer um processo mais limpo terá uma vantagem competitiva. A metalurgia do pó é considerada um processo limpo devido à menor geração de refugo na cadeia produtiva, chegando a valores máximos de 5% e além do melhor aproveitamento da matéria prima demanda menor custo no que tange a reciclagem dos resíduos (HOGANAS AB vol. 2, 1997). A relação entre a metalurgia do pó e alguns processos convencionais sob o aspecto ambiental, do ponto de vista do aproveitamento da matéria prima e do consumo de energia por quilograma de material produzido é apresentada Figura 3.1 em uma compilação feita pela Associação Europeia de Metalurgia do Pó (EPMA).

² À medida que uma máquina trabalha ela e seu ferramental vão se desgastando, A **capabilidade** de seu processo pode degradar a ponto de não suportar a tolerância especificada. Um processo é denominado capaz quando, além de estar sobre controle, atende às especificações do desenho do produto (Junior, A.M.S., 2013).

Figura 3.1- Comparativo da energia consumida na produção de 1kg de material e do índice de refugo da MP (metalurgia do pó) frente a processos concorrentes.

Fonte: Adaptada de European Powder Metallurgy Association, 2011.

Apesar da metalurgia do pó ter diversas vantagens competitivas, o mercado automotivo vem passando por uma série de mudanças o que dificulta o crescimento desta técnica. Há uma crescente pressão da sociedade por alternativas de veículos com menor consumo de combustível e, conseqüentemente, menor emissão de gases poluentes. A redução do tamanho dos motores afeta diretamente a utilização do sinterizado, o principal mercado de componentes produzidos por este processo. Associado a isto os veículos híbridos e elétricos também apresentam uma grande ameaça já que muitos dos sistemas de transmissão e direção que utilizam componentes sinterizados serão substituídos e/ou eliminados nestes novos veículos (Narasimhan e Boreczky, 2001).

Para enfrentar estes desafios, empresários do setor, projetistas e técnicos especialistas têm se juntado e trabalhado fortemente no desenvolvimento de materiais e processos que possam substituir com vantagens as soluções tradicionais. Alguns exemplos de aplicação na indústria automobilística são: anel para freio ABS, anel sincronizador, tampa da polia do alternador, solenoide de motor de partida, capa de mancal do motor, garfos de engate da caixa de câmbio, polia do eixo comando, etc. A Figura 3.2 mostra dois exemplos de aplicação da indústria automobilística.

Figura 3.2- Biela (a) e garfo de engate (b) produzidos por metalurgia do pó.

(a)

(b)

Fonte: <https://impave.com.br/biela-motor> (biela),

[http://www.redeautopecas.com.br/Default.asp?Menu=Ampliada&Act=Pop&ProdutoID=4186999&Nome=\(garfo sincronizador\)](http://www.redeautopecas.com.br/Default.asp?Menu=Ampliada&Act=Pop&ProdutoID=4186999&Nome=(garfo+sincronizador))

3.1.2 A matéria prima

Na produção de componentes ferrosos pelo processo de metalurgia do pó são utilizadas misturas de pó de ferro, como material base, e os elementos de liga mais comuns C, Cu, Ni, Mo e MnS.

Para a produção de pós de ferro são utilizados os processos de fabricação de ferro esponja (Cremonezi, A. et al, 2009) e o processo de atomização (CHIAVERINI, V., 1992).

O ferro esponja é obtido por redução com carbono ou um gás redutor do minério de ferro em uma retorta, posterior moagem e peneiramento. Por este processo o pó resultante é composto por partículas bastante irregular e com elevada superfície específica. Este pó possui elevada resistência mecânica à verde³ e baixa compressibilidade (HOGANAS AB vol.1, 1997). Ela deve ser suficiente para evitar a quebra durante a ejeção da matriz e durante o manuseio.

A compressibilidade é uma propriedade que mede o aumento da densidade em função da força de prensagem ou compactação (CHIAVERINI, V., 1992). Quanto

³ O nome verde é dado para os componentes produzidos por metalurgia do pó, que são prensados e ainda não foram sinterizados.

maior o aumento da densidade final para um mesmo esforço de prensagem para diferentes pós, diz-se que o pó tem melhor compressibilidade. A compressibilidade é medida através do cálculo da densidade a verde atingida para determinada pressão aplicada. A compressibilidade geralmente é avaliada através de um ensaio que apresenta a variação da densidade a verde do compactado sob diferentes pressões de compactação. Esta variação de densidade geralmente é expressa graficamente como mostra a Figura 3.3, onde a liga 2 tem maior compressibilidade que a liga 1. Com isso é possível identificar, para determinada força de compactação, qual pó atinge maior densidade, ou seja, qual tem maior compressibilidade.

Figura 3.3- Variação da densidade à verde com a pressão de compactação (compressibilidade) de duas ligas produzidas por metalurgia do pó.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Utiliza-se uma análise gráfica pois permite visualizar o resultado para uma faixa de pressão e isto é feito devido ao fato de muitas vezes o lubrificante atuar positivamente em determinadas pressões e estas curvas podem se cruzar e até inverter suas posições dependendo do material ensaiado.

Um dos fatores da baixa compressibilidade do pó esponja se deve à porosidade interna das partículas (CHIAVERINI, V., 1992), sendo quase impossível a remoção desta porosidade devido ao fato da ferramenta de compactação não suportar a força de compactação necessária. Outro fator é a geometria irregular da partícula deste tipo pó que durante a compressão tem pouca mobilidade e dificulta sua organização espacial.

Outra propriedade muito importante nos pós é a densidade aparente (Cremonezi, A. et al., 2009). Densidade aparente é o valor da massa de material que é possível colocar em um recipiente com volume específico pelo simples escoamento por gravidade do pó dentro do mesmo. Como as partículas do pó de ferro esponja (nome dado ao pó obtido por redução) são muito irregulares, este volume do recipiente fica mal preenchido e com isto a característica deste pó é possuir baixa densidade aparente.

O dispositivo utilizado para medição desta propriedade é o ilustrado na .

Figura 3.4- Funil Hall - medição de densidade aparente e escoamento.

Fonte: MPIF Standard N°3, 2017.

$$d_{ap} = m_{pó} / V_{rec}$$

d_{ap} : Densidade aparente;

$m_{pó}$: Massa de pó contida no copo de densidade;

V_{rec} : Volume interno do recipiente

De uma maneira geral ainda existem três outras propriedades mais relevantes que podem ser caracterizadas nos pós, que é o escoabilidade, a granulometria e a oxidação. O escoabilidade é o tempo que 50 g do material leva para escoar através do orifício de um funil normatizado (MPIF Standard N° 03).

A granulometria é a classificação de uma amostra com relação ao tamanho das partículas fazendo uso de um conjunto de peneiras vibratórias ou qualquer outro método de classificação granulométrica.

Por fim, o nível de oxidação é medido pelo ensaio de perda ao hidrogênio. Este ensaio consiste em expor o pó em temperatura da ordem de 1050°C, em uma atmosfera rica em hidrogênio e verificar a variação de massa encontrada e assim quantificar o teor de oxigênio do pó (MPIF Standards).

O pó de ferro esponja, apresentado na Figura 3.5, possui porosidade interna nas partículas, morfologia irregular e escoabilidade inferior se comparado com o pó atomizado, pois a mobilidade das partículas é menor.

Figura 3.5- Pós produzidos por processo de redução: morfologia da partícula (a) e seção transversal das partículas (b).

Fonte: Höganäs, 1997a.

O processo de atomização consiste em fundir o ferro ou uma liga e permitir a passagem do material fundido por um orifício de diâmetro controlado, no fundo do cadinho onde está sendo fundido. Após a passagem do filete de material líquido pelo orifício ele é fragmentado por um jato de água ou gás. O material é coletado e em seguida passa por um processo de secagem e redução quando se necessita de um pó com baixo teor de oxigênio. Finalmente ele é peneirado para classificação e utilização da granulometria desejada (CHIAVERINI, V., 1992).

Este tipo de processo de produção de ferro gera partículas mais esféricas e sem porosidade interna como é possível observar na Figura 3.6. Com isso o pó resultante possui maior densidade aparente, melhor escoabilidade e compressibilidade, mas baixa resistência à verde se comparado ao pó de ferro esponja. O nível de oxidação pode piorar se a redução do pó não for completa após a secagem.

Figura 3.6- Pós produzidos por processo de atomização: morfologia da partícula (a) e seção transversal de aglomerados (b).

Fonte: Höganäs, 1997a.

3.1.3 Mistura

Todo pó ou liga a ser compactada deve ter lubrificante sólido adicionado para diminuir o atrito na compactação e facilitar a extração ou ejeção do compactado da matriz. Geralmente estes lubrificantes são compostos orgânicos à base de cera.

Quando não se produz uma peça à base de ferro comercialmente puro existem duas possibilidades de se obter uma composição química específica. Acrescentar os componentes separadamente e misturá-los junto com o lubrificante num misturador ou utilizar um material atomizado a partir de uma liga acrescentando somente os elementos faltantes para atingir a composição desejada.

As misturas devem ser homogeneizadas por volta de 20 minutos. Com tempos inferiores a homogeneização não é completa e com tempos superiores a mistura começa a segregar novamente.

Na Figura 3.7 estão apresentados os equipamentos utilizados no processo de mistura.

Figura 3.7- Equipamento utilizado para misturar pós: esquerda – misturador duplo cone; e direita – misturador em “V”.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Os dois misturadores são considerados muito parecidos do ponto de vista de qualidade da mistura final, limpeza e tempo de mistura mas quando ocorre a rotação do equipamento o misturador em “V” proporciona um amortecimento na queda do pó o que pode em alguns casos evitar uma pequena modificação na geometria das partículas, evitando também que por este motivo a densidade aparente do pó aumente, A modificação geométrica é um pequeno arredondamento superficial nas partículas (Cremonezi, A. et al., 2009).

3.1.4 O processo de fabricação de peças estruturais

Após a definição e preparo da mistura existem 2 etapas básicas do processo produtivo: 1) Compactação do pó na forma mais próxima possível do produto final; 2) Sinterização que é o aquecimento do produto até uma temperatura abaixo do ponto de fusão do constituinte principal da mistura para se obter as propriedades físicas, químicas e metalúrgicas desejadas. Estas etapas são necessárias à produção de todos os produtos sinterizados.

A compactação pode ser feita fazendo-se uso de diversos tipos de prensas. As prensas mais comuns são a hidráulica e a mecânica. Geralmente as prensas mecânicas conseguem prensar o pó em ciclos mais rápidos do que as prensas hidráulicas, mas com menor precisão dimensional no produto acabado. Este pode ser um dos fatores decisivos na escolha do equipamento (Cremonezi, A. et al., 2009).

Para compactar os pós, dependendo do tipo de pó escolhido, há uma ampla faixa de pressão de compactação e sempre que possível deve-se selecionar um pó que possibilite reduzir ao máximo esta pressão e com isso o uso de uma máquina com menor capacidade e conseqüentemente redução de investimento na aquisição do equipamento. (HOGANAS AB vol. 2, 1997).

Para um mesmo pó, à medida que a pressão de compactação aumenta a densidade também aumenta. O cuidado a ser tomado é não atingir o limite de resistência do ferramental e nem da própria máquina. Para minimizar este problema existe um gama de lubrificantes sólidos, adicionados à mistura, que têm a função de diminuir estes esforços, principalmente no momento da extração do pó prensado para fora da ferramenta. O mais importante é combinar estes fatores de maneira de que todas estas variáveis sejam escolhidas obtendo-se a maior produtividade do sistema e o menor custo.

A sinterização é a etapa do processo onde haverá a ligação entre as partículas da mistura através do mecanismo de difusão (Metals Handbook vol. 7, 1994). Este processo pode ser realizado em fase sólida ou com a presença de fase líquida. Enquanto a sinterização convencional ocorre em temperaturas abaixo da temperatura liquidus da mistura e/ou dos componentes da mistura, em alguns casos algum componente da mistura pode ter um ponto de fusão inferior à do processo de maneira que fique líquido durante o aquecimento minimizando a presença de porosidades, por exemplo. De uma maneira geral a temperatura de sinterização é de 65% a 80% da temperatura de fusão do metal base ou da temperatura liquidus da mistura. No caso dos metais onde o elemento base é o ferro (mínimo de 90%), usualmente, a faixa de temperatura é 1000°C à 1300°C e o tempo de sinterização é de 15 a 30 minutos.

A força motriz da sinterização é a diminuição da energia livre superficial do compactado. É possível descrever esta redução energética através de mecanismos de diminuição da área superficial pelo aumento do tamanho médio das partículas e crescimento dos poros maiores à custa dos menores (German, R., 1998).

O processo de ligação das partículas ocorre pelo transporte de matéria associado ao potencial termodinâmico da sinterização. Este transporte se dá por uma série de mecanismos que ocorrem cooperativamente sendo os principais: difusão na superfície, difusão no volume e difusão no contorno de grão.

Ao longo deste processo (German, R., 1998) distingue-se três estágios e que não ocorrem necessariamente de maneira sequencial mas que são relacionados com as alterações que ocorrem na estrutura geométrica e na microestrutura quando a sinterização ocorre em fase sólida:

- 1) Estágio Inicial: soldagem inicial das partículas e crescimento de pescoços com a diminuição da área superficial;
- 2) Estágio intermediário: contração e arredondamento dos poros, fechamento dos canais que interligam os poros e densificação;
- 3) Estágio Final: coalescimento e crescimento dos poros isolados remanescentes.

A Figura 3.8 ilustra estes estágios.

Figura 3.8- Estágios de sinterização.

Fonte: German, R., 1998.

Vale ressaltar que na fase intermediária, inicia-se a etapa de fechamento dos poros intercomunicantes, destacando-se o arredondamento dos poros, o que provoca deformações no compactado fazendo com que este se contraia ou se expanda. Neste estágio torna-se quase impossível se distinguir as partículas originais. À medida que a temperatura aumenta e também o tempo de sinterização, os poros se contraem, e esta contração é acompanhada da diminuição do volume do compactado e aumento das suas propriedades mecânicas; este estágio praticamente determina as propriedades do sinterizado. Neste estágio também se inicia o crescimento dos grãos (German, R., 1998).

Em muitos casos é utilizado mais de um metal em uma mistura. Ao se utilizar metais diferentes, no processo de sinterização, a ligação das partículas dos dois elementos se inicia nas regiões onde ocorre a formação do pescoço. Enquanto a taxa de crescimento do pescoço depende das taxas de difusão nos dois metais puros, também depende da taxa de difusão dos metais nas diferentes fases

intermediárias formadas na região do pescoço. Por outro lado, a evolução da largura do pescoço também controla a taxa de difusão. O resultado desta interação depende da afinidade química dos elementos podendo ser acelerado ou retardado como se pode observar na Figura 3.9. (Hoganas AB vol. 1, 1997).

Figura 3.9- Relação entre o diagrama de fases e a ligação que ocorre na região do pescoço de duas partículas metálicas diferentes durante a sinterização.

Fonte: Hoganas AB, 1997.

Nas misturas mais comuns a base de pós de ferro, as partículas dos elementos de liga que são adicionados à mistura são, via de regra, muito menores do que as do pó de ferro. Enquanto o tamanho médio das partículas de ferro é da ordem de 100 μm , o tamanho das partículas das ligas é, na maioria dos casos, inferior a 20 μm . Em um compactado produzido a partir de uma mistura de pós a base de Fe, a distribuição de elementos de liga pode ser desigual no início do processo de sinterização. Ao longo da sinterização, os átomos dos elementos de liga difundem da superfície para o centro das partículas de ferro. O grau de homogeneização

depende dos respectivos coeficientes de difusão que, por sua vez, dependem do tempo e da temperatura. Elementos intersticiais como o carbono se difundem rapidamente no ferro enquanto que os substitucionais, como Ni, Cu e Mo, se difundem de maneira muito mais lenta (Moffat, W.G. et al., 1972).

As variáveis mais importantes na sinterização são (Höganäs AB, 1997b):

- Temperatura e tempo: a temperatura é a variável mais importante, pois o grau de ligação das partículas aumenta de maneira significativa com pequenos aumentos da temperatura, o efeito é exponencial. O segundo mais importante é o tempo, pois quanto maior o tempo em temperatura, maior será o grau de ligação devido à maior quantidade de átomos difundidos. Do ponto de vista da eficiência do processo, menores tempos de sinterização são preferíveis, porém o uso de temperatura de sinterização mais alta para compensar a redução de tempo de processo se mostra menos econômico em função do maior custo de aquisição e manutenção dos equipamentos;

- Tamanho e geometria das partículas: observa-se que os pós mais finos ou que apresentam partículas de alta porosidade e, portanto, com maior superfície específica sinterizam mais rapidamente. Estes pós, porém, apresentam menor compressibilidade que se fazendo assim que sejam necessárias maiores pressões na compactação para se atingir a mesma densidade do compactado verde;

- Composição química da liga: os constituintes de uma mistura são selecionados de maneira a alcançar determinadas propriedades físicas e garantir características dimensionais necessárias ao produto. No momento em que a mistura de dois ou mais diferentes pós é sinterizada, a difusão destes ocorre simultaneamente ao processo de ligação do aglomerado. Em temperaturas relativamente baixas quando comparadas com as do processo de fundição (1100°C a 1150°C para ligas ferrosas), o processo de difusão é muito lento e a desta forma homogeneização total do material, pelo processo de difusão, pode não ser alcançada;

- Densidade à verde: à medida em que se aumenta a densidade do compactado também aumenta a área total de contato entre as partículas de pó e, portanto, mais eficiente é a sinterização. Além disto, este efeito é aumentado pelos defeitos na estrutura cristalina dos materiais, causados pela deformação plástica, introduzidos durante a compactação;

• Atmosfera do forno: é outra variável de suma importância e sua função básica é reduzir os óxidos presentes no material e protegê-lo contra nova oxidação. Ela também deve evitar a descarbonetação, ou perda de carbono para atmosfera, de ligas com carbono, ou evitar a carbonetação, difusão do carbono da atmosfera para dentro do material, de ligas sem carbono. A atmosfera também interfere na transferência de calor, alterando, portanto, principalmente a taxa de resfriamento do material, além de uniformizar a temperatura nas diferentes regiões no interior do forno (Cremonesi, A. et al., 2009). Alguns exemplos de atmosferas usadas na sinterização de peças de ferro e aço são (Metals Handbook vol. 7, 1994):

- a) Neutra: Nitrogênio (N_2) com pequena adição de hidrogênio (H_2);
- b) Redutora: Hidrogênio (H_2) ou amônia craqueada ($75\%H_2/25\%N_2$);
- c) Redutora: Gás endotérmico ($45,1\sim39,8\%N_2$, $34,6\sim38,7\%H_2$, $19,6\sim20,7\%CO$, $0,4\sim0,6\%CO_2$, traços de CH_4 e H_2O).

Diversas ligas de ferro (Fe-C, Fe-Ni, Fe-Ni-C) são sinterizadas no estado sólido a $1120^\circ C$ em atmosfera protetora, com a mistura de nitrogênio e hidrogênio. Nestas condições, a sinterização resulta em ligação química (metalúrgica) entre as partículas incrementando as propriedades mecânicas do compactado, sem praticamente ocorrer ganho de densidade, sendo a porosidade ou densidade final definida pela etapa de compactação.

Já a sinterização em fase líquida é um processo no qual ocorre formação de uma fase líquida entre as partículas sólidas do material na temperatura de sinterização, que pode promover a densificação do compactado. Para que haja participação deste fenômeno um elemento de liga, usualmente com menor temperatura de fusão do que a do material majoritário, é acrescentado na liga no momento da mistura. A formação da fase líquida pode ocorrer de duas formas. A primeira é a fusão do elemento de liga com menor temperatura liquidus ou pela formação de um líquido eutético obtido pela reação química entre os pós do corpo conformado. Esta pode ser transiente ou permanente e coexiste com as partículas sólidas durante uma determinada etapa do processo de sinterização. Quando o compactado é aquecido à temperatura de sinterização e ocorre a liquefação de um dos componentes, a tendência do líquido é cobrir as partículas do componente sólido, substituindo desta forma a interface sólido-vapor por sólido-líquido e líquido-vapor. Esta mudança depende da chamada molhabilidade do líquido sobre a superfície sólida. Este maior

ou menor grau de molhabilidade depende da tensão superficial da gotícula do líquido (German et al., 2009).

A sinterização em fase líquida pode ser descrita em três estágios. O primeiro estágio, processo de rearranjo de partículas, ocorre a capilaridade atua e faz com que a fase líquida penetre através dos poros e preencha os mesmos. Estas forças capilares também exercem forças de atração entre as partículas, fazendo com que ocorra uma rápida contração do corpo sinterizado, este é conhecido também como rearranjo primário (German et al., 2009).

O empacotamento é então aumentado pelo líquido, através da atração e desintegração dos aglomerados das partículas e este é o chamado rearranjo secundário. O comportamento do compactado neste estágio é o mesmo que o de um sólido viscoso, onde a fração de densificação é fortemente influenciada pela quantidade de líquido, tamanho da partícula e solubilidade do sólido no líquido.

Para obter-se porosidade nula durante o primeiro estágio, estima-se ser necessário um valor aproximado de 35% em volume de fase líquida formados durante o processo de rearranjo. Este processo pode ser inibido por partículas com forma irregular ou até mesmo com porosidade interna alta na partícula ou ainda em compactados com alta densidade verde (German et al., 2009).

O segundo estágio, conhecido como processo de solução-reprecipitação, é fortemente dependente da solubilidade do sólido no líquido, pois a o aumento da densidade obtido é proporcional à taxa de transporte de matéria pelo líquido. Neste estágio ocorre o processo chamado de engrossamento ou *coarsening*. Neste processo, os átomos das superfícies convexas têm maior solubilidade no líquido do que os átomos das superfícies côncavas. Desta forma existe um fluxo de matéria das superfícies convexas para as côncavas, resultando no crescimento ou engrossamento dos grãos maiores à custa da eliminação dos grãos menores. Como neste processo ocorre também mudança na morfologia dos grãos, estes se acomodam melhor, liberando líquido para encher outros poros, densificando assim o corpo sinterizado. Apesar da taxa de densificação ser menor que a que ocorre no processo de rearranjo citado anteriormente, em sistemas com pequeno teor de aditivo para formar fase líquida, a densificação nesta etapa pode ser predominante (German et al., 2009).

No último estágio ocorre o processo de coalescência ou a já citada sinterização no estado sólido. A existência de um corpo formado por uma estrutura rígida de grãos conectados e líquido ocupando o espaço entre eles provoca uma densificação lenta. Apesar de o engrossamento microestrutural continuar através do processo de difusão entre os elementos constituintes do material, essa rigidez do corpo inibe os rearranjos adicionais (German et al., 2009). Esses três estágios estão representados na Figura 3.10.

Figura 3.10- Representação esquemática da taxa de densificação em função do tempo de sinterização ilustrando a ocorrência dos três estágios durante a sinterização em fase líquida.

Fonte: German et al., 2009.

A sinterização não pode ocorrer na presença de oxigênio e por isso, para se evitar as infiltrações de ar nos fornos contínuos, através das aberturas de entrada e de saída, a atmosfera deve ser mantida a uma pressão superior à pressão externa através do controle do fluxo dos gases injetados. A composição pode variar conforme mencionado anteriormente. Alguns parâmetros importantes a serem controlados na atmosfera do forno são: o ponto de orvalho (P.O), conteúdo de hidrogênio, potencial de carbono e de oxigênio, garantindo assim as propriedades desejadas no componente sinterizado.

Os fornos de sinterização mais comuns são os contínuos devido a sua grande capacidade de carga e boa produtividade. Estes possuem uma zona inicial chamada de pré-aquecimento, que tem como função principal, além de aquecer

gradativamente a carga, remover o lubrificante adicionado à mistura e por isso também pode ser chamada de zona de remoção de lubrificante. Se o aquecimento for muito rápido podem aparecer bolhas na superfície do compactado. No caso dos aços a temperatura típica fica por volta de 840°C (CHIAVERINI, V., 1992). O comprimento desta zona é da ordem de 50% a 100% do tamanho da zona quente. Alguns fornos possuem aquecimento elétrico e outros a gás nesta zona. Existe a possibilidade de estas zonas serem mufladas ou não. Os fornos muflados possuem melhor qualidade de sua atmosfera e ainda evitam a condensação do lubrificante nas paredes do forno e nos elementos de aquecimento, o que pode reduzir muito a vida útil do equipamento.

Uma segunda zona é a chamada de câmara quente, onde o produto atinge o patamar de temperatura máxima e a sinterização ocorre. A função básica desta zona é promover a ligação entre as partículas e como dita anteriormente, aumentar a densidade do material. Esta câmara pode ter mufla ou não da mesma forma que a anterior. Quando existe a mufla, esta pode ser metálica ou cerâmica. As metálicas não são comuns quando se trabalha com sinterização de ligas ferrosas devido à sua baixa durabilidade. No caso da mufla cerâmica, devido ao fato desta ser permeável, quando a mistura injetada é explosiva, se faz necessário a injeção de nitrogênio na carcaça (espaço entre a mufla e a parede externa do forno) para evitar o risco de explosões (Cremonezi, A. et al., 2009).

A última zona do forno é a de resfriamento e este pode ocorrer de maneira convencional, ou seja, com resfriamento lento, ou forçado, com resfriamento rápido. O processo de resfriamento forçado é utilizado quando se trabalha com ligas próprias para tratamento térmico, que ocorrerá dentro do forno e não em etapa posterior. Estas ligas contêm elementos que conferem melhor temperabilidade ao material e geralmente são utilizados cromo e molibdênio (Hoganas AB vol. 1, 1997).

A zona de resfriamento também pode ser subdividida para melhor entender seu funcionamento. Esta divisão pode ser feita em três subzonas. A primeira é a zona de restauração onde o material sofre resfriamento extremamente lento para que ocorra o alívio de tensões residuais provenientes do choque térmico da sinterização. É chamada de restauração, pois nela também pode ocorrer a reabsorção do carbono perdido durante a sinterização.

A segunda parte é a zona de resfriamento rápido que pode ou não existir. Nesta zona ocorre uma rápida troca de calor por convecção devido à grande circulação e resfriamento da atmosfera, através de um sistema de ventiladores e camisas de água. Nos processos de *sinterhardening* (tratamento térmico no forno de sinterização) (Cremonesi, A. et al., 2009), este dispositivo é fundamental para obtenção da microestrutura tratada e das propriedades físicas do produto. Também pode ser uma ferramenta para redução do comprimento total do forno à medida que faz com que a peça atinja uma temperatura baixa em um curto espaço.

A terceira e última parte do resfriamento pode ser chamada de resfriamento final, onde, no interior da mufla metálica circundada por água, ocorre a troca de calor até que o compactado atinja uma temperatura abaixo da temperatura de oxidação. A Figura 3.11 ilustra as zonas de resfriamento e uma curva de temperatura característica.

Figura 3.11- Ilustração das zonas de um forno contínuo com sua curva de temperatura característica e curva de resfriamento rápido.

Fonte: site Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, 2017.

Concluídas estas duas etapas obrigatórias do processo é possível que seja necessário algum processamento complementar.

Algumas operações complementares são (CHIAVERINI, V., 1992):

1) Calibragem ou recompressão

Esta etapa de processamento consiste em levar o produto sinterizado até uma prensa equipada com ferramental de geometria similar à do ferramental de compactação. Este compactado será deformado com uma taxa de achatamento que varia de 1,0 a 3,0%, ou seja, terá sua altura reduzida se comparado ao momento anterior ao processamento. Isto é feito para que se obtenha:

a) Ajustes nas dimensões do produto

Durante a sinterização o material pode sofrer variação dimensional de maneira que não mantenha as dimensões dentro da tolerância final do produto. É claro que em casos de tolerâncias muito estreitas algum processo de usinagem posterior pode ser necessário.

b) Aumento da densidade

Como o material calibrado é um material poroso, existe a possibilidade de que o material deformado escoe na direção dos poros existentes e assim ocorrendo redução do volume total da peça o que por sua vez resulta em aumento de densidade. Para materiais muito duros esta deformação deve ser menor para evitar quebra do ferramental.

c) Redução da rugosidade

À medida em ocorre a diminuição dos poros pela deformação, este fechamento da porosidade leva por consequência à melhoria da rugosidade do componente sinterizado. Desta forma rugosidades até $2,0 \mu\text{m Ra}^4$ podem ser atingidas nesta etapa sem necessidade de operação de retífica.

⁴ É a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento no eixo Y dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição considerado.

d) Aumento da dureza

A dureza é uma medida do grau de deformação plástica localizada. Sendo assim com a redução da porosidade após calibragem ocorre um aumento na dureza do material, principalmente em sua superfície. Nas peças com dureza menor é possível utilizar-se maiores taxas de achatamento e desta forma também um ganho mais sensível na dureza final.

e) Conformar raios

As peças sinterizadas costumam apresentar cantos vivos ou raios muito pequenos. A presença de rebarbas também é comum nos pontos de junção do ferramental de compactação devido ao escoamento de material para estas regiões no momento em que ocorre a prensagem. Estes cantos podem ser arredondados durante o processo de calibragem e quando a operação tem somente esta finalidade é chamada de cunhagem.

2) Usinagem

Apesar de um componente sinterizado ser projetado para não necessitar de usinagem, existem alguns casos onde este processamento se faz inevitável. São exemplos: especificações de rugosidade abaixo de $1\text{ }\mu\text{m Ra}$, atingidas apenas com usinagem de precisão; formação de roscas, canais, furos ou rebaixos perpendiculares à direção de compactação; tolerâncias dimensionais muito estreitas para determinadas geometrias.

Um fato que pode ser um problema quando se fala em usinagem de sinterizado é a presença de poros no material. No momento do corte do material pela ferramenta, a porosidade causa vibração e interrupção. Com isto pode haver um desgaste prematuro do ferramental. Existem alguns recursos que diminuem ou minimizam este tipo de problema são:

- Trabalhar com densidade elevada (acima de $7,0\text{ g/cm}^3$);
- Escolher uma liga mais apropriada;
- Fazer uso de elementos de liga que auxiliam na usinagem, como por exemplo o mais utilizado MnS até teores de 0,5%.

3) Tratamento térmico

Os aços sinterizados podem ser tratados da mesma forma como os aços convencionais, mas é claro que, devido à porosidade, a resposta a um mesmo tratamento é diferente e assim ciclos térmicos específicos devem ser definidos.

Via de regra quanto menor a densidade do material mais fácil à penetração do carbono e do nitrogênio nos tratamentos de cementação e carbonitretação e desta forma fica prejudicado o controle de profundidade de camada. A finalidade principal destes dois tratamentos é o aumento da resistência mecânica e dureza superficial do material. O sinterizado fica exposto durante um determinado tempo a uma atmosfera enriquecida de carbono e/ou nitrogênio para que estes elementos penetrem no material (Cremonesi, A. et al., 2009).

A têmpera também é um tratamento bastante utilizado. Os elementos que auxiliam neste tratamento são o Mn, Ni, Cr, Mo e Cu na medida que aumentam a temperabilidade do material. O teor de carbono típico para este tipo de tratamento deve estar entre 0,3% e 0,8%. O princípio da têmpera é aquecer a temperatura da peça até a austenitização, como ilustra a Figura 3.12, e manter nesta temperatura até que ela esteja uniforme em todo o produto. Em seguida se faz um resfriamento brusco de maneira a se obter uma microestrutura martensítica (Krauss, 1990). Caso o resfriamento não seja feito em velocidade suficiente para obtenção desta estrutura, irão se formar fases como bainita (B) ou até mesmo em velocidades mais baixas a perlita (P) como ilustra o diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) da Figura 3.13. Este tratamento torna a estrutura do sinterizado frágil e quebradiça e desta forma deve ser sempre seguido de um tratamento posterior chamado de revenimento. Este é responsável pelo alívio de tensão e diminuição da dureza transformação parcial da martensita (fase metaestável) em ferrita+cementita (fases estáveis) . A têmpera executada diretamente em forno de sinterização é chamada de *sinterhardening*, como mencionado anteriormente.

Figura 3.12- Tratamento térmico dos aços.

Fonte: Hognas AB, 2004.

Figura3.13- Diagrama TTT para uma liga eutetóide.

Fonte: <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=21&top=138>, 2017.

3.1.5 A microestrutura no sinterizado

A Figura 3.14 mostra uma microestrutura típica de um sinterizado (FC0002 – esta nomenclatura indica que possui 0% de cobre, referente aos dois primeiros dígitos da sigla e 0,2% de carbono referente aos dois últimos dígitos – representação em décimos). Sem ataque a figura fica mais fácil de ser compreendida. As regiões brancas são as partículas de pó de ferro que estão parcialmente ligadas após a sinterização. As regiões escuras são os poros, ou seja, as regiões onde não há material nenhum.

Figura 3.14- Exemplo de microestrutura de uma liga FC0002 (0% de Cu e 0,2% de C) sinterizada.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

A Figura 3.15 mostra uma liga ferro-cobre sinterizada em baixa temperatura. A sinterização em temperatura baixa fica caracterizada por três fatores principais, que são o contorno entre as partículas, presença de poros pouco arredondados, indicando que não houve a formação dos pescoços e a presença de partículas de cobre livre. O cobre funde a aproximadamente 1083°C (Metals Handbook vol. 7,

1994) e acima desta temperatura, na presença deste elemento ocorre a chamada sinterização em fase líquida. E neste caso é possível ver que o material permaneceu sólido durante a sinterização. Outra observação importante é que quanto maiores o tempo e a temperatura de sinterização existirá um arredondamento dos poros presentes no material.

Figura 3.15- Microestrutura de sinterização de uma liga FC0200 (2% de cobre e 0% de C) em temperatura baixa (1020°C).

Fonte: Höganäs, 1997a.

A Figura 3.16 mostra uma microestrutura mais complexa. O ataque com nital (mistura de 2% de ácido nítrico com álcool) revelou uma estrutura de perlita (P) e ferrita (F). Ainda é possível observar um filete de cobre, que ficou líquido durante a sinterização, permeando os contornos das partículas de ferro. Como a temperatura de sinterização está mais elevada que no caso anterior, ainda é possível notar o arredondamento dos poros.

Figura 3.16- Microestrutura de uma liga FC0205 sinterizada por 30 minutos a 1120°C.

Fonte: Industrial Heating, Metalografia aplicada a sinterizados, 2003.

Ao se utilizar o *sinterhardening*, o aspecto de uma metalografia de uma estrutura com 97% de martensita é apresentado na Figura 3.17

Figura 3.17- Astaloy CrM com 2% Cu e 0,5% C. Resfriado com 2,5°C/s

Fonte: Engström, U et al., 2007.

3.1.6 Vantagens dos materiais para *sinterhardening* na metalurgia do pó

Os materiais de *sinterhardening* podem ser uma solução para redução de custo quando o material utilizado deve ser tratado termicamente.

Uma das vantagens de se utilizar materiais de *sinterhardening* é a eliminação do tratamento térmico posterior no processo. A eliminação de uma etapa térmica gera uma redução considerável no tempo de fabricação e também no consumo de energia já que não é necessário reaquecer o material para efetuar o tratamento. O resfriamento rápido pode ser feito no momento em que a peça deixa a câmara quente. O comparativo dos processos é representado na figura 3.18.

Figura 3.18- Fluxograma comparativo de processos. Primeiro a metalurgia do pó com *sinterhardening*, em seguida sem *sinterhardening* e por último um fluxograma do processo de fundição.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017

3.1.7 Efeito dos elementos de liga

Alguns dos materiais mais utilizados nas aplicações de transmissão na indústria automobilística devem possuir boa resistência à ruptura e ao desgaste. Nestes casos, elementos como carbono e cobre geralmente estão presentes na composição. No caso dos materiais aqui estudados no *sinterhardening* ainda o cromo e o molibdênio pelo aumento da dureza.

É possível observar na figura 3.19 que o cromo tem menor impacto na dureza do que o molibdênio, mas é um metal mais barato e por isso o CrL e CrM possuem este elemento em maior quantidade que o molibdênio. Existem ligas à base de molibdênio e sem cromo mais são relativamente mais caras que estas estudadas aqui.

Figura 3.19– Efeito dos elementos de liga na dureza do aço.

Fonte: Chiaverini, V. 1997

O carbono também tem efeito positivo no aumento da dureza da martensita e atinge um valor ótimo em torno de 0,8%, como mostra a Figura 3.20.

Figura 3.20– Efeito do carbono de liga na dureza do aço

Fonte: Krauss, 2015.

Na Figura 3.21 é possível verificar o deslocamento da curva TTT para direita e a diminuição da temperatura de início da transformação martensítica quando do aumento do %C.

Figura 3.21– Efeito do percentual de carbono na curva TTT. (a) CrL com 0,3%C e (b) CrL com 0,6%C

Fonte: Engström, U et al., 2002.

Figura 3.22– Efeito do percentual de carbono e velocidade de resfriamento na quantidade das fases M–martensita e B–bainita.

Fonte: Engström, U et al., 2002.

O cobre apesar de não estar entre os elementos mais significativos no aumento da dureza também tem efeito positivo e o mais importante é que aumenta a resistência mecânica até 2%, como mostra a Figura 3.23, quando se compara com ligas sem este elemento já que ocorre sinterização na presença de fase líquida (Cremonezi, A. et al., 2009). Os valores característicos são de 1% e 2%.

Figura 3.23– Efeito do Cu no limite de resistência à tração em vários teores de carbono (C) para o ferro fundido.

Fonte: <http://www.infomet.com.br/site/acos-e-ligas-conteudo-ler.php?codConteudo=148>, 2017.

A resistência à ruptura transversal informada pelo fabricante do material é apresentada na Figura 3.24. Este ensaio é importante, pois pode indicar se existe alguma fragilização no produto pela presença de uma interface existente nos materiais com gradiente de função.

Figura 3.24– Resistência à ruptura transversal em MPa x densidade em g/cm³ com duas taxas de resfriamento em uma liga CrM com 0,5% de C e 2% de Cu.

Fonte: Engström, U et al., 2007.

4. Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Para produção das ligas dos corpos de ferro foram utilizados os seguintes pós:

a) Pó de Ferro pré-ligado

Os pós de ferro pré-ligados foram produzidos por atomização de ligas específicas. Neste estudo foram utilizados três pós distintos contendo 1,5% de cromo e 0,2% de molibdênio (comercialmente chamado de CrL e outro com 3,0% de cromo e 0,5% de molibdênio (comercialmente chamado de CrM) em suas composições nominais. Na tabela 4.1 estão apresentados os dados de granulometria, densidade aparente e composição química reais destes pós. Os teores de oxigênio foram determinados por fusão em gás inerte e detecção por infravermelho. Já o teor de carbono foi determinado por combustão direta e os de cromo e molibdênio por absorção atômica.

Tabela 4.1- Composição química dos pós CrL e CrM e dados fornecidos pelo produtor.

Teores	Fe-0,2%Mo-1,5%Cr (CrL)	Fe-0,5%Mo-3,0%Cr (CrM)	
Oxigênio Total (%)	0,13	0,16	Composição Química
%C	0,002	0,005	
%Cr	1,47	2,98	
%Mo	0,21	0,49	
Densidade Aparente (g/cm ³)	2,83	2,76	Prop. físicas
Escoamento (s/50g)	27	28	
+250 #	0,0%	0,0%	Granulometria
150-250 #	8,2%	6,2%	
106-150 #	29,7%	27,8%	
75-106 #	23,4%	25,4%	
45-75 #	24, 6%	25,7%	
-45 #	14,1%	14,9%	

Os dados do teor de oxigênio mencionados na tabela acima se encontram dentro da normalidade para um pó de ferro ligado, onde são aceitos teores de oxigênio até 0,5%. Esta oxidação superficial é parcialmente removida por redução durante a sinterização por se utiliza uma atmosfera redutora, não comprometendo assim as propriedades do produto acabado.

b) Pó de ferro comercialmente puro atomizado

Para produzir os corpos de prova com ferro sem estar pré-ligado, utilizou-se um pó de ferro atomizado de média densidade e sua especificação segue na tabela abaixo.

Tabela 4.2- Propriedades do ferro comercialmente puro

Oxigênio Total (%)	0,16	Comp. Química
%C	0,0040	
Densidade Aparente	2,91 g/cm³	Prop. Físicas
Escoamento	25,6 s/50g	
+250 #	0,0%	Granulometria (Mesh)
+150-250 #	9,9%	
+106-150 #	17,7%	
+75-106 #	26,0%	
+45-75 #	29,4%	
-45 #	17,0%	

c) Pó de grafite

Com relação ao pó de grafite, suas propriedades seguem conforme dados da tabela a seguir.

Tabela 4.3- Características da Grafite

C _{fixo}	99,94 %	Comp. Química
Cinzas	0,06 %	
Umidade	0,07 %	
Densidade	3,20 g/cm³	Prop. Físicas
10	8,27	Granulom. (Micra)
50	25,26	
90	62,21	

A análise do carbono é feita pelo aquecimento do material em duas etapas. A primeira até a temperatura de 200°C onde é mantido assim por 1 hora para verificar a variação de massa, que corresponde a eliminação da umidade. Em seguida o material é aquecido a 1000°C na presença de CO₂ e realizada sua combustão. As

cinzas restantes deste processo são então quantificadas com relação à massa original da amostra. O teste da densidade aparente foi feito pelo método Scott onde o material escoar por um funil de boca larga e antes de preencher o recipiente onde se controla a massa em um volume padrão, passa por um sistema de aletas que reduzem a velocidade da queda do pó, o que poderia interferir no resultado do processo.

d) Pó de cobre

O pó de cobre utilizado foi um pó atomizado à água e posteriormente reduzido. Suas propriedades estão na tabela a seguir.

Tabela 4.4- Propriedades do Cobre

Densidade Aparente	2,59 g/cm³
Granulometria (Mesh)	
+ 325	8,29%
-325	91,71

A densidade aparente foi obtida conforme norma MPIF 04. A granulometria conforme norma MPIF 05.

e) Lubrificante sólido

O lubrificante sólido, adicionado à mistura para possibilitar compactação dos corpos de prova, foi uma cera especial, que possui melhores propriedades para compactação em densidades mais altas, como a densidade a ser estudada neste trabalho. Sua especificação segue na tabela 4.5.

Tabela 4.5- Propriedades da cera especial

Propriedades Químicas	
Zn	2,1 %
Granulometria (Micra)	
10% abaixo	2
50% abaixo	19
90% abaixo	59

A partir destes pós foram realizadas misturas com algumas diferenças de composição química. Estas misturas foram homogeneizadas em misturador do tipo “V”, mostrado na figura 4.1, com capacidade para 3 kg de material em cada batelada. O tempo de homogeneização da mistura foi de 15 minutos.

Figura 4.1- Misturador do tipo “V”.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

As composições químicas das ligas encontram-se na tabela 4.6. . As densidades aparentes das misturas estão apresentadas na tabela 4.7. A composição química foi obtida pelo balanço de massa dos materiais utilizados. A pesagem dos materiais foi

realizada em balança calibrada. Já a densidade aparente foi obtida por ensaio conforme norma MPIF 04.

Tabela 4.6- Composição em massa das ligas para produção dos corpos de prova.

Ligas	%Cu	%C	%Mo	%Cr	%Fe
1	-	-	-	-	100%
2	1,00	0,80	0,20	1,47	Balanço
3	2,00	0,80	0,19	1,46	Balanço
4	1,00	0,80	0,49	2,95	Balanço
5	2,00	0,80	0,49	2,92	Balanço

Tabela 4.7- Densidade aparente das misturas

Ligas	Densidade aparente (g/cm ³)
1	3,21
2	3,12
3	3,14
4	2,98
5	3,00

4.1 Métodos

Para realização dos ensaios foram compactados corpos de prova em forma de paralelepípedo mostrado na Figura 4.2 e para ensaio de tração no que se chama forma de “gravatinha” mostrada na Figura 4.3.

Figura 4.2- Corpo de prova em forma de paralelepípedo.

Fonte: norma MPIF 41, 2017.

Figura 4.3- Corpo de prova em forma de “gravatinha”.

Fonte: norma MPIF 10, 2017.

4.1.1 Compactação

Foram compactados corpos de prova (cp's) feitos a partir de um só tipo de material e corpos de prova com gradiente de função, ou seja, metade de um material e metade de outro. Os corpos de prova com um único material foram confeccionados com ferro comercialmente puro e com as ligas apresentadas conforme Tabela 4.8. Os corpos de prova com gradiente de função foram feitos com metade do ferro comercialmente puro e a outra metade com cada uma das ligas. Estes também estão referenciados na tabela 4.8. Para cada tipo de amostra foram compactados 50 corpos de prova em forma de paralelepípedo e 50 corpos de prova na forma de “gravatinha”.

Tabela 4.8- Correspondência entre a numeração dos corpos de prova e suas respectivas ligas.

Amostra	Material	Tipo do cp
1	Fe	1 material
2	CrL-1%Cu	1 material
3	CrL – 2%Cu	1 material
4	CrM – 1%Cu	1 material
5	CrM – 2% Cu	1 material
6	Fe / CrL-1%Cu	2 materiais
7	Fe / CrL- 2%Cu	2 materiais
8	Fe / CrM-1%Cu	2 materiais
9	Fe / CrM-2%Cu	2 materiais

A compactação dos corpos de prova de ferro comercialmente puro foi realizada utilizando-se uma sapata convencional onde o pó escoia por gravidade. Para os corpos de prova com gradiente foi feito uso das sapatas especiais como é possível observar nas Figuras 4.4 e 4.5. O ferro comercialmente puro foi colocado de um lado e a liga colocada do outro lado. O separador impedia a contaminação dos pós entre as cavidades. Com auxílio de réguas laterais, como também é possível ver nestas figuras, garantiu-se que a divisória ficasse sempre no meio das cavidades a serem preenchidas. Lentamente as sapatas eram deslocadas para cima da cavidade, deixadas por 2 segundos e novamente recolhidas para trás. Este movimento foi repetido para cada corpo de prova.

Figura 4.4- Matriz e sapata para confecção de corpos de prova em forma de paralelepípedo.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Figura 4.5- Prensa mecânica de 60 toneladas para compactação de corpos de prova em forma de “gravatinha” com detalhe da sapata com divisória.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

A compactação dos corpos de prova em forma de paralelepípedo foi feita em uma prensa hidráulica mostrada na Figura 4.6. A matriz possui um conjunto de molas para garantir a flutuação no momento da compactação evitando assim o adensamento apenas por um dos lados. O detalhe do alinhamento da sapata com a marcação da cavidade é possível ser visto na Figura 4.7.

Figura 4.6- Prensa hidráulica de compactação de corpos de prova em forma de paralelepípedo.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Figura 4.7- Matriz e sapata para confecção de corpos de prova em forma de paralelepípedo na posição de enchimento.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Figura 4.8- Matriz e punção superior para compactação de corpos de prova em forma de paralelepípedo.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Para controle indireto da densidade foi feito acompanhamento de massa e altura dos corpos de prova à medida que eram compactados. Devido ao enchimento ser feito por movimento manual da sapata, corpos de prova que não atingiam a massa ou altura foram descartados.

Em seguida foi feita amostragem e medida a densidade pelo método de Arquimedes, conforme norma MPIF número 42.

Os corpos de prova forma compactados conforme norma MPIF números 41 e 45.

A compactação das “gravatinhas” foi feita em uma prensa mecânica de 60 toneladas, como é possível observar na Figura 4.9, com recurso de flutuação da mesa da matriz para evitar adensamento de um único lado.

Figura 4.9- Prensa mecânica de 60 toneladas para compactação de corpos de prova em forma de “gravatinha”.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Da mesma forma que os corpos de prova em forma de paralelepípedo, para controle indireto da densidade foi feito acompanhamento de massa e altura dos

corpos de prova à medida que eram compactados. Devido ao enchimento ser feito por movimento manual da sapata, corpos de prova que não atingiam a massa ou altura foram descartados.

Em seguida foi feita amostragem e medida a densidade pelo método de Arquimedes, conforme norma MPIF número 42.

Os corpos de prova com este formato seguiram as especificações fornecidas pela norma MPIF número 10.

4.1.2 Sinterização e Revenimento

A sinterização dos corpos de prova foi feita em três condições diferentes conforme a Tabela 4.9.

Tabela 4.9- Condições de sinterização e dados obtidos a partir das curvas de sinterização.

Forno	Atmosfera	Tipo	Isolamento da atmosfera	Tempo de Câmara quente (min)	Temp. (°C)	Ponto de Orvalho (°C)	Taxa de resfriam. (°C/s)
1	*Endogás+N ₂	Contínuo	S/ Mufla	18 min	1118	-2	1,23
2	90%N ₂ / 10%H ₂	Contínuo	Muflado	22,5 min	1120	-18	2,46
3	85%H ₂ / 15%N ₂	Pusher	S/ Mufla	20,3 min	1127	-20	1,89

* O Endogás é obtido pela reação do propano com o oxigênio em um gerador de gás. A composição resultante é uma combinação de CO, H₂, N₂, CO₂, CH₄ e H₂O.

O forno 1, com Endogás, é um forno do tipo contínuo e não possui mufla. Ele tem capacidade de atingir temperaturas de sinterização de até 1120°C com resfriamento convencional através de camisa d'água e atmosfera de endogás e nitrogênio. O forno 2, de *sinterhardening*, é um forno do tipo contínuo, que pode sinterizar até 1120°C com sistema de resfriamento rápido, com mufla cerâmica e atmosfera N₂/H₂. O forno 3, com alto hidrogênio, é um forno com capacidade de sinterizar até 1170°C, sem mufla, com sistema de resfriamento convencional e atmosfera H₂/N₂.

Para verificar a homogeneidade de temperatura dos equipamentos, foram instalados dois termopares de arraste do tipo K, com bitola de 3,26 mm, simultaneamente, um em cada extremidade lateral do forno, cobrindo a seção transversal do forno com esteira de 450 mm de largura. Estes estão representados

nos gráficos de históricos de temperatura nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12. O lado direito do forno em pontilhado e o lado esquerdo em linha cheia.

Figura 4.10- Histórico térmico do forno 1, com Endogás, com 2 termopares.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Figura 4.11- Histórico térmico do forno 2, de *sinterhardening*, com 2 termopares.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Figura 4.12- Histórico térmico do forno 3, com alto hidrogênio, com 2 termopares.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

A temperatura máxima e o tempo de patamar foram diferentes nos três equipamentos e a taxa de resfriamento foi calculada de 800°C à 230°C e em seguida foi feito alívio de tensão dos cp's após a sinterização, em forno contínuo a 180°C por 60 minutos sem atmosfera protetora. As diferenças nas velocidades de resfriamento podem ser melhor observadas na Figura 4.13.

Figura 4.13- Comparativo do resfriamento nos três fornos.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

4.1.3 Microestrutura

Os corpos de prova foram cortados na seção longitudinal para avaliar a distribuição de densidade desde a região inferior até a superior tendo como referência a direção de compactação. Com este corte também foi possível visualizar a faixa de transição entre os materiais nos casos dos corpos de prova com gradiente de função.

A preparação para análise metalográfica foi feita de maneira convencional, ou seja, lixamento dos cp's em lixas #400, #600, #1200 e polimento em pano de alumina de 5 a 1 μm . As imagens sem ataque e com ataque de nital 2% foram realizadas em um microscópio óptico metalográfico, com aumentos de 50x até 500x.

Alguns corpos de prova foram observados em microscópio eletrônico de varredura (MEV) para avaliação da interface, do grau de sinterização e da difusão do cobre e do cromo que não é possível de ser constatada através de microscópio óptico. Para isto foram feitas análises por energia dispersiva (EDS) de algumas regiões.

4.1.4 Ensaios de dureza

Foram realizados ensaios de macrodureza e microdureza em cinco corpos de prova de cada material.

A dureza macroscópica foi medida na escala Rockwell (HRA), apresentado na Figura 4.14, que utiliza uma carga de 60kg e um penetrador de diamante na forma de cone. Para medição da dureza os corpos de prova foram lixados com lixa #400 para remoção de rebarbas que pudessem influenciar nos resultados da medição. A dureza foi medida de uma extremidade tomando-se como referência a interface para ser possível verificar a uniformidade da densidade e criar um perfil de dureza. Da interface para o lado do material ligado foram medidas as durezas nas posições a 1mm, 4mm e 8mm e do lado do ferro as mesmas distâncias e uma medição à 14mm.

No caso da microdureza as medidas foram feitas a partir da interface também mas nas distâncias 0,5mm, 1mm e 2mm do lado da liga e do lado do ferro a 0,5mm e 2mm.

Figura 4.14- Durômetro para dureza HRA.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

A escala macroscópica é importante, mas sofre influência da porosidade no momento da medição e isto é característico do material sinterizado. Para analisar mais detalhadamente a linha de transição, a difusão e a variação de temperabilidade dos materiais com gradiente de função, também se fez necessário a realizaram-se os ensaios de microdureza.

Para as medições da microdureza, os corpos de prova foram cortados longitudinalmente e a superfície exposta, após preparada e atacada foi ensaiada, também se fazendo medições ao longo do corpo de prova. Desta forma foi possível traçar o perfil da microdureza e verificar o comportamento desta propriedade física associada à mudança na microestrutura.

Os dois equipamentos utilizados para medição de dureza estavam calibrados.

4.1.5 Ensaio de resistência à ruptura transversal (TRS)

O ensaio de ruptura transversal foi realizado conforme norma MPIF n° 41, onde os corpos de prova na forma de paralelepípedo foram submetidos a uma força na direção transversal até a ruptura do corpo de prova.

O croqui do dispositivo é representado na Figura 4.15 e a foto do mesmo encontra-se na Figura 4.16.

Figura 4.15- Desenho do dispositivo para ensaio de resistência à ruptura transversal (Fonte: MPIF Standards).

Fonte: MPIF Standards.

Figura 4.16- Dispositivo de resistência à ruptura transversal com corpo de prova a ser ensaiado.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

O ensaio de ruptura transversal foi realizado conforme em um a máquina de ensaio mecânico universal de 10 t calibrada mostrada na Figura 4.17.

Figura 4.17- Máquina de ensaio mecânico universal com o dispositivo para ensaio de resistência à ruptura transversal.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

4.1.6 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados baseados na norma MPIF nº10 em cinco corpos de prova de cada material. Para realização dos ensaios foi utilizado o equipamento mostrado na Figura 4.18.

Figura 4.18- Máquina de ensaio mecânico universal com o dispositivo para ensaio de tração.
Visão geral do equipamento (a) e detalhe da garra de fixação (b).

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

A velocidade utilizada nos ensaios foi de 3 mm/min. Todos os ensaios foram realizados até a ruptura do corpo de prova no formato de gravatinha e o valor da ruptura foi registrado. Foram ensaiados cinco corpos de prova de cada amostra. Os maiores e menores valores foram descartados e foi calculada uma média dos

valores restantes. Foram então calculadas as tensões dividindo-se o valor da força de ruptura pela seção transversal do corpo de prova.

4.1.7 Ensaio de densidade

A densidade dos corpos de prova foi feita com base na norma MPIF n°42, onde se mede a massa do cp em uma balança e em seguida mede-se a massa submersa em água. A obtenção da densidade é feita segundo a equação:

$$d = m_{\text{seca}} / (m_{\text{seca}} - m_{\text{imersa}})$$

Onde:

d: Densidade;

m_{seca} : Massa do corpo de prova fora da água;

m_{imersa} : Massa do corpo de prova imerso em água

Cada densidade foi obtida pela média de cinco ensaios realizados e foi calculado o desvio padrão.

4.1.8 Variação dimensional

Foram medidos os corpos de prova após revenimento e o valor comparado com a dimensão da matriz de corpos de prova para verificar se o material expande ou contrai durante o processo. Foram realizadas cinco medições e encontrada a média e o desvio padrão das medições. O cálculo foi feito segundo a equação:

$$\text{Var dim.} = (L_{\text{rev}} - L_{\text{matriz}}) / L_{\text{matriz}}$$

Onde:

Var. dim.: Variação dimensional do corpo de prova;

L_{rev} : Largura do cp após revenimento;

L_{matriz} : Largura da matriz de corpo de prova

5. Resultados e Discussão

5.1 Dureza

A interface está sempre na posição zero para todas as amostras. As posições 3 e 4 estão a 1 milímetro da interface, enquanto as posições 2 e 5 estão a 4 milímetros da interface, as posições 1 e 6 estão a 8 milímetros da interface e a posição 7 está na extremidade do ferro a 1,5 milímetros da borda. A Figura 5.1 mostra esquematicamente estas posições e traz uma imagem da revelação da interface após ataque com nital.

Figura 5.1- Ilustração que mostra as posições das medições de dureza nos cp's (a) e a foto do corpo de prova com ataque de nital 2% para revelar a interface (b).

(a)

(b)

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

As tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 mostram os valores das durezas encontradas nessas posições enquanto as Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 trazem os valores plotados graficamente.

Tabela 5.1- Perfil de dureza das amostras sinterizadas no forno 1, de endogás.

	Posição (valor médio dureza HRA)						
Amostra	-8 mm	-4 mm	-1 mm	1 mm	4 mm	8 mm	14,5 mm
14 CrL1	50±1	50±1	46±1	34±1	28±1	27±1	27±1
15 CrL2	54±1	53±1	50±1	38±1	28±1	27±1	27±1
16 CrM1	61±1	60±1	58±1	40±1	28±1	28±1	26±1
17 CrM2	65±1	64±1	60±1	43±1	29±1	28±1	27±1

Figura 5.2- Perfil de dureza das amostras sinterizadas no forno 1.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

A dureza maior do lado ligado poderia ser o resultado da formação de carbonetos e/ou da maior quantidade de martensita. Essa dúvida desaparece quando se analisa o gráfico da

Figura 5.3, pois o aumento da velocidade de resfriamento resultaria na formação de uma maior quantidade de martensita, com mesmo teor de C, e não teria efeito sobre a formação de carbonetos. Sendo assim a equiparação dos materiais indicaria a mesma quantidade de martensita em todos eles.

O material CrM é mais rico em cromo (3%) este apresentou maior quantidade de martensita, da mesma forma que relatado por Warzel (WARZEL R., NEILAN A, 2013), como é possível observar pela dureza obtida, mesmo no forno sem o resfriamento forçado. A amostra CrM2 foi favorecida na dureza pelo fato de possuir também maior teor de cobre (2%), que auxilia sua formação (WARZEL R., NEILAN A, 2013). O material que atingiu menor dureza foi a o CrL1 que possui menor teor de cobre (1%) e menor teor de cromo na liga. O perfil de dureza encontrado apresenta o efeito indicado na literatura sobre o efeito do teor de carbono na dureza (Engström, U., 2000).

Tabela 5.2- Perfil de dureza das amostras sinterizadas no forno 2, de *sinterhardening*.

Amostra	Posição (valor médio dureza HRA)						
	-8 mm	-4 mm	-1 mm	1 mm	4 mm	8 mm	14,5 mm
14 CrL1	69±1	65±1	58±1	35±1	21±1	20±1	20±1
15 CrL2	70±1	65±1	58±1	36±1	26±1	24±1	23±1
16 CrM1	70±1	68±1	63±1	35±1	23±1	22±1	21±1
17 CrM2	70±1	70±1	66±1	35±1	23±1	22±1	22±1

Figura 5.3- Perfil de dureza das amostras sinterizadas no forno 2.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Neste forno, onde o resfriamento rápido é mais acentuado, nota-se uma maior homogeneidade nas durezas dos materiais, o que mostra que a taxa de resfriamento foi suficientemente elevada para formar microestruturas semelhantes mesmo com a variação dos elementos de liga, como já mencionado.

A variação de propriedades é pouco perceptível nas medições de macrodureza, mas poderia ser diferenciada na medição da microdureza. Conforme a Figura 3.22, a taxa de resfriamento de quase 2,5°C/s do forno 2 é suficiente para se obter uma estrutura com aproximadamente 100% de martensita (Engström, U et al., 2002.).

Tabela 5.3- Perfil de dureza das amostras sinterizadas no forno 3, com alto hidrogênio.

	Posição (valor médio dureza HRA)						
Amostra	-8 mm	-4 mm	-1 mm	1 mm	4 mm	8 mm	14,5 mm
14 CrL1	55±1	55±1	51±1	23±1	17±1	16±1	16±1
15 CrL2	59±1	59±1	54±1	25±1	17±1	16±1	16±1
16 CrM1	71±1	70±1	61±1	23±1	18±1	18±1	18±1
17 CrM2	72±1	72±1	66±1	29±1	20±1	19±1	19±1

Figura 5.4- Perfil de dureza das amostras sinterizadas no forno 3.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

No forno 3 os materiais apresentaram o mesmo comportamento característico ao longo do comprimento do corpo de prova, mas como o resfriamento não foi tão brusco como no forno 2 novamente foi possível perceber a diferença entre os materiais CrL e CrM, como no forno 1, ocasionando a dispersão de valores do lado esquerdo do gráfico, valores estes encontrados na literatura .

Para todos os materiais é possível notar que a máxima dureza foi atingida no lado do material ligado e a menor dureza do lado do ferro comercialmente puro para todos os materiais. Também é possível verificar a presença de uma zona de transição desde a posição 2 até a posição 5 mostrando que houve uma possível difusão dos elementos de liga o que causou diminuição da dureza do lado da liga e aumento do lado do ferro comercialmente puro.

Os ensaios de microdureza foram feitos perto da interface e revelaram que após aproximadamente 1mm de distância já não é possível verificar influência significativa

do empobrecimento do material ligado pela difusão dos elementos de liga para o lado do ferro. Os gráficos foram gerados de maneira que fosse possível analisar o comportamento dos materiais em um mesmo forno e em seguida o desempenho de uma só liga comparada nos três equipamentos Figura 5.8. O perfil é similar ao da macrodureza e é possível medir a dureza na fase na escala HV0,3. A maior dureza é atingida no forno 2 (sinterhardening) onde a transformação martensítica é mais intensa devido à maior taxa de resfriamento. O material com mais cromo (3%) e 2% de cobre atingiu o maior valor de dureza. As Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 mostram o perfil de dureza dos cp's sinterizados em cada forno.

Figura 5.5- Perfil de microdureza das amostras sinterizadas no forno 2 (com endogás).

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Figura 5.6- Perfil de dureza das amostras sinterizadas no forno 2 (sinterhardening).

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

No caso do *sinterhardening* foi possível verificar a dureza típica da martensita com este teor de carbono e cobre que é de 600 a 800 HV0,3 (Hoganas AB, 2004).

Figura 5.7- Perfil de dureza das amostras sinterizadas no forno 3 (com alto hidrogênio).

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

A Figura 5.8 apresenta a variação de dureza para um mesmo material sinterizado nos três equipamentos.

Figura 5.8- Perfil de dureza da amostras CrL2 nos três equipamentos.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Analisando os resultados é possível notar que a microdureza confirmou os resultados obtidos na macrodureza.

5.2 Microestrutura

Nas microestruturas observadas durante os ensaios metalográficos foi possível verificar algumas características particulares quando foram compactados os corpos de provas com gradiente de função ou bimetálicos. Vale mencionar que o material pré-ligado deve possuir uma menor compressibilidade que o ferro comercialmente puro gerando uma maior porosidade para uma mesma pressão de compactação conforme Chiaverini (CHIAVERINI,V., 1992)

Para comprovar esta diferença de densidade os corpos de provas foram cortados na interface e foi feita a avaliação da densidade hidrostática em cada metade. Os resultados seguem na Tabela 5.1.

Tabela 5.4- Densidades hidrostáticas de cada metade dos materiais com gradiente de função.

	Densidade (g/cm ³) Lado da Liga (+ poros)	Densidade (g/cm ³) Lado do Ferro (-poros)	Densidade (g/cm ³) total
Ferro / CrL 1%	6,96 ± 0,02	7,07 ± 0,02	7,00 ± 0,02
Ferro / CrL 2%	6,90 ± 0,02	7,05 ± 0,02	7,02 ± 0,01
Ferro / CrM 1%	6,88 ± 0,02	7,13 ± 0,02	7,03 ± 0,02
Ferro / CrM 2%	6,85 ± 0,01	7,16 ± 0,02	7,01 ± 0,01

Parte deste efeito pode ser explicado pela granulometria dos pós já que o pó de ferro é mais fino que os ligados como é possível observar na Figura 5.9. Na D₅₀ o ferro possui aproximadamente 10 micras de diferença dos materiais ligados.

Figura 5.9- Comparativo da distribuição granulométrica acumulada dos pós ligados e ferro puro.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Outro fator que explica a diferença de densidade entre o Fe e o material ligado é a diferença de densidade aparente da mistura do ferro com lubrificante, de 3,21 g/cm³, enquanto que as misturas CrL e CrM com lubrificante foram de 3,14 e 3,00 g/cm³, respectivamente. Esta situação resulta em se ter mais material na metade do lado do ferro puro do que do lado do material ligado. Há ainda um terceiro fator que também contribui para maior densidade do ferro que é o fato de que o material ligado contém cobre que se expande na sinterização, como diz Chiaverini

(CHIAVERINI, V., 1992) enquanto o ferro puro contrai (WARZEL R., NEILAN A, 2013) como é possível observar na tabela 5.1. Este comportamento foi também encontrado nos corpos de prova com gradiente de função.

Tabela 5.5 – Variação dimensional dos corpos de prova

	Ferro puro	CrL 1%	CrL 2%	CrM 1%	CrM 2%
VD (%)	- 0,15	+ 0,34	+ 0,81	+ 0,36	+ 0,79

VD: variação dimensional

Na Figura 5.10 é possível visualizar uma clara zona de separação entre os dois materiais determinada pela diferença de densidade e/ou pela diferença de porosidade.

Figura 5.10- Seção transversal de um corpo de prova com gradiente de função CrL com 2% de cobre.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Esta diferença de densidade aparece também após o ataque metalográfico onde é possível perceber que ocorre claramente uma alteração do material pela mudança completa da microestrutura, como mostrado na Figura 5.11.

Figura 5.11- Seção transversal de um corpo de prova com gradiente de função CrL com 2% de cobre e ataque com nital 2%. As setas indicam a interface entre os dois materiais.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

O lado do ferro se apresentou praticamente igual em todas os corpos de prova em todos os fornos ou atmosferas. Na interface sempre foi possível encontrar uma quantidade de perlita formada pelo carbono difundido a partir do lado da liga como mostra a figura 5.11. As medidas de dureza indicaram que a partir de 2 mm aproximadamente, o campo de difusão de carbono termina, ou seja, as durezas voltam aos níveis do Fe comercialmente puro como mostram as Figuras 5.2 a 5.7. Na Figura 5.12 é possível observar com maior aumento na região do lado do ferro a presença de áreas perlíticas formadas pela difusão do carbono proveniente do lado do material ligado.

Figura 5.12- Corpo de prova com gradiente de função CrL com 2% de cobre sinterizado no forno 1, com endogás. Ataque nital 2%.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Nas Figura 5.13 e 5.14 também se observa a presença de perlita na microestrutura do lado do Fe. Mesmo com o resfriamento mais rápido do forno 2 não houve mudança na microestrutura indicando a baixa temperabilidade desta região. Na figura 5.13 pode-se observar uma diminuição da fração volumétrica de perlita a partir da interface.

Figura 5.13- Corpo de prova com gradiente de função CrL com 2% de cobre sinterizado no forno 2, de *sinterhardening*. Ataque nital 2%

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Figura 5.14- Corpo de prova com gradiente de função CrL com 2% de cobre sinterizado no forno 3, com alto hidrogênio. Ataque nital 2%.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Em todos os corpos de prova próximo à interface do lado do ferro observa-se perlita, como é observado na Figura 5.15.

Figura 5.15- Corpo de prova com gradiente de função CrM com 2% de cobre sinterizado no forno 3, com alto hidrogênio. Ataque nital 2%.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Longe da interface, para o lado do ferro puro existe somente ferrita em todos os materiais como mostra a figura 5.16. Do lado do material ligado é possível perceber a presença bainita logo após a interface e a medida que se afasta da interface a quantidade de bainita diminui e aumenta a quantidade de martensita, como mostra a Figura 5.17. Este fato deve ser devido ao aumento do teor de carbono que afasta o nariz da curva TTT.

Figura 5.16- Corpo de prova com gradiente de função CrM com 2% de cobre sinterizado no forno 2, com sinterhardening. Ataque nital 2%.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Figura 5.17- Corpo de prova com gradiente de função CrM com 2% de cobre sinterizado no forno 2 (sinterhardening). Ataque nital 2%. Bainita – fase mais escura e Martensita fase mais clara.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

O cromo é bastante suscetível à oxidação quando comparado ao ferro e por isto o potencial de oxigênio na atmosfera deve estar abaixo do previsto no equilíbrio das reações de oxidação (reação 1 e 2)

A 1393K (1120°C), a pressão parcial de O₂ de equilíbrio é 4,84x10⁻¹³ atm para a reação 1 enquanto que para a reação 2 é de 3,86x10⁻²⁰ atm, em ambos os casos considerando as atividades dos metais e dos óxidos como sendo unitárias. Mesmo considerando a atividade do Cr dissolvido no Fe como sendo 4x10⁻² (calculado pelo Thermo-calc utilizando a base de dados TCFE2) a pressão parcial de O₂ da reação 2

⁵ Dados termodinâmicos obtidos da base de dados SSUB do Thermo-Calc

seria $2,82 \times 10^{-18}$, ainda assim muito inferior à da reação 1. De fato, todas as microestruturas das ligas contendo Cr apresentaram oxidação em algumas superfícies de partícula como mostram as Figuras 5.18 a 5.20.

Figura 5.18 - Imagem de elétrons retro-espalhados da liga CrM com 2% de cobre sinterizado no forno 1 (endogás). As setas indicam as regiões oxidadas.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Figura 5.19 - Imagem de elétrons retro-espalhados da liga CrM com 2% de cobre sinterizado no forno 2 (sinterhardening). As setas indicam as regiões oxidadas.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Figura 5.20 - Imagem de elétrons retro-espalhados da liga CrM com 2% de cobre sinterizado no forno 3 (alto hidrogênio). As setas indicam as regiões oxidadas.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

É possível perceber nas figuras anteriores a maior oxidação das partículas de liga CrM quando se utiliza um forno com uma atmosfera com maior teor de oxigênio (maior ponto de orvalho), caso do forno 1, evidenciado pelos contornos de partícula. Vale mencionar que o mesmo fenômeno ocorreu com as amostras de CrL, corroborando com os dados de Lindqvist (LINDQVIST, B., 2001)

Na Figura 5.21 pode-se observar a análise por EDS de um contorno de partícula oxidado de uma amostra sinterizada no forno 3 (alto hidrogênio). Verifica-se que é um óxido rico em Cr contendo uma quantidade apreciável de Mn, além de teores menores de Fe, Cu e Si.

Figura 5.21- Corpo de prova com gradiente de função CrM 2% de cobre sinterizado no forno 3 (alto hidrogênio). Região com oxidação no contorno da partícula.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Foi também possível perceber que existe uma quantidade de cobre que não dissolveu durante o processo de sinterização já que a análise química por EDS da matriz apresentou um teor de Cu em torno de 1% de cobre no ferro para uma quantidade adicionada de 2%, como pode ser observado na Figura 5.22. Parte do Cu permaneceu livre (não dissolvido) entre as partículas como é possível de verificar pelos pontos claros na Figura 5.23.

Figura 5.22- Análise por EDS da matriz do lado da liga CrM com 2% de cobre dos corpos de prova do forno 2 (a) e forno 3 (b).

Element	Weight %	Atomic %	(a)
	MoL	0.61	0.36	
	CrK	2.79	3.00	
	MnK	0.41	0.42	
	FeK	95.08	95.25	
	CuK	1.11	0.97
Element	Weight %	Atomic %	(b)
	MoL	0.00	0.00	
	CrK	1.92	2.07	
	MnK	0.00	0.00	
	FeK	96.94	96.93	
	CuK	1.14	1.00	

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Figura 5.23- Imagem de elétrons retro-espalhados da amostra do cp com gradiente de função CrM com 2% de cobre mostrando duas partículas de cobre não difundido (dentro do círculo).

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

A análise química por EDS das regiões claras da Figura 5.24 (detalhe da figura 5.23) mostra que ela é essencialmente Cu livre que não foi dissolvido durante a sinterização.

Figura 5.24- Análise EDS das regiões com cobre livre dos corpos de prova CrM com 2% de cobre sinterizadas no forno 3 (alto hidrogênio).

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Na análise EDS em linha também é possível evidenciar o limite da interface pela presença dos elementos de liga como o cromo a partir do término da região de ferro comercialmente puro. A análise de carbono não é precisa neste método, mas sua difusão ficou evidenciada na metalografia. O cobre, como avaliado nas figuras de MEV anteriores, permaneceu parcialmente livre e sua presença na análise de linha fica ligeiramente evidenciada pela oscilação em um patamar ligeiramente mais alto do lado da liga se comparado com o lado do ferro comercialmente puro, até pelo fato de sua concentração ser muito baixa e o cobre livre dificilmente ser cortado pela linha. A Figura 5.25 apresenta este resultado, também encontrado nos outros cp's com gradiente de função. Este comportamento se repetiu em todos os fornos para todos os materiais com gradiente de função.

Figura 5.25- Análise EDS em linha do material com gradiente de função da liga CrM contendo 2% de cobre no forno 2 (sinterhardening).

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

5.3 Ensaios Mecânicos

5.3.1 Resistência à tração

Os ensaios de tração dos corpos de prova contendo CrL no forno com endogás representados na Figura 5.26 mostram que a maior ruptura é encontrada nos corpos de prova do material ligado e apesar do aumento do cobre não ocorre melhoria nas propriedades pois existem muitos contornos de partícula do material à verde mesmo após a sinterização.

Figura 5.26- Resultados dos ensaios de tração do ferro e das ligas CrL sinterizadas no forno 1 (com endogás).

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Na Figura 5.27 o mesmo comportamento ocorre e o teor de cromo 3% (CrM), que é o dobro do CrL, agrava ainda mais o efeito da oxidação da partícula original e prejudica ainda mais a sinterização, diminuindo a resistência à tração, assim como citou Lindqvist (Lindqvist, B., 2001).

Figura 5.27- Resultados dos ensaios de tração do ferro e das ligas CrM sinterizadas no forno 1 (com endogás).

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Fica claro nas figuras 5.26 a 5.31 que as resistências a tração do ferro comercialmente puro e dos materiais com gradiente de função são semelhantes já que a ruptura deve ocorrer sempre do lado do lado mais fraco, no caso o lado do ferro. Os maiores valores estão nos corpos de prova ligados e particularmente o maior é o que possui teor de cobre 2%.

Figura 5.28- Resultados dos ensaios de tração do ferro e das ligas CrL sinterizadas no forno 2 (sinterhardening).

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Figura 5.29- Resultados dos ensaios de tração do ferro e das ligas CrM sinterizadas no forno 2 (sinterhardening).

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Figura 5.30- Resultados dos ensaios de tração do ferro e das ligas CrL sinterizadas no forno 3 (com alto hidrogênio).

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

A Figura 5.35 mostra que a atmosfera do forno com alto hidrogênio (de menor ponto de orvalho) é mais propícia à sinterização de materiais com teor de cromo na faixa de 3% (CrM) já que foram obtidos os maiores níveis de resistência à tração..

Figura 5.31- Resultados dos ensaios de tração do ferro e das ligas CrM sinterizadas no forno 3 (com alto hidrogênio).

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Na Figura 5.35 observa-se a comparação da resistência a tração de cada material em cada um dos fornos evidenciando as diferenças entre materiais e atmosferas de sinterização

Figura 5.32- Comparação das resistências a tração dos materiais testados e das atmosferas de sinterização

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

5.3.2 Resistência à ruptura transversal - RRT

Os resultados dos ensaios de ruptura transversal estão apresentados na figura 5.33.

Conforme apresentado na Figura 3.24, alguns trabalhos mostraram valores de ruptura da ordem de 900MPa para materiais CrM com densidade de 7,0 g/cm³ (Engström, U et al., 2007). No trabalho em questão os corpos de prova foram sinterizadas em atmosfera com ponto de orvalho de -40°C enquanto no presente trabalho foram utilizados pontos de orvalho entre -2 e -20°C, portanto muito mais oxidantes. Esta condição parece que só influenciou os resultados das amostras sinterizadas na atmosfera com endogás, com um ponto de orvalho de -2°C. Assim como as observações de Lindqvist (Lindqvist, B., 2001) Isto significa que não é necessária uma atmosfera com um ponto de orvalho muito baixo e, portanto, mais cara.

É possível perceber, pelos resultados apresentados na Figura 5.33, que em todos os casos o aumento do teor de cobre para as amostras com o mesmo teor de cromo proporcionaram um aumento da RRT. Além disso, que os maiores valores foram obtidos nos corpos de prova sinterizados no forno com alto hidrogênio, com baixo ponto de orvalho (-20°C), repetindo o comportamento apresentado nos ensaios de resistência a tração.

Figura 5.33-Resultados comparativos (entre os fornos) da resistência à ruptura transversal.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

A Figura 5.34 mostra que o melhor resultado no forno 1 (com endogás – PO = - 2°C) foi o obtido com o (CrL).

Figura 5.34- Resultados da resistência à ruptura transversal dos corpos de prova sinterizados no forno 1 (com endogás)

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Para as atmosferas com menor ponto de orvalho fica claro que o cromo aumenta a resistência do material, mas as propriedades dos materiais bimetálicos continuam sendo definidas pelo material menos resistente, no caso o Fe. Isto é possível de ser observado na Figura 5.35.

Figura 5.35- Resultados da resistência à ruptura transversal dos corpos de prova sinterizados no forno 2 (sinterhardening).

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

Na Figura 5.36, é possível verificar que no forno com alto hidrogênio se atinge os maiores valores para RRT. Teores de cobre maiores também apresentaram aumento da RRT.

Figura 5.36- Resultados da resistência à ruptura transversal dos corpos de prova sinterizados no forno com alto hidrogênio.

Fonte: Iasi, Marcelo M., 2017.

6. Conclusões

Como conclusão geral pode-se dizer que é possível utilizar o conceito de materiais com gradiente de função para redução do custo de um produto. Deve-se deslocar a interface entre os dois materiais da menor seção transversal e prever que a resistência mecânica do material menos nobre seja suficiente para aguentar os esforços sofridos naquela região já que em todos os testes a ruptura fica determinada pelo ferro comercialmente puro.

Uma opção é substituir o ferro comercialmente puro por uma liga ferro-carbono ou outros elementos como cobre para melhorar suas propriedades e ainda continuar abaixo do custo do material ligado.

Também é possível utilizar o cromo como alternativa de materiais com molibdênio, mas uma atenção especial deve ser dada à atmosfera e ao equipamento para evitar prejuízo à sinterização. Os materiais com mais elementos de liga são mais afetados pela qualidade da atmosfera. Outro fato constatado é que um ponto de orvalho de -20°C já foi o suficiente para sinterizar o material com cromo sem afetar as propriedades mecânicas.

7. Referências Bibliográficas

Associação Brasileira de Normas Técnicas. Sistemas de Gestão Ambiental. Norma ISO14000. ABNT, São Paulo, 2004.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. Gestão Ambiental: Avaliação do Ciclo de Vida. Norma ISO14040. ABNT, São Paulo, 2009.

ASM Metal Handbook. Properties and Selection: Irons, Steels and High-Performance Alloys. Materials Park OH: ASM International, 1990. Vol. 1

ASM Metal Handbook. Alloy Phase Diagrams. Materials Park, OHIO: ASM International, 1999. . Vol. 3. p. 3.27.

CHANGNON, F., GAGNÉ, M., Effect of Tempering Temperature on Mechanical Properties and Microstructure of Sinter Hardened Materials: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials. Princeton: MPIF, 1999. Part 7, pp 205-216.

CHIAVERINI, V. Contribuição para o estudo das propriedades do ferro sinterizado e suas ligas. Tese para livre docência. São Paulo. 1964.

CHIAVERINI, V. Metalurgia do Pó – Técnicas e Produtos, 3ª edição, São Paulo: editora ABM, 1992.

CHIAVERINI, V. Aços e ferro fundido, 7a Ed. São Paulo: editora ABM 2012.

CREMONEZI, A. et al (Ed.). A metalurgia do pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental. São Paulo: Metallum Eventos Técnicos, 2009.

DAUTZENBERG, N., HEWING, J. Reaction Kinetics during Sintering of Mixed Alloyed Steels of Iron and Graphite Powders. Powder Metallurgy International, 1977. Vol. 9. no.1. pp.16-19.

ENGSTRÖM, U. Evaluation of sinter hardening of different PM materials. New York: presented in PM2TEC, 2000.

ENGSTRÖM, U., MCLELLAND J., MAROLI B., Evaluation Effect of sinterhardening on the properties of high temperature sintered PM steels. Orlando: presented in PM2TEC, 2002.

ENGSTRÖM, U. Copper in P/M steels. Princeton: International Journey of Powder Metallurgy, 2003, vol. 39, no. 4, pp.51-60.

GERMAN, R. M. Powder Metallurgy of Iron and Steel. Canada: Wiley Inter-Science, 1998.

GERMAN, R; SURI, P.; PARK, S. J. Review: liquid phase sintering. Randstad: Elsevier, Journal of Materials Science, 2009. v.44, p.1-39.

GERMAN, R.M. Powder metallurgy science. 2. ed. Pennsylvania: Metal Powder Industries Federation, 1994.

GERMAN, R. M. Liquid Phase sintering New York: Plenum Press, 1985.

HANSEN, M., Constitution of Binary Alloys, 2a ed., Nova Yorque: McGraw Hill Book Company Inc. 1958.

HOGANAS AB Handbook for Sintered Components: Material and Powder Properties. Vol 1. 1997.

HOGANAS AB Handbook for Sintered Components: Production of Sintered Components. Vol. 2. 1997.

HOGANAS AB Handbook for Sintered Components: Design and Mechanical Properties. Vol. 3. 2004.

JUNIOR, A.M.S., Qualidade Total, 1ª ed., Paraná: Editora Juruá, Brasil, 2013.

KRAUSS, G.. Steels: Heat Treatment and Processing Principles. Materials Park, OHIO: ASM International, 1990. p. 205-261.

KRAUSS, G.. Steels: Processing, Structure and Performance, 2a edição Materials Park, OHIO: ASM International, 2015.

Lindqvist, B. :Chromium Alloyed PM Steels – A New Powder Generation, Proceedings EURO PM 2001, Vol 1, 2001, pp.13 – 21.

Materials Standards for PM Structural Parts, Metal Powder Industries Federation (MPIF)., Princeton, New Jersey, EUA.

Metals Handbook, Vol. 7. USA: ASM, 1994.

MOFFAT, W.G.; PEARSALL, G.W.; WULFF, J., Materials Science. Volume I: Structure, Ed. John Wiley, 1972.

NARASIMHAN, K.S.; BORECZKY, E. Electric and hybrid vehicles – threat or opportunity for the powder metallurgy industry? In: PowderMet Conference, San Francisco, May 18-21, 2011. Resumo. Disponível para visualização em: <<http://www.ipmd.net/articles/001315.html>>. Acesso em: 6 de maio de 2016.

PEASE, L. F., WEST, W. G. Fundamentals of Powder Metallurgy. New Jersey: Metal Powder Industries Federation (MPIF), 2002.

ST-LAURENT, S., LEMIEUX P., PELLETIER, S., Factors affecting the Dimensional Change of Sinter Hardening Powder Grades. Chicago: Presented at PM2TEC Conference, 2004.

Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1999.

SMITH, W.F. Smith. Structure and Properties of Engineering Alloys. New York: McGraw-Hill Book Company. 1981, p. 62.

URTSEV, V.N., MIRZAEV, D.A., YAKOVLEVA, I. L. e VINOGRADOVA, N. I., Transformation of austenite in Fe-Cu alloys. III: Copper precipitation during cooling and holding of steels alloyed with copper. Moscow: Physics of Metals and Metallography, 2008, vol 105, no. 5. p. 477-483.

WARZEL R.T., NEILAN A., Effect of composition and processing on the precision of sinterhardening powder metal (PM) steels, Hollsopple, Pensilvânia, North American Hoganas Inc., apresentado em PowderMet 2013.

WHITE, D.G. History of powder metallurgy. In: ASM handbook: powder metal technologies and application. Materials Park: ASM International, 1998, v.7, p. 3-8.

WOLLASTON, W. H. A method of rendering platina malleable. Granville: Phil. Trans. Roy. Society, 1829. p. 7. 27. A.B.