



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

CHRISTIAN PHILIFE RODRIGUES OLIVEIRA

**EFEITOS DA VARIAÇÃO DOS TEORES DE NÍQUEL E MOLIBDÊNIO EM LIGAS
DE FE-NI-MO OBTIDAS POR METALURGIA DO PÓ**

FORTALEZA

2016

CHRISTIAN PHILIFE RODRIGUES OLIVEIRA

EFEITOS DA VARIAÇÃO DOS TEORES DE NÍQUEL E MOLIBDÊNIO EM LIGAS
DE FE-NI-MO OBTIDAS POR METALURGIA DO PÓ

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- O45e Oliveira, Christian Philipe Rodrigues.
Efeitos da variação dos teores de níquel e molibdênio em ligas de FE-NI-MO obtidas or metalurgia do pó. / Christian Philipe Rodrigues Oliveira. – 2016.
70 f. : il., color.
- Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2015.
Orientação: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.
1. Ligas de ferro-níquel. 2. Ligas. 3. Metalurgia. I. Título.

CDD 620.11

CHRISTIAN PHILIFE RODRIGUES OLIVEIRA

EFEITOS DA VARIAÇÃO DOS TEORES DE NÍQUEL E MOLIBDÊNIO EM LIGAS
DE FE-NI-MO OBTIDAS POR METALURGIA DO PÓ

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em: ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

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

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Cândido Jorge de Sousa Lobo

Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Everardo e Georgete.

A minha avó, Rita Rodrigues.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me manter com saúde, tanto física quanto mental, e conduzir-me em seus caminhos.

A meus pais, Georgete e Everardo, pelos ensinamentos e dedicação na educação dos filhos, legítimos e de coração, pelo amor e pela paciência durante toda a vida.

A memória de minha avó materna, Rita Rodrigues, por todo o amor e conselhos, enquanto em vida, sobre como o estudo e a luta pelos sonhos vale a pena.

Aos meus avós paternos, Ivanir Lima e Delmiro Teixeira, e ao meu avô paterno, Manoel Gerson, pelo amor, carinho e disciplinas aplicadas durante a vida.

Aos meus Tios João Emanuel e Delmiro Filho, pelo incentivo ao hábito da leitura e estudo desde cedo e lições de empreendedorismo.

Ao professor, orientador e amigo Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva, pela paciência, tempo e credibilidade dispendidos a mim e a todos os colegas do curso de Engenharia metalúrgica da Universidade Federal do Ceará.

Ao coordenador do laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos e professor querido, Prof. Dr. Igor Vasconcelos, pela disponibilização do seu laboratório e aos seus alunos do programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência dos materiais, Iran, Thiago e Cleiton por toda ajuda prestada para a conclusão deste trabalho.

Ao coordenador do Lacam (Laboratório de Caracterização de Materiais da UFC) prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, por disponibilizar toda a infraestrutura do laboratório para as análises e ensaios do presente trabalho.

Ao prof. Dr. Cândido Jorge de Sousa Lobo, pela sua tese de doutorado que me deu a base para o início e desenvolvimento deste trabalho.

Aos prof. Drs. Ricardo Emilio e Flavinho, pela amizade e pela total disponibilidade e ajuda sempre que precisei.

Aos colegas e bolsistas do Lacam, Mirela Castro, Hana Livia, Caio David, Zarkky Mendes e Whescley de Abreu, pela ajuda na caracterização dos corpos de provas e pelas incontáveis horas de amizade e risos juntos.

Ao colega de Curso e Laboratório, Giovani Gonçalves, por toda a ajuda na escolha do tema deste trabalho e durante todo o seu desenvolvimento.

Aos colegas Émerson Miná e Thiago César, pela ajuda na caracterização com o Microscópio Eletrônico de Varredura.

As minhas irmãs, Gabriela Oliveira e Leidiane Alves, pelo apoio nas horas sem dormir, paciência e dedicação.

Aos amigos e irmãos do coração, Fernando Emerson, Diogo Victor e Diogo Moreira que, mesmo distantes, sempre foram fontes de inspiração para mim.

Aos amigos, Aline Viana, Camila Cavalcante, David Queiroz, Gustavo Castello, Janaína Rodrigues e Roberto Pontes, por estarem sempre presentes nas horas difíceis, nas horas de risos e nas mais variadas aventuras em que nos metemos.

Em memória ao meu eterno e amado amigo, Marcélio Oliveira, por ter sido uma pessoa valente, alegre, fiel na amizade e verdadeiro nas palavras e por toda alegria e aprendizado que vivemos juntos.

Meus sinceros agradecimentos a todos!

"Agora eu vejo que as circunstancias de nascimento de alguém são irrelevantes. É o que você faz com o presente da vida que determina quem você é." (Mewtwo)

RESUMO

A demanda de produtos feitos de ferro, contendo níquel e molibdênio, expandiram enormemente as aplicações de produtos obtidos via metalurgia do pó, incluindo a fabricação de peças que suportam altas cargas em automóveis. O diagrama de equilíbrio de ligas Fe-Ni e Fe-Ni-Mo apresentam a presença de fases α , γ' e FeNi_3 e Fe_2Mo , porém as transformações de fases necessitam de uma satisfatória homogeneização química, obtidas por processos convencionais de fabricação de ligas por elevação dos componentes ao estado líquido. Já a sinterização por fase sólida facilita a formação de regiões com elevadas concentração de elementos, uma vez que as partículas se unem sem mudança de estado, o que implica em regiões cuja composição química pode diferir bastante da composição global. Deste modo, este trabalho pretende contribuir com um estudo direcionado a identificação de fases em ligas Fe-Ni e Fe-Ni-Mo sinterizadas a temperatura de 1076°C e processadas por moagem de alta energia, de forma a avaliar: A microestrutura formada pela sinterização dessas ligas, identificar as características metalúrgicas que contribuam para a elevação da dureza nesses materiais, Microdureza, os efeitos da variação do teor de níquel e molibdênio nessas ligas. O presente estudo apresentará a determinação dos diagramas de equilíbrio através de software computacional, análises de microscopia ótica e de varredura (MEV e EDS), além de valores obtidos através de ensaios mecânicos de microdureza Vickers. Os resultados mostraram a presença de fases estáveis como α , FeNi_3 e Fe_2Mo , previstas no diagrama de equilíbrio, e de fases metaestáveis γ' . As análises também mostraram o aumento do teor de molibdênio nos precipitados quando do aumento global desse elemento na liga, resultando no aumento da dureza.

Palavras-Chave: Ferro-Níquel, Ferro-Níquel-Molibdênio, Fe-Ni, Fe-Ni-Mo, Metalurgia do Pó.

ABSTRACT

The demand for products made of iron, containing nickel and molybdenum, greatly expanded de product applications obtained via powder metallurgy, including the manufacture os parts that support high loads in autos. The equilibrium diagram of the Fe-Ni and Fe-Ni-Mo alloys show te presence of α -phase, γ 'and FeNi₃ and Fe₂Mo, but the phase transformations require a satisfactory chemical homogenization obtained by conventional manufacturing molding processes elevation of the components to a liquid state. Already solid phase sintering facilitates the formation of regions with concentration of elements, since the particles stay together without a state change, which implies regions whose chemical composition may differ significantly from the overall composition. Thus, this work aims to contribute to a study aimed at identifying phases in Fe-Ni alloy and Fe-Ni-Mo sintered at temperatures of 1076 ° C and processed by mechanical alloying, to assess: The microstructure formed by sintering of these alloys, identify the metallurgical characteristics that contribute to the increase of hardness in these materials, Microhardness, the effects of varying the concentration of nickel and molybdenum in these alloys. This study presents the determination of the equilibrium diagrams using computer software analysis and optical microscopy (SEM and EDS), and values obtained by mechanical tests Vickers microhardness. The results showed the presence of stable phases as α , FeNi₃ and Fe₂Mo, provided the equilibrium diagram, and metastable phases γ '. The analysis also showed the increased molybdenum content of precipitates when the overall increase of that element in the alloy, resulting in increased hardness.

Keywords: Iron-Nickel, Iron-Nickel-Molybdenum, Fe-Ni, Fe-Ni-Mo, Powder Metallurgy

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Ilustração das diversas formas de partículas.....	24
Figura 02 – Zonas do forno de sinterização continua.....	30
Figura 03 – Diagrama de Equilíbrio do sistema Ferro-Níquel.....	31
Figura 04 – Moinho Planetário para moagem de alta energia.....	36
Figura 05 – Molde cilíndrico para compactação de corpos de prova.....	37
Figura 06 – Máquina de Ensaio Universal EMIC.....	37
Figura 07 – a) Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Ni-Mo; b) Recorte do Diagrama ternário do sistema Fe-Ni-Mo na região composta pelas fases Austenita, Ferrita, e Fase Laves (Rica em Fe e Mo).....	39
Figura 08 – Panela para moinho, tampa e esferas de aço inoxidáveis para moagem de alta energia.....	40
Figura 09 – Fluxograma síntese da metodologia empregada no trabalho.....	42
Figura 10 – Diagrama de equilíbrio obtido por THERMOCALC da liga Fe-Ni.....	43
Figura 11 – Micrografia ótica da liga Fe-Ni sinterizada, sem ataque, com ampliação de 100x.....	44
Figura 12 – Perfil de composição de EDS linear para a liga A1 (Line Scan).....	45
Figura 13 – Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) da liga A1 sinterizada com EDS de área. a) Zona de concentração do Ferro. a) Zona de concentração do Níquel.....	46
Figura 14 – Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) da liga Fe-Ni sinterizada, sem ataque, com ampliação de 500x, indicando as áreas pontualmente analisadas.....	47
Figura 15 – Micrografias óticas das ligas Fe-Ni-Mo sinterizadas, sem ataque, com ampliações de 500x. a) Liga B1; b) Liga C1; d) Liga D1; e) Liga E1.....	49
Figura 16 – Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) da liga E1 sinterizada com EDS de área. a) Zona de concentração do Ferro. b) Zona de	

concentração do Níquel. c) Zona de concentração de Molibdênio. d) Micrografia MEV da região do mapa de composição.....	50
Figura 17 – Perfil de composição de EDS linear para a liga B1 (Line Scan).....	52
Figura 18 – Micrografia obtida por MEV com as regiões pontualmente analisadas..	53
Figura 19 – Espectro de EDS pontual da liga B1. A) Zona 01. B) Zona 02. C) Zona 03.....	54
Figura 20 – Perfil de composição de EDS linear para a liga C1 (Line Scan).....	56
Figura 21 – Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) da liga C1 sinterizada, sem ataque, com ampliação de 500x, indicando as áreas pontualmente analisadas.....	56
Figura 22 – Perfil de composição de EDS linear para a liga D1 (Line Scan).....	57
Figura 23 – Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) da liga D1 sinterizada, sem ataque, com ampliação de 500x, indicando as áreas pontualmente analisadas.....	58
Figura 24 – Perfil de composição de EDS linear para a liga E1 (Line Scan).....	59
Figura 25 – Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) da liga E1 sinterizada, sem ataque, com ampliação de 500x, indicando as áreas pontualmente analisadas.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Designação dos corpos de prova segundo sua composição química...	40
Tabela 02 – Síntese dos resultados de composição pontual obtidos por EDS para a liga A1.....	47
Tabela 03 – Síntese da média e desvio padrão dos valores de dureza da liga A1...	48
Tabela 04 – Síntese da quantificação elementar em cada zona analisada por EDS na liga B1.....	55
Tabela 05 – Síntese da quantificação elementar em cada zona analisada por EDS na liga C1.....	57
Tabela 06 – Síntese da quantificação elementar em cada zona analisada por EDS na liga D1.....	59
Tabela 07 – Síntese da quantificação elementar em cada zona analisada por EDS na liga E1.....	61
Tabela 08 – Síntese das médias e desvios padrões dos valores de dureza das ligas FeNiMo.....	62

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 01 – Curva da média e tendência da microdureza (HV) da liga A1.....	48
Gráfico 02 – Curva da média e tendência das microdurezas (HV) das ligas FeNiMo.....	61

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivos Gerais	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Metalurgia do pó	19
3.1.1 <i>Definição e aplicações da metalurgia do pó</i>	20
3.1.2 <i>Os pós metálicos</i>	22
3.1.3 <i>Misturas</i>	25
3.1.4 <i>Compactação</i>	26
3.1.5 <i>Sinterização</i>	28
3.2 Ligas de Ferro-Níquel.....	30
3.3 O Molibdênio na liga Ferro-Níquel sinterizada.....	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1 Materiais Utilizados	35
4.2 Ferramentas e Equipamentos Utilizados.....	35
4.2.1 <i>Equipamentos para mistura e moagem de alta energia</i>	36
4.2.2 <i>Equipamentos para compactação dos pós</i>	36
4.2.3 <i>Equipamentos para sinterização</i>	38
4.2.4 <i>Equipamentos para levantamento das propriedades mecânicas</i>	38
4.2.5 <i>Equipamentos para ensaios metalográficos</i>	38
4.2.6 <i>Equipamentos para caracterização dos pós e corpos de prova</i>	38
4.3 Metodologia	38
4.3.1 <i>Estudo termodinâmico dos sistemas Fe-Ni e Fe-Ni-Mo</i>	38
4.3.2 <i>Processo de mistura e moagem de alta energia</i>	39
4.3.3 <i>Processo de compactação dos corpos de prova</i>	40
4.3.4 <i>Processo de sinterização dos corpos de prova compactados</i>	40
4.3.5 <i>Processo de caracterização das propriedades mecânicas dos corpos de prova sinterizados</i>	41
4.3.6 <i>Processo de preparação dos corpos de prova sinterizados e caracterização microestrutural para identificação de fases</i>	41
5 RESULTADOS	43

5.1 Diagrama de equilíbrio	43
5.2 Análise microestrutural da liga Fe-Ni (A1)	44
5.3 Análise da dureza da liga Fe-Ni (A1)	48
5.4 Análise microestrutural das ligas Fe-Ni-Mo	49
5.4.1 Análise microestrutural da liga Fe-Ni-Mo (B1)	51
5.4.2 Análise microestrutural da liga Fe-Ni-Mo (C1)	55
5.4.3 Análise microestrutural das ligas Fe-Ni-Mo (D1)	57
5.4.4 Análise microestrutural das ligas Fe-Ni-Mo (E1)	59
5.5 Análise de dureza das ligas Fe-Ni-Mo (B1, C1, D1 e E1).....	61
6 CONCLUSÃO.....	63
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

A metalurgia do pó é um processo para obtenção de peças e componentes totalmente consolidado e maduro. Conseguiu, em pouco tempo, sair do patamar de técnica experimental para alcançar posição de destaque entre os processos metalúrgicos convencionais. Sua crescente utilização se dá por vários motivos, entre eles a alta produtividade, a economia de material, excelente controle dimensional e baixo impacto ambiental (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009). Para alguns componentes, a metalurgia do pó é a única técnica possível de fabricação devido às formas complexas. A técnica também permite a produção em grande escala de peças exatamente iguais ou de dimensões muito próximas das formas definitivas.

No cenário mundial, esta técnica é bastante difundida nos ramos naval, eletro-eletrônico, mecânico, automotivo e seus fornecedores, que, cada dia mais, substituem componentes feitos de maneira tradicional por peças oriundas da metalurgia do pó. A técnica consiste no aquecimento, em temperatura controlada inferior a de fusão do componente principal da liga, de uma massa de pó compactada submetida a uma certa pressão. A este aquecimento dá-se o nome de sinterização, e ela compreende uma fase importante do processo, pois é onde acontecem as transformações de fases, difusão, união de partículas, redução de porosidade e formação da resistência mecânica do produto final.

Basicamente, a metalurgia do pó é composta por quatro fases: Produção dos pós, mistura, compactação e sinterização. A grande dificuldade é relacionada à combinação perfeita dos componentes e das variáveis para a obtenção das propriedades desejadas, atingindo altas resistências mecânicas com baixo custo.

A adição de elementos de ligas tem sido alvo de pesquisas em diversos países. De acordo com o Grupo Setorial de Metalurgia do pó (2009), Pós especialmente desenvolvidos para *Powder Injection Molding* e *Metal Injection Molding*, Que são processos utilizados na produção desde pinos para armação de óculos até componentes aeroespaciais, estão em franco crescimento. No Brasil, a produção de Ferro-Nióbio pulverulento vem sendo estudada pela CBMM em parceria

com a produtora de Ferro em pó Höganäs. Na região sul, a Obtenção de ZAMAC 2, uma liga de Zinco hipoeutética, vem sendo obtido via metalurgia do pó por pesquisadores da Universidade do Estado de Santa Catarina. Em geral, esses elementos são adicionados sob a forma de pó de ferro-ligas ou aços micro-ligados, com o intuito de melhorar as propriedades do sinterizado. Os elementos de liga mais utilizados na fabricação de peças de matriz ferrosa são o Cobre e Níquel, tendo este a função de estabilizar a austenita e formar uma solução sólida com o ferro, conferindo maior dureza ao material (LOBO, 2014). É utilizado na fabricação de peças que suportam altas cargas em automóveis, como transmissão e suspensão.

O molibdênio atua na liga Ferro-Níquel formando precipitados, que conferem maior dureza e resistência mecânica à essa liga. Também é comum a formação de aglomerados - *clusters* -, uma vez que essas partículas se unem sem sofrer mudança de estado, o que faz com que a composição química em algumas regiões seja diferente da composição global. (LOBO, 2014)

A metalurgia do pó deverá acompanhar o mesmo crescimento e desenvolvimento de seus componentes, evoluindo tanto no aspecto operacional como de propriedades mecânicas alcançadas. Os avanços são notáveis, tanto na área de materiais que trabalham em sistemas estáticos e dinâmicos como nos que necessitam de alta solicitação mecânica aliada à resistência ao desgaste e corrosão. A cada ano, novos estudos são feitos para melhorar os processos de obtenção de pós, novos aditivos e lubrificantes que minimizem os resíduos e deem melhor auxílio nas propriedades exigidas pelo mercado. Novas ligas e elementos de ligas também estão sendo desenvolvidas ao redor do mundo, com vistas a levar o processo de metalurgia do pó a um patamar mais alto.

O presente trabalho visa contribuir com um estudo sobre a fabricação de ligas Fe-Ni com adição crescente do elemento de liga Molibdênio, utilizada como material estrutural em lâminas de motor de turbinas a gás e outros produtos que necessitem trabalhar em altas temperaturas mantendo resistência mecânica e dureza elevadas. Dessa forma, a análise das diferentes transformações de fases encontradas nessas ligas aliada a avaliação da variação de dureza com o aumento do teor desse elemento e o estudo das características físicas e metalúrgicas após a sinterização se tornam ferramentas necessárias para aumentar o conhecimento

científico sobre esse assunto e conseqüente evolução das técnicas utilizadas, visando a otimização do processo de sinterização das ligas Fe-Ni-Mo e uma possível diminuição de custos na produção de peças sinterizadas com essa composição.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Caracterizar microestruturalmente as ligas Fe₃₄Ni, Fe₃₃Ni₁Mo, Fe₃₂Ni₂Mo, Fe₃₀Ni₄Mo e Fe₂₆Ni₈Mo produzidas pela técnica de metalúrgica do pó (Compactação e sinterização) com Moagem de Alta Energia para verificar o efeito da variação dos teores de níquel e molibdênio nas fases dessas ligas.

Verificar as propriedades mecânicas pelo indicativo de dureza das ligas para determinar o efeito do teor de molibdênio nesse parâmetro.

2.2 Objetivos Específicos

Caracterizar microestruturalmente as diferentes ligas por microscopia ótica e de varredura para analisar a composição química de cada fase presente nas microestruturas, a fim de verificar o efeito da variação dos teores de níquel e molibdênio em cada uma delas.

Comparar as fases previstas pelo Software Thermocalc com as fases obtidas nas microestruturas de cada uma das ligas.

Verificar a média de microdureza Vickers em cada corpo de prova para analisar o efeito do teor de molibdênio nesse parâmetro e sua relação com as fases encontradas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Metalurgia do pó

Apesar de estudos arqueológicos mostrarem que o homem já produz armas e ferramentas a partir de aglomerados de ferro há cerca de 8 milênios, foi somente no século XIX que as bases para o desenvolvimento da metalurgia do pó moderna foram dadas. Data do ano de 1829 a produção de peças de platina maleável, material que, até aquele momento, não podia ser processado por fundição normal em razão do seu alto ponto de fusão (1.770°C). (MORO; AURAS, 2007)

Os mais importantes desenvolvimentos na aplicação industrial da metalurgia do pó se deram após o início do século XX. Foi a partir daí que novas técnicas de fabricação metálica por sinterização do molibdênio e do tungstênio, metais refratários cujos elevados pontos de fusão (2625°C e 3410°C, respectivamente) impossibilitavam a fabricação através dos processos metalúrgicos usuais, foram desenvolvidas. (CHIAVERINI, 1992)

Segundo Moro e Auras (2007), a produção por esse processo teve uma expansão após a Segunda Guerra Mundial, para atender à alta demanda da indústria automobilística. Nos dias atuais, são inúmeras as aplicações industriais de peças produzidas através da metalurgia do pó. Esta técnica, comparada à metalurgia convencional, tornou-se tecnologicamente e economicamente competitiva.

As indústrias mecânica e, principalmente a automobilística, foram as principais responsáveis pela crescente utilização de peças sinterizadas de ferro e suas ligas. Isto se deu a tal ponto que, em diversos casos, a mesma ter-se tornado insubstituível, principalmente se tratando de custos, que constitui na indústria moderna um fator de fundamental importância na escolha dos métodos de fabricação. (CHIAVERINI, 1992)

Quando é preciso produzir grandes quantidades de peças, com formas complexas ou quando o material tem alto ponto de fusão, a metalurgia do pó sempre será uma opção. Ela é um processo moderno, e seus avanços científicos e tecnológicos não param, andando cada vez mais à passos largos, influenciando tanto na indústria quanto na sociedade. (MORO; AURAS, 2007)

3.1.1 Definição e aplicações da metalurgia do pó

A metalurgia do pó é a técnica que produz peças metálicas a partir de metais e suas ligas reduzidos ao estado pulverulento. Os diversos tipos de pós, depois de misturados adequadamente, são submetidos a uma operação de compactação em prensas especiais. Para isso, são utilizadas matrizes com a forma e dimensões finais ou praticamente definitivas, dependendo do desenho da peça a ser fabricada. (CHIAVERINI, 1986)

Esses compactados, chamados “verdes”, são posteriormente sinterizados, ou seja, são aquecidos em condições controladas de tempo, temperatura e ambiente, de modo que haja uma consolidação das peças, conferindo-lhes a estrutura, densidade e propriedades mecânicas desejadas. (CHIAVERINI, 1986)

Segundo Palmeira *et al* (2007), o tratamento térmico de sinterização pode substituir a fusão clássica, sendo realizado a uma temperatura inferior à de fusão (Aproximadamente 70% da TF) da maioria dos materiais envolvidos, permitindo obter peças com formato final ou bem próximo disso. Cerca de 94% da matéria prima inicial permanece após a sinterização, sendo, por isso, considerado um processo de conservação de energia. Isso leva à uma grande vantagem em relação a processos de fabricação convencionais.

Para Chiaverini (1986), os produtos obtidos pela metalurgia do pó podem ser divididos em dois grandes grupos:

- a) Produtos que só podem ser obtidos por metalurgia do pó;
- b) Produtos que podem ser obtidos pelas técnicas metalúrgicas usuais, mas são economicamente mais viáveis quando produzidos pelo processo de metalurgia do pó.

Na metalurgia do pó, a economia de material é um fator levado ao extremo, procurando a obtenção de mínimas perdas de matéria-prima (na usinagem convencional, por exemplo, as perdas podem chegar a 50%). Certas ligas podem ser obtidas pela metalurgia do pó a custo muito inferior do que se fossem produzidas pela metalurgia usual. A possibilidade de conjugar peças simples e partes

sinterizadas também representa um importante fator na redução de custos, com preservação de qualidade do produto final. (MORO; AURAS, 2007)

Por outro lado, há grande variedade de produtos metálicos que só podem ser obtidos por metalurgia do pó. Seja por seus elevados pontos de fusão ou pelas suas características físicas e efeitos estruturais, ou por constituírem misturas de substâncias metálicas com não metálicas. (CHIAVERINI, 1986)

Segundo Moro e Auras (2007), uma característica marcante na sinterização é a possibilidade de exercer o controle da porosidade final do produto. Esta característica é particularmente importante na produção de mancais autolubrificantes. A porosidade existente nesses mancais pode ser preenchida com óleo, o que garante uma lubrificação permanente entre o eixo e o mancal.

Atualmente, os implantes cirúrgicos são normalmente recobertos com liga porosa (à base de Co-Ti), o que permite ao tecido ósseo penetrar nesses poros e assegurar uma boa ligação com o implante. Também podem ser produtos obtidos por sinterização os discos de freio, embreagens, contatos elétricos, ligas magnéticas e peças mecânicas fabricadas em ligas de Ferro, utilizadas em engrenagens do eixo de comando e do virabrequim, garfos, buchas da junta homocinética, anéis sincronizadores, cubo-polia da bomba d'água, amortecedores, pistão, corpo e guia da válvula, caixa de câmbio, etc. (MORO; AURAS, 2007)

Carboneto metálico, conhecido como Metal duro, pode ser produzido a partir do pó de tungstênio (W) puro misturado ao pó do carbono (C) em proporções controladas para garantir a composição adequada. Os carbonetos de tungstênio (WC) dissolvem-se facilmente no cobalto (Co), que é adicionado à mistura para atuar como metal ligante. O produto final combina as propriedades da partícula dura (resistência ao desgaste) com as propriedades do metal ligante (Tenacidade - absorção de impacto). (MORO; AURAS, 2007)

A aplicação mais importante da metalurgia do pó é na indústria automotiva, respondendo por cerca de 70% do total de peças produzidas. Em 1999, 15,9 kg era o peso das peças produzidas por metalurgia do pó para aplicações em veículos leves familiares americanos, representando aproximadamente 1% do peso total do automóvel. Diversos tipos de pós metálicos são fabricados comercialmente,

tendo destaque o pó de ferro, respondendo por uma produção de aproximadamente 560.000 t/ano somente nos EUA. Esse valor representa cerca de 74% do total de pós produzidos. (MORO; AURAS, 2007)

3.1.2 Os pós metálicos

3.1.2.1 Processos de obtenção dos pós metálicos

Na metalurgia do pó, a matéria-prima constitui um fator básico, principalmente no que se refere à sua uniformidade. Por esse motivo, um rigoroso controle é imprescindível, o que significa que todas as suas características devem ser conhecidos, determinados e controlados com o máximo de afinco. (CHIAVERINI, 1986)

Segundo Moro e Auras (2007), existem diversos processos para a obtenção do pó metálico. A escolha do método depende do conjunto de propriedades e das características que se deseja para o pó, em função da aplicação pretendida. Os principais são:

- a) Métodos mecânicos (quebra e moagem): Indicado para materiais frágeis ou que foram fragilizados por algum processo anterior. Consiste em fragmentar o material utilizando martelos ou moinhos até um determinado tamanho de partícula. Os moinhos mais comuns são de bolas, vibratórios e de atrito;
- b) Cold-stream: Consiste em aumentar a fragilidade dos metais em temperaturas baixas para sua transformação em pó. Este pó, ainda grosseiro, é arrastado por um fluxo de gás sob alta pressão, através de um tubo, alcançando uma grande câmara, mantida sob vácuo. Ao atingir essa câmara, o gás sofre expansão com uma diminuição brusca de temperatura. O pó, em alta velocidade, colide com um alvo instalado dentro da câmara e, como se encontra relativamente frágil por causa da baixa temperatura, parte-se em partículas menores. Depois é separado por fração gasosa, a qual é novamente reconduzida ao processo;
- c) Atomização: Neste processo, metal fundido é vazado por um orifício apropriado à operação, formando um filete líquido que é atacado por

jatos de ar, gás ou água. Esses jatos provocam a pulverização desse filete e o seu imediato resfriamento. O pó recolhido é reduzido e peneirado, ficando pronto para o uso. O tamanho e a forma das partículas dependem de vários parâmetros, entre os quais destacam-se a espessura do filete, a pressão do fluido, a geometria do conjunto de pulverização e, evidentemente, o tipo de atomização. A atomização a água normalmente conduz a partículas irregulares e angulosas, enquanto que a atomização ao ar produz partículas esferoidais;

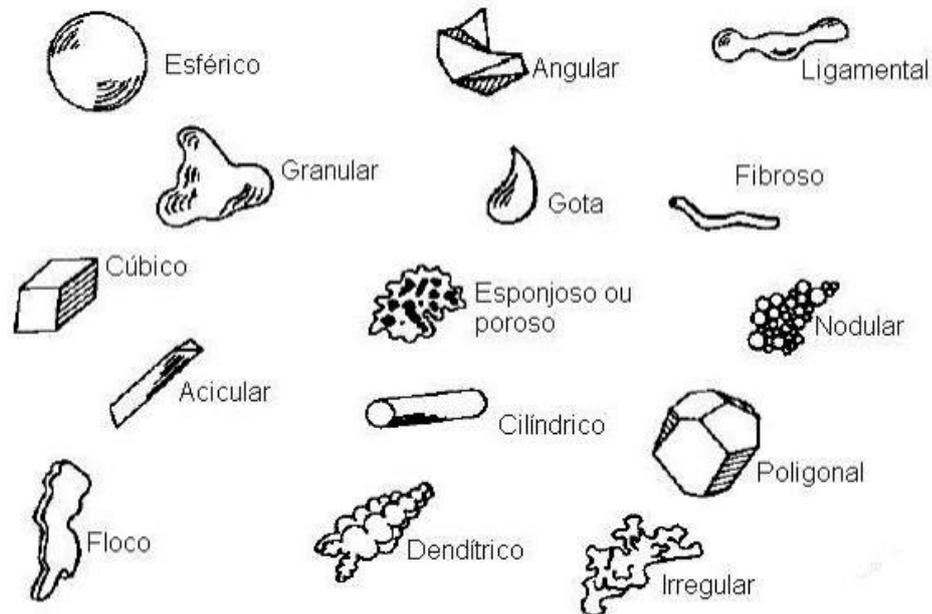
- d) Redução química: Esse processo se utiliza de redução dos compostos metálicos com agentes redutores, gasosos ou sólidos. Os agentes redutores mais utilizados são o carbono e o hidrogênio. A redução com o carbono é utilizável para elementos metálicos que não formam carbonetos muito estáveis, exceto quando se deseja obter pó de carboneto como produto final e não o pó metálico, caso do carboneto de tungstênio, que pode ser reduzido e carbonetado num só tratamento. A redução com carbono é principalmente utilizada para o ferro pelo processo Höganäs;
- e) Eletrólise: Os pós produzidos por esse processo apresentam pureza elevada, baixa densidade aparente e grãos de estrutura nitidamente dendrítica. Após recolhido dos tanques de eletrólise, a massa de pó, em forma de lama, é secada e classificada por peneiramento.

3.1.2.2 Características dos pós metálicos

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

Os formatos de pós mais comuns são acicular, dendrítico, angular, fibrosa, granular, porosa, nodular, irregular ou esférica. A figura 01 ilustra as diferentes formas de partículas.

Figura 01 - Ilustração das diversas formas de partículas.



Fonte: Moro e Auras (2007)

O diâmetro médio das partículas é uma variável que tem influência em algumas características do produto final. Partículas maiores permitem menor compactação, enquanto as de menor tamanho permitem uma superfície menos rugosa. (NUNES, 2003)

É importante levar em conta a distribuição das dimensões de partícula quando no estudo a respeito do tamanho de partícula, porque sob os pontos de vista de compactação e de sinterização, a distribuição adequada do tamanho dessa partícula oferece as melhores condições de operação na metalurgia do pó. (CHIAVERINI, 1986)

Em relação aos poros, quando presentes, afetam não somente características como densidade aparente e compressibilidade, como igualmente afetam a porosidade da peça acabada. Deve-se distinguir dois tipos de porosidade: porosidade do tipo esponjosa, que é caracterizada pela presença de poros que não são interligados entre si e a porosidade em que os poros estão ligados com a superfície, onde verifica-se um aumento da superfície específica das partículas, além de facilitar a adsorção de gases durante o seu processamento. (CHIAVERINI, 1986)

3.1.3 Misturas

Em metalurgia do pó, a operação de mistura consiste em obter a homogeneização das várias matérias primas que irão compor o produto sinterizado. Isto inclui os pós metálicos, os elementos de ligas e os lubrificantes. A mistura, além de se adequar às propriedades desejadas, deve também atender à uma composição química específica para a função desejada para o produto final. (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009)

O grau de complexidade se eleva à medida que são considerados pós de aço pré-ligados, que podem conter níquel, molibdênio, manganês, entre outros. [...] Várias propriedades decorrentes da mistura de pós e de peças sinterizadas podem ser sensíveis a pequenas variações na granulometria dos pós e às flutuações em concentrações de componentes da mistura. [...] De maneira geral, quanto mais uniforme for o tamanho das partículas e componentes à serem misturados, maior a possibilidade dos resultados serem consistentes e uniformes. (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009)

Assim, os processos de moagem de baixa ou alta energia se fazem necessários para melhorar essa homogeneidade e granulometria do pó. Tendo em vista que a utilização dessa técnica constitui um processo simples e com baixo custo.

3.1.3.1 Moagem de alta energia

A moagem de alta energia (MAE) é um processo mecânico-químico que consiste em moer, conjuntamente, pós de diferentes metais, ligados ou não, para obtenção de uma liga homogênea, através de transferência de massa. Durante o processo, as partículas são deformadas, soldadas a frio, quebradas e novamente soldadas de maneira contínua pelos corpos de moagem (esferas de aço ou outro material de alta dureza) inseridos no vaso de moagem (feito do mesmo material das esferas). (LIN; HONG; LEE, 2000)

A ação da MAE se inicia agrupando primeiramente pós e ligantes nas proporções desejadas, em seguida a mistura é introduzida no recipiente do moinho. As esferas de moagem são adicionadas nas proporções massa pó/massa bola

devidamente calculadas. Em seguida é acoplado o vaso fechado ao moinho e dá-se início ao processo. Os parâmetros levados em conta são: Velocidade, temperatura e tempo de moagem; Tipo de moinho; Relação Massa Pó/Massa Bola; Atmosfera de moagem e material do cadinho. (SURYANARAYAMA, 2001)

Durante a MAE, é introduzida uma alta deformação nas partículas. Discordâncias, vazios, falha de empilhamento e aumento no número de contornos de grão são efeitos disso. A presença desses defeitos refina a microestrutura, diminuindo as distâncias de difusão e do aumento da temperatura durante o processo, e aumentam a difusividade dos elementos solutos na matriz. Assim, os pós provenientes do processo de MAE possuem alta capacidade de sinterização e homogeneidade em relação à moagem convencional. (HWANG, 2000)

Um dos principais requisitos para a metalurgia do pó é que a liga apresente um bom desempenho no que se diz respeito a aglomeração e homogeneização das partículas na peça sinterizada, o que torna o processo de MAE importante para esta técnica.

3.1.4 Compactação

Na etapa da compactação, uma quantidade pré-determinada de pó é posta na cavidade de uma matriz, montada sob uma prensa de compressão, que pode ser mecânica ou hidráulica. Esta etapa ocorre por deslocamentos simultâneos dos punções superior e inferior da máquina, à temperatura ambiente. (MORO; AURAS, 2007)

Segundo Chiaverini (1986), São objetivos da compactação os seguintes itens:

- a) Conformar o pó na forma projetada;
- b) Conferir as dimensões finais, ou aproximadamente finais, especificadas, levando em conta as possíveis alterações dimensionais que possam ocorrer durante a sinterização;
- c) Conferir a adequada densidade verde ao compactado;
- d) Conferir a resistência mecânica necessária para o manuseio posterior;

- e) Proporcionar o contato necessário entre as partículas de pó, para que a operação de sinterização seja efetuada de modo mais eficiente.

O processo de compactação gera uma peça com formato final igual ou aproximado à peça a ser fabricada, chamada de compactado verde. Essa peça verde é muito frágil e seu manuseio inadequado pode esfarela. (MORO; AURAS, 2007)

Chiaverini (1986) afirma ainda que, se for considerado os processos mais comuns de compactação, o comportamento dos pós submetidos à compressão pode ser dividido em três estágios:

- a) No primeiro estágio, as partículas de pó são amontoadas e/ou rearranjadas, de modo que a formação de vazios é eliminada parcialmente. Esses vazios se formam sempre que se empilha a esmo partículas de pó;
- b) O segundo estágio envolve uma deformação plástica das partículas. A profundidade que essa deformação plástica alcança depende da ductilidade do pó e de outras características. A deformação é mais profunda em pós de metais dúcteis. Entretanto, mesmo com esses pós dúcteis, a compressibilidade, ou densidade verde (obtida no compactado verde), pode variar bastante. Outro importante fator a ser levado em conta é a porosidade: pós com porosidade (pós obtidos por redução de óxidos) possuem características de baixa compressibilidade, ao contrário de pós que não se mostram porosos (atomizados e eletrolíticos);
- c) No terceiro estágio, as partículas de pó que ficaram frágeis devido ao encruamento dos estágios anteriores são quebradas, formando fragmentos menores.

É importante observar que as propriedades mecânicas dos aços é melhorada pelo aumento da pressão de compactação, que ocorre devido à diminuição e mudança na morfologia dos poros e diferente mecanismo de difusão de Fe e Ni. Pesquisadores observaram que o tamanho das partículas de Níquel não exerce efeito sobre a forma significativa dos poros final. (VERMA; ANAND; UPADHYAYA, 2006)

Um aspecto a se considerar na técnica de compactação tem relação com a lubrificação das paredes das matrizes, assim como a lubrificação da massa de pó

pela adição de lubrificante na mistura. Estes artifícios facilitam o esforço de compactação e tendem a melhorar o aspecto distributivo de densidade nas peças compactadas. (CHIAVERINI, 1986)

Com relação ao uso do Estearato de Zinco, comparado ao uso de ceras, como lubrificantes, podemos citar as seguintes vantagens: Aumenta a densidade aparente da mistura, têm boa compressibilidade e bom desempenho em termos de lubrificação, boas características de escoabilidade da mistura e custo mais baixo. Entretanto, como desvantagem, podemos destacar que o Estearato de Zinco pode causar manchas na superfície da peça e deixar uma significativa quantidade de resíduos no interior do forno, exigindo a limpeza periódica ou afetar alguns equipamentos que tenham uma maior complexibilidade. (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009)

3.1.5 Sinterização

Do ponto de vista da metalurgia do pó, a sinterização é definida como um processo pelo qual aglomerados de pós, compactados ou não, são transformados em corpos sólidos através de mecanismos de transporte atômico difusionais em temperaturas abaixo do ponto de fusão do principal constituinte da liga. Durante esse processo ocorre uma redução da energia livre do sistema através da diminuição da superfície específica do material. Resultando na formação de contornos de grãos e difusão entre partículas, levando o sistema à densificação e consequente contração volumétrica. (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009)

Para Chiaverini (1986), os fatores que podem afetar grandemente o processo de sinterização são: tamanho, forma, topografia, estrutura e composição de partícula; densidade verde; temperatura e tempo.

Dentre as variáveis, a mais importante do processo é a temperatura, pois o grau de ligação entre as partículas aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura de sinterização. A segunda variável mais importante é o tempo de sinterização, que, quanto mais longo, resulta em aumento do grau de ligação devido à maior quantidade de material difundido. A atmosfera do forno é outra importante

variável e sua função básica é proteger o material da ação do oxigênio. (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009)

As misturas utilizadas para compactação podem ser de um único metal, de uma liga comum (obtida a partir de pós pré-ligados), de uma solução sólida (pós de latão alfa ou de aço inoxidável austenítico, por exemplo) ou de uma mistura de vários pós constituintes em porcentagens tais que permitam atingir a composição final desejada da liga. Neste último caso, durante a sinterização pode ocorrer a fusão de um desses componentes da liga. Assim, uma nova variável é introduzida no processo, que é a formação de uma fase líquida. (CHIAVERINI, 1986)

Na sinterização por fase sólida, o material é transportado sem haver qualquer tipo de líquido na estrutura. Existem diversas formas de transporte de material: por fluxo viscoso (vidros, materiais amorfos e também cristalinos, submetidos à pressão), por difusão atômica (os cristais) ou por transporte de vapor (materiais com alta pressão de vapor). (BUBANI et al., 2007)

Nestes casos, o material é transferido para a região de contato entre partículas vizinhas e a difusão é o mecanismo básico presente no processo de sinterização. Devido às partículas de pós terem uma alta área superficial, a energia livre presente nestes pós também é alta. (BUBANI et al., 2007)

A sinterização por fase líquida é utilizada quando se deseja melhorar as propriedades mecânicas do material sinterizado através de redução da sua microporosidade, podendo-se atingir uma condição quase livre de poros. (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009)

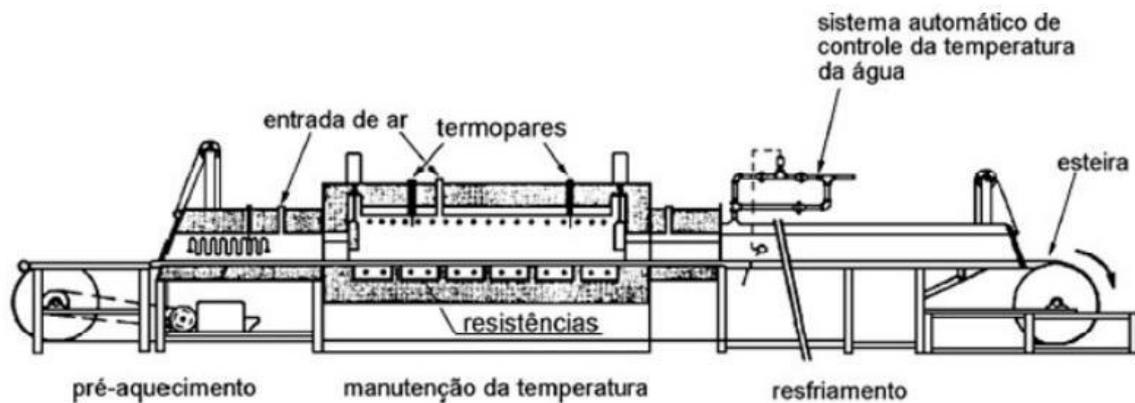
Na primeira fase de aquecimento de uma peça compactada verde, o contato entre as partículas é aumentado, resultando, em prováveis mudanças dimensionais e alterações na geometria interna desse compactado. Um desses efeitos iniciais é a contração com consequente aumento de densidade. Essa contração pode acentuar-se com o aumento posterior de temperatura ou do tempo de sinterização. O tamanho de partícula tem efeito direto no fenômeno de contração. (CHIAVERINI, 1986)

O primeiro fenômeno que ocorre na sinterização é a ligação inicial entre as partículas seguido pelo crescimento dessa ligação. Logo após acontece o fechamento dos canais que interligam os poros, o arredondamento, a densificação ou contração e o crescimento eventual destes poros. (MORO; AURAS, 2007)

A sinterização é normalmente feita em fornos contínuos. Esses fornos são caracterizados por três zonas de operação: pré-aquecimento, manutenção da temperatura e resfriamento. (MORO; AURAS, 2007)

A figura 02 esquematiza as zonas do forno de sinterização contínua.

Figura 02 - Zonas do forno de sinterização contínua.



Fonte: Moro e Auras (2007)

3.2 Ligas de Ferro-Níquel

Por apresentar boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão, as ligas de Ferro-Níquel possuem ampla aplicação em componentes mecânicos. O níquel funciona estabilizando a fase austenita e, devido à semelhança entre os raios atômicos desses componentes, atua formando uma solução sólida substitucional com o ferro. (LOBO, 2014)

Outra característica inerente às ligas Fe-Ni está ligada às suas propriedades magnéticas, sendo conhecidas como materiais magnéticos moles. Os materiais magnéticos moles são os que apresentam força magnética somente em presença de um campo magnético externo.

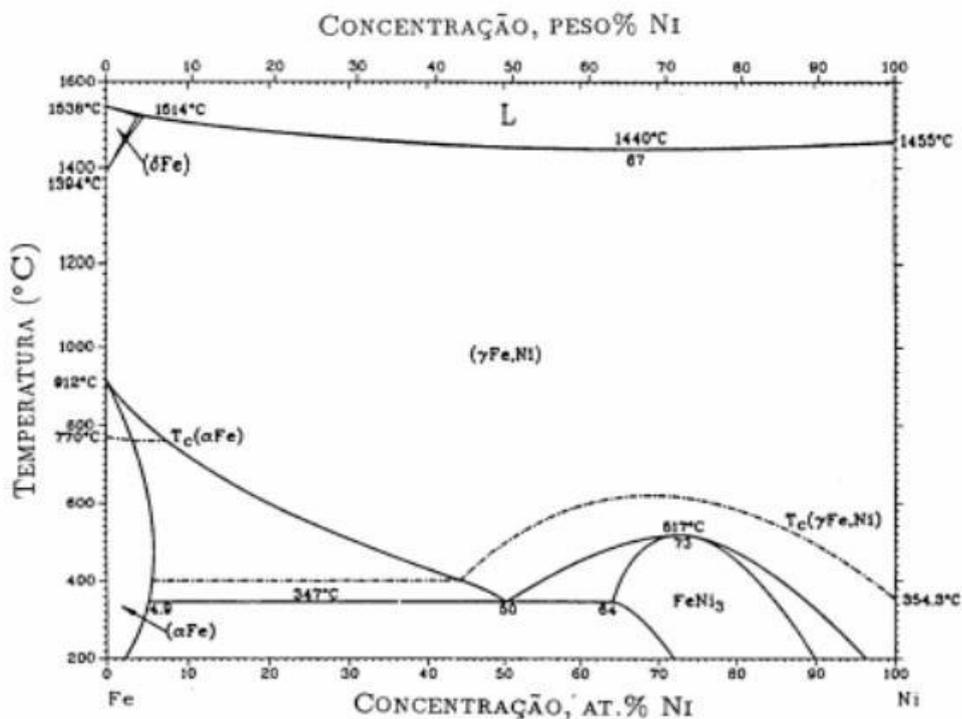
Na metalurgia do pó, os materiais magnéticos moles foram primeiramente utilizados na indústria eletrônica, porém, a partir daí foram disseminados para os

setores automobilísticos, de eletrodomésticos e de ferramentas elétricas. Estes materiais tem aplicação direta em anéis para sensores de freios ABS, solenoides, polos, relés, atuadores, rotores para motores com ímãs, peças estruturais. (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009)

As propriedades magnéticas das ligas Fe-Ni e Fe-Ni-Mo não foram avaliadas neste trabalho, podendo ser, posteriormente, objetos de estudo.

O diagrama de equilíbrio é uma importante ferramenta para visualização das fases presentes nas ligas metálicas. Também tem utilidade na determinação das propriedades mecânicas em função da quantidade de fases. Esse diagrama é baseado numa seleção de dados experimentais que demonstram várias transformações importantes, principalmente na fase sólida. A figura 03 mostra o diagrama de equilíbrio do sistema Ferro-Níquel. (GALLAS, 1992)

Figura 03 - Diagrama de Equilíbrio do sistema Ferro-Níquel.



Fonte: ASM METALS HANDBOOK (1990)

De acordo com esse diagrama, as fases em equilíbrio são:

a) Fase Líquida (L);

- b) Fase (δ), CCC, Solução sólida em altas temperaturas;
- c) Fase (γ), CFC, Solução sólida;
- d) Fase (α), CCC, Solução sólida em baixas temperaturas;
- e) Composto intermetálico FeNi_3 , abaixo de 517°C .

Apesar do que é mostrado no diagrama da figura 03, as ligas Ferro-Níquel trabalhadas à temperatura ambiente experimentam forma metaestável, α_2 e γ' , ou as duas, dependendo da composição, ao invés da mistura usual entre as duas fases de equilíbrio (α e FeNi_3) que seria o resultado da transformação eutetóide. (LOBO, 2014)

Diversos estudos apontam o níquel como estabilizador da austenita à temperatura ambiente, e que esta fase (CFC) apresenta propriedades mecânicas superiores à fase ferrítica, importante no comportamento do material. Como a austenita é uma fase metaestável nessa temperatura, ela concorre com a martensita e com o composto intermetálico FeNi_3 . (KOZELKOVA, 2005)

Entretanto, Gallas (1992) afirma que Ligas Fe-Ni que tem composição até 27%p de Ni, quando resfriadas à partir de 577°C , sofrem transformação martensítica. A fase α_2 é uma solução supersaturada que tem a mesma composição da fase γ que a originou e sua estrutura é CCC, e não tetragonal, Como é esperado da martensita no diagrama Fe-C. Porém, existe grande similaridade microestrutural entre essas duas fases, devido ao modo de transformação.

Segundo Honeycombe (1980), os grãos de ferrita formados a partir da austenita tem morfologia considerada de ligas ferrosas. Nas ligas sinterizadas por fase sólida, eles são encontrados a difusão ocorreu pouco, locais esses onde se tem baixa presença de elementos de liga, que tem pouca influência para essa fase.

A ferrita, estrutura CCC, possui alta ductilidade para ligas Fe-Ni. Em aços com baixo percentual de elementos de liga, a ferrita é obtida em maior percentual na composição global, o que atribuirá menor dureza no produto. (LOBO, 2014 *apud* YANG; WILLIAMS; GOLDSTEIN, 1996)

O composto intermetálico FeNi_3 no diagrama de equilíbrio é obtido em composições elevadas de níquel (70%p de Ni), precisando, mesmo assim, de

períodos grandes de permanência na temperatura de resfriamento para obtenção de valores consideráveis. Comparado à fase α , possui dureza relativamente maior, pois sua obtenção é feita através de difusão somada a deformação da rede cristalina inicial quando o ferro é inserido em sua estrutura CFC. (LOBO, 2014 *apud* GASIOR; MOSER; DEBSKI, 2009)

3.3 O Molibdênio na liga Ferro-Níquel sinterizada

Por ter ponto de fusão bastante elevado (2620°C), o Molibdênio é largamente utilizado na metalurgia do pó devido à dificuldade do seu trabalho através da metalurgia tradicional.

Sua densidade corresponde à 10,2 g/cm³ e seu reticulado cristalino é cúbico centrado. [...] O molibdato de amônia é obtido dos seus minérios, geralmente sulfatados, e é transformado em MoO₃, sendo reduzido à forma metálica pulverulenta. (CHIAVERINI, 1986)

A adição de Molibdênio, geralmente empregado puro ou como pó pré-ligado, é responsável pelo aumento de diversas propriedades mecânicas e da temperabilidade da liga. (STRAFFELINI *et al*, 1999)

Segundo Coutinho (1992), aços que possuem elevados teores de molibdênio tem resistência elevada ao calor. Esses aços são projetados para trabalhar sobre elevadas temperaturas por longos períodos de tempo, apresentando taxa de deformação muito pequena ao longo da sua vida útil.

Segundo Chijiwa *et al* (1993), Há uma ligeira redução no limite de escoamento à temperatura ambiente com o aumento do teor do molibdênio nas ligas Fe-Cr-Ni. O endurecimento da ferrita por solução sólida de grande parte do Mo, o endurecimento da matriz ferrítica devido à precipitação de carbonetos de molibdênio e a formação de *clusters* desses precipitados são mecanismos responsáveis por essa resistência à altas temperaturas.

Baird *et al*. (1972), estudando as propriedades mecânicas das ligas ferrosas, afirma que ligas contendo molibdênio apresentaram considerável ganho de resistência mecânica à altas temperaturas, efeito atribuído à formação de pares de átomos intersticiais e substitucionais.

O molibdênio é um elemento estabilizador da ferrita que aumenta a tendência de fragilização a 475°C (MARTINS e BONAVINA, 2003). Apesar de apresentar efeito benéfico nas propriedades mecânicas e de corrosão, afeta a microestrutura do material, tornando o aço susceptível à precipitação de fases intermetálicas, tais como fase de Laves (Fe_2Mo), fase mu (μ), fase chi (χ) e fase sigma (σ) (ALVAREZ-ARMAS, 2008), aumentando a cinética de precipitação e fração volumétrica de fase σ (NILSON, 1992; MARTINS e FORTI, 2008).

Os valores obtidos nos ensaios de dureza, após sinterização e tratamento térmico, mostraram que o Molibdênio possibilita considerável aumento nesta propriedade, quando comparado aos outros elementos analisados. Segundo Furukimi *et al.* (1995), esse é o elemento de liga que melhor responde ao tratamento térmico de sinterização.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste estudo, pós de Ferro, Níquel e Molibdênio foram misturados de acordo com a composição de cada amostra e passaram por um processo de MAE. Essas amostras foram compactadas e posteriormente sinterizadas em um forno mufla. Para as etapas de Moagem de Alta Energia, Compactação e Sinterização, foram estabelecidos os mesmos parâmetros para todas as amostras, de forma a manter a coerência nos resultados obtidos. Desse modo, a Velocidade e o Tempo de Moagem, Pressão de Compactação, Área Final da peça verde, a Temperatura e o Tempo de Sinterização foram os mesmos para todos os corpos de prova.

A análise microestrutural das amostras foi realizada utilizando microscópio ótico e de varredura (MEV e EDS). Para a avaliação das propriedades mecânicas, foram realizados ensaios de microdureza Vickers, de acordo com as normas para cada material. Ao final desta seção é apresentada uma síntese esquemática da metodologia empregada neste trabalho.

4.1 Materiais Utilizados

Os pós metálicos utilizados no experimento foram o pó de Ferro, pó de Níquel e Molibdênio em pó, de granulometrias nominais 40, 55 e 55 μm , respectivamente. Estes materiais foram cedidos pelo laboratório de Magnetismo e Materiais Elétricos da UFC. As diferentes misturas desses materiais, após a moagem de alta energia, foram caracterizadas microestruturalmente.

4.2 Ferramentas e Equipamentos Utilizados

Para este trabalho, os equipamentos e ferramentas utilizados podem ser divididos da seguinte forma:

- a) Equipamentos para mistura e moagem de alta energia;
- b) Equipamentos para compactação dos pós;
- c) Equipamentos para sinterização;
- d) Equipamentos para levantamento das propriedades mecânicas;
- e) Equipamentos para ensaios metalográficos;
- f) Equipamentos para caracterização dos pós e corpos de prova.

4.2.1 Equipamentos para mistura e moagem de alta energia

As medições das quantidades de pó adequadas para o estudo e partições desses materiais foram realizadas em uma balança de precisão pertencente ao laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos da UFC. A moagem de alta energia (200 rpm) foi realizada em um moinho do tipo planetário de alta energia da marca FRITSCH, como mostrado na figura 04, pertencente ao mesmo laboratório.

Figura 04 - Moinho Planetário para moagem de alta energia.



Fonte: Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos da Universidade Federal do Ceará

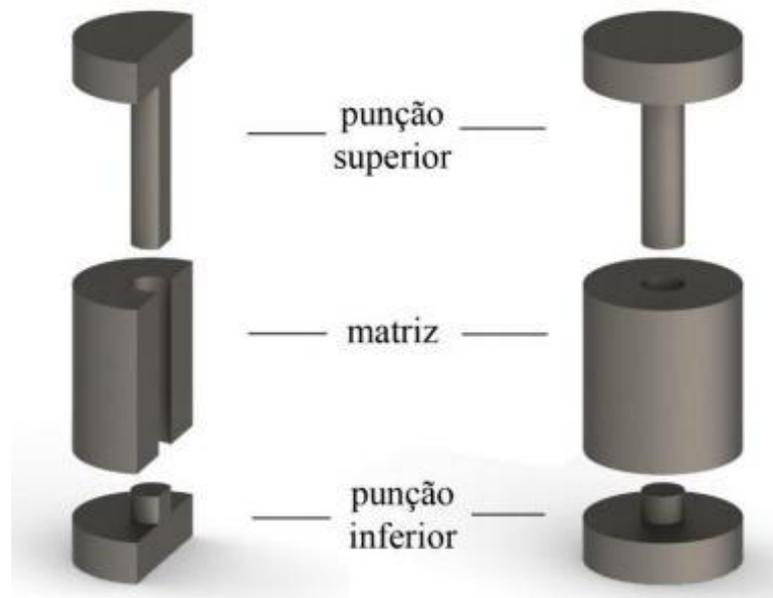
4.2.2 Equipamentos para compactação dos pós

Foi utilizado, para compactação do material em pó, um molde cilíndrico com diâmetro interno da cavidade de compactação de 8 mm, conforme a figura 05. As amostras compactadas nesse molde, após sinterizadas, serviram de base para os estudos de microestrutura e de dureza.

Para a operação de compactação, foi utilizado uma máquina de ensaio universal EMIC DL10000/700 com capacidade de 100 kN, pertencente ao laboratório de ensaios mecânicos da UFC, mostrada na figura 06. A utilização deste equipamento se fez necessária para garantir um melhor controle de distribuição de

carga e evitar o empenamento do molde, comum em operações utilizando prensas manuais.

Figura 05 - Molde cilíndrico para compactação de corpos de prova.



Fonte: Alves (2013)

Figura 06 - Máquina de Ensaio Universal EMIC.



Fonte: Laboratório de Ensaio Mecânicos da Universidade Federal do Ceará (LEM/UFC)

4.2.3 Equipamentos para sinterização

Para a sinterização dos corpos de prova foi utilizado um forno mufla sem proteção gasosa, com temperatura máxima de 1200°C, pertencente ao Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos da UFC.

4.2.4 Equipamentos para levantamento das propriedades mecânicas

Para o levantamento da dureza dos corpos de prova foi utilizado um microdurômetro com escala Vickers, pertencente ao LACAM/UFC.

4.2.5 Equipamentos para ensaios metalográficos

Para o levantamento das características microestruturais dos corpos de prova foram realizados ensaios metalográficos, sendo os seguintes equipamentos e ferramentas utilizados:

- a) Lixadeira rotativa;
- b) Politriz automática;
- c) microscópio ótico.

4.2.6 Equipamentos para caracterização dos pós e corpos de prova

Para a caracterização microestrutural das diferentes amostras da mistura dos pós (Após moagem de alta energia) e dos corpos de prova, foi utilizado um MEV/EDS - Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X - TESCAN Modelo VEGA XMU.

4.3 Metodologia

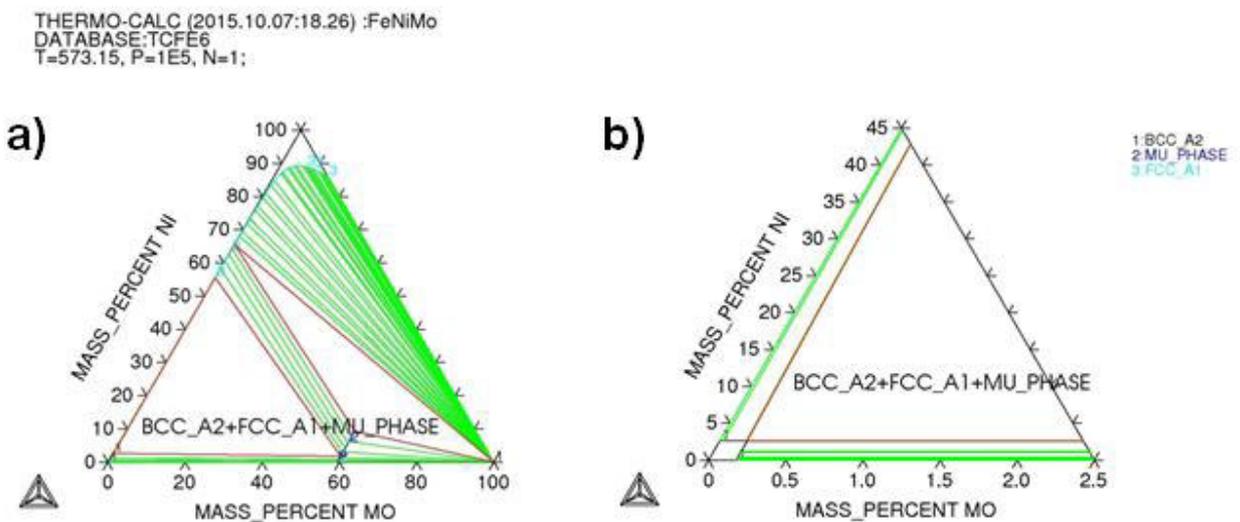
4.3.1 Estudo termodinâmico dos sistemas Fe-Ni e Fe-Ni-Mo

Foram levantados os diagramas de equilíbrio das ligas Fe-Ni e Fe-Ni-Mo, utilizando um Software termodinâmico provido de um banco de dados TCFE6, o THERMOCALC.

Através desses diagramas foram determinadas as composições à serem analisadas nesse estudo, para averiguar as conseqüentes fases e propriedades mecânicas. O diagrama Fe-Ni-Mo obtido pelo Software pode ser visto na figura 09.

Os corpos de prova contendo o elemento molibdênio foram preparados com porcentagens tais que os inserem, todos, dentro da mesma região do diagrama ternário mostrado em (a), com composições abaixo de 40% de Níquel e 25% de Molibdênio, em percentual de massa, para comparação de resultados. Essa fase é observada dentro do triângulo isósceles vermelho, parte (b) da figura 07. Dentro dela espera-se encontrar as fases Ferrita, Austenita e a fase Laves.

Figura 07 – a) Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Ni-Mo obtido por ThermoCalc à temperatura 573,15 K; b) Recorte do Diagrama ternário do sistema Fe-Ni-Mo na região composta pelas fases Austenita, Ferrita, e Fase Laves (Rica em Fe e Mo)



Fonte: Autoria Própria

4.3.2 Processo de mistura e moagem de alta energia

Para a moagem, foi utilizada uma jarra de aço inoxidável 316L com esferas de 10 mm de diâmetro, mostrada na figura 08, na proporção 1/10 (1 grama de material para cada 10 g de esfera).

Essa jarra é encaixada num moinho sem proteção gasosa e com regulagem de contra peso. O moinho tem uma programação que intercalava 30 minutos de moagem e 10 minutos de parada, para evitar o superaquecimento da jarra e consequente travamento por dilatação térmica da tampa.

Figura 08 – Jarra, tampa e esferas de aço inoxidável para moagem de alta energia



Fonte: Autoria Própria

4.3.3 Processo de compactação dos corpos de prova

Utilizando a equação que associa Força (N) com a Área (m²) em que esta é aplicada, podemos determinar a Pressão (Mpa) de compactação nas amostras.

$$P = F/A$$

A carga utilizada foi fixada em 78 kN para todos os corpos de prova, que possuem diâmetro igual à 16 mm. Assim, temos uma pressão de compactação média de 358,2 Mpa.

A mistura dos pós no molde foi deixada sob essa pressão por um tempo de 15 minutos, para um assentamento homogêneo da massa compactada.

4.3.4 Processo de sinterização dos corpos de prova compactados

Os corpos de prova compactados, nomeados segundo sua composição de acordo com a tabela 01, foram em seguida sinterizados em um forno mufla. A programação do forno foi a seguinte: velocidade de aquecimento de 5°C por minuto até temperatura de 1076 °C, na qual ficou por uma 1 hora. Seu resfriamento foi lento, dentro do próprio forno.

Tabela 01 - Designação dos corpos de prova segundo sua composição química

Elemento	Porcentagem em massa por corpo de prova				
	A1 (Wt%)	B1 (Wt%)	C1 (Wt%)	D1 (Wt%)	E1 (Wt%)
Fe	66	66	66	66	66
Ni	34	33	32	30	26
Mo	–	1	2	4	8

Fonte: Autoria Própria

4.3.5 Processo de caracterização das propriedades mecânicas dos corpos de prova sinterizados.

Para avaliação das propriedades mecânicas dos corpos de prova sinterizados foram utilizados o ensaio de microdureza Vickers. Esses ensaios foram importantes para traçar o perfil de dureza com a variação do teor de molibdênio e de níquel na liga.

A dureza contribui neste estudo para uma avaliação macroestrutural das ligas, sendo característica principal para relacionar as variáveis analisadas.

4.3.6 Processo de preparação dos corpos de prova sinterizados e caracterização microestrutural para identificação de fases

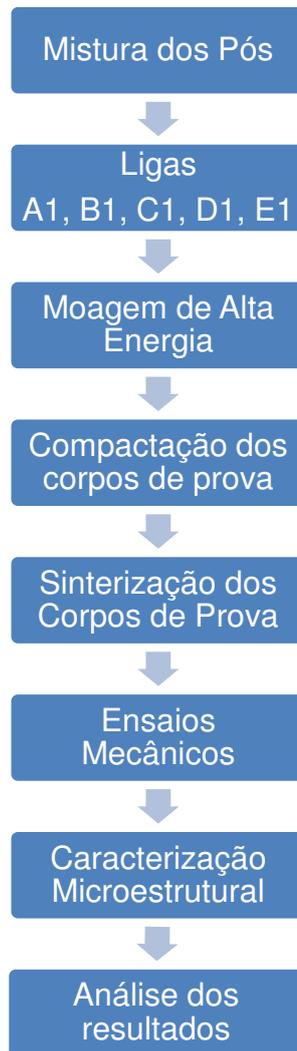
Os corpos de prova sinterizados foram submetidos à ensaios metalográficos para avaliação das fases resultantes. As amostras foram lixadas utilizando uma lixadeira rotativa com lixas de granulação de 100, 220, 320, 400, 600 e 1200, polidas com pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm .

As amostras polidas foram analisadas utilizando microscopia ótica e de varredura com o intuito de avaliar a difusão e as suas influências nas fases formadas, bem como os parâmetros de compactação e sinterização utilizados e sua influência nessas mesmas fases.

A identificação das fases foi realizada através de análises simultâneas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energy Dispersive X-ray Detector (EDS), de modo a determinar o percentual elementar de cada fase.

A Figura 09 mostra de forma esquemática a síntese da metodologia empregada no presente trabalho.

Figura 09 – Fluxograma síntese da metodologia empregada no trabalho



Fonte – A autoria Própria

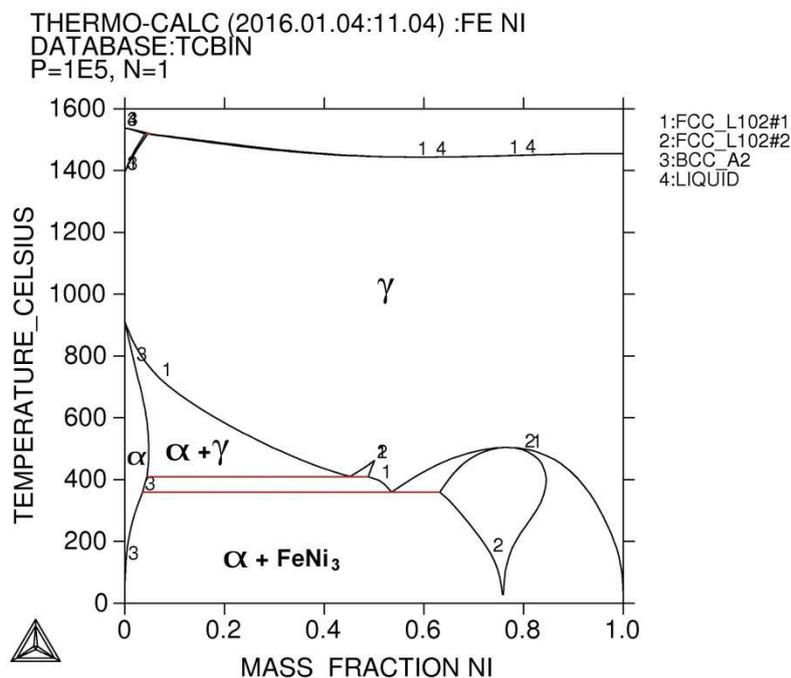
5 RESULTADOS

5.1 Diagrama de equilíbrio

O diagrama de equilíbrio obtido pelo Software Thermocalc, apresentado na figura 10, mostra que para uma liga composta por Ferro (66%) e Níquel (34%) acima de 500° C, a microestrutura é formada exclusivamente por uma fase CFC austenítica. Para temperaturas inferiores, Ocorre uma transformação de fases que resulta em duas microestruturas distintas, uma fase α (CCC), Ferrita, composta quase totalmente por Ferro e uma fase γ (CFC), constituído de austenita.

Segundo Lobo *apud* Gallas (1992), para temperaturas abaixo de 400° C a estrutura contendo $\alpha + \gamma$ se transforma em $\alpha + \text{FeNi}_3$, que representa um composto intermetálico com elevado teor de níquel. Há ainda a possibilidade da formação de fases metaestáveis como a martensita CCC (α') e a Austenita retida à temperatura ambiente (γ').

Figura 10 – Diagrama de equilíbrio obtido por THERMOCALC da liga Fe-Ni à Temperatura de 573,15 K



Fonte: Autoria Própria

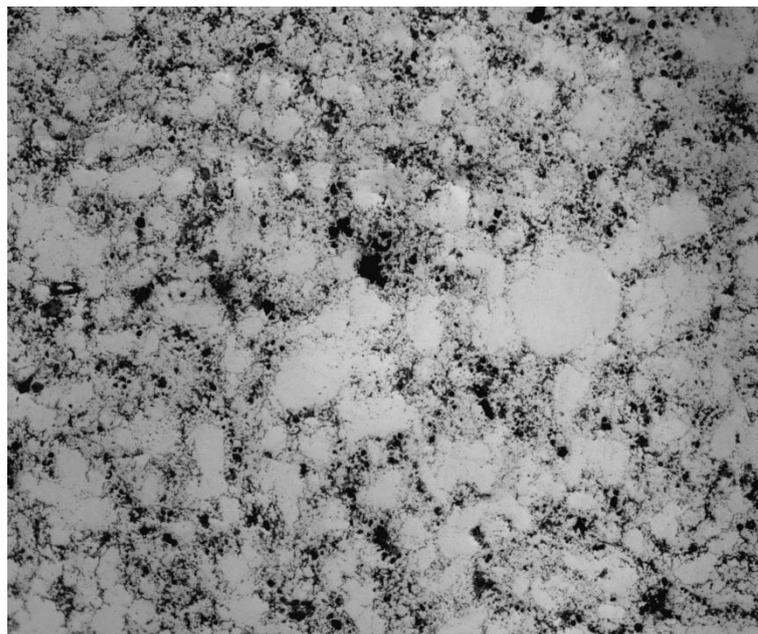
Para as composições com adição de molibdênio, como mostrado na figura 07, além das fases já citadas, uma nova microestrutura é esperada, a Fase Laves. Para os componentes presentes nas ligas, essa fase é composta por Fe_2Mo .

Como o diagrama prevê o aparecimento de fases em equilíbrio, ou seja, com um resfriamento muito lento, outras fases podem ocorrer na liga sinterizada de Fe–Ni–Mo. Mocellin *et. al* (2003) mostra que quando esse elemento é processado como elemento de liga em ligas ferrosas, pode ocorrer o aparecimento de fases metaestáveis como a formação de solução sólida substitucional do Molibdênio na Ferrita α .

5.2 Análise microestrutural da liga Fe-Ni (A1)

Após as etapas de Mistura, MAE, Compactação e Sinterização para a fabricação dos corpos de prova nos parâmetros pré-estabelecidos (Tempo de Moagem: 2 horas; Velocidade de Moagem: 200 rpm; Carga de compactação: 78 kN; Tempo de Compactação: 15 minutos; Temperatura de sinterização: 1076°C; Tempo de Sinterização: 1 hora; Atmosfera: ar), foi obtido como resultado uma amostra com alto teor de porosidade, porém com a liga composta por 66% de Ferro e 34% de Níquel, chamada neste estudo de A1, bem consolidada.

Figura 11 – Micrografia ótica da liga Fe-Ni sinterizada, sem ataque, com ampliação de 100x.

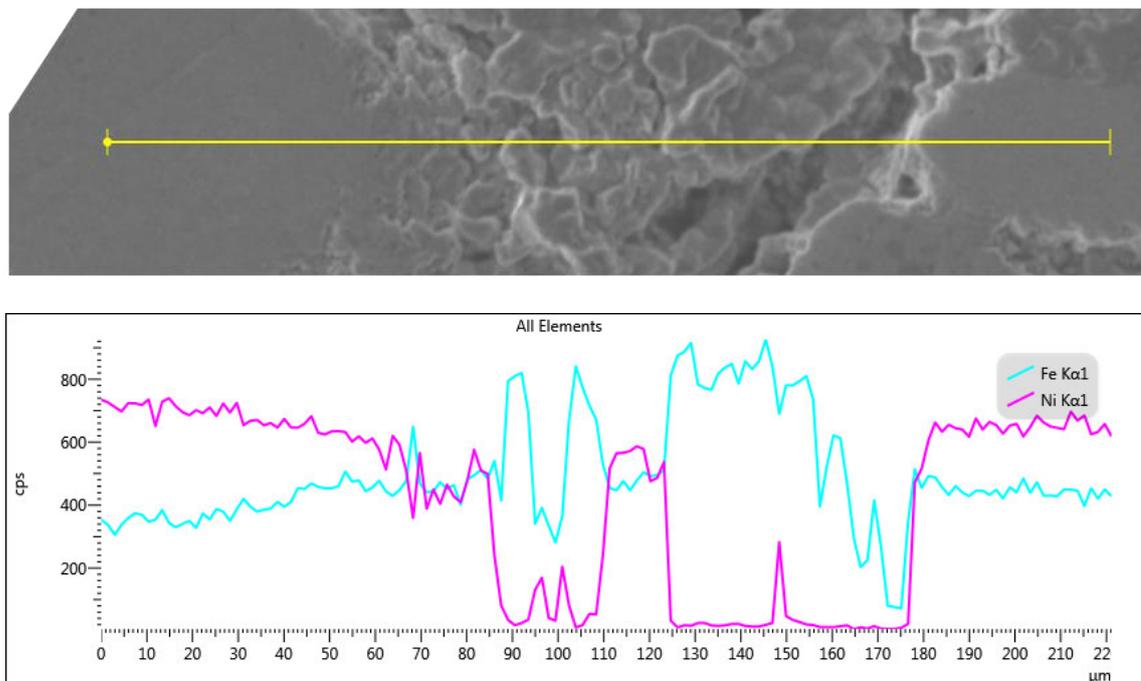


Fonte: Autoria Própria

A Micrografia ótica apresentada na Figura 11 mostra o aspecto superficial da amostra A1. Nessa imagem é possível perceber regiões mais claras formadas por fases sólidas e outras regiões, menos densificadas, onde estão concentrados a maioria dos poros. A grande ocorrência de pontos escuros na micrografia representa o alto grau de porosidade típico dos produtos sinterizados, assunto não abordado neste trabalho.

Para verificar a composição química das fases foi realizado uma análise química de linha (*Line Scan*) por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS), mostrada na Figura 12. Na região mais homogênea, no início da linha, a composição da fase apresenta uma quantidade grande de Níquel (Em torno de 73% Ni), o que, segundo Lobo (2014), indica a presença do composto intermetálico FeNi_3 , previsto no diagrama de fases. Entre 70 e 85 μm , o níquel e o ferro têm uma composição semelhante, indicando uma difusão do Níquel na matriz ferrítica, com o teor de Ferro variando entre 50 e 55%, enquanto o Níquel varia de 45 à 50%, que indica uma fase metaestável Austenita (γ'), CCC.

Figura 12 – Perfil de composição de EDS linear para a liga A1 (Line Scan)



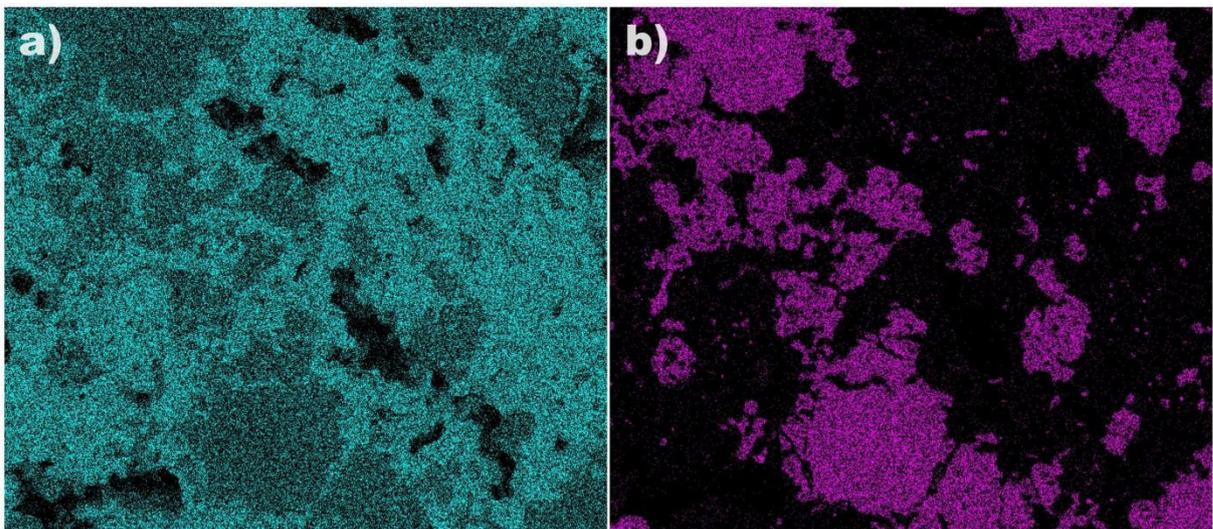
Fonte: Autoria Própria

Nas outras regiões, o teor de Ferro é elevado, chegando até 98% da composição na fase. Curiosamente, é nessa fase onde estão dispersos a maior

parte dos poros da amostra, o que indica uma relação entre fases ferríticas e número de porosidade, que pode ser objeto de futuros estudos.

Através da técnica EDS de área, foi obtido um mapa da concentração dos elementos e confirmado a presença de duas fases distintas. Uma delas é rica em ferro, como podemos identificar na região da Figura 13 onde, em (a), a cor azul é mais clara e em (b) a região é totalmente escura. A outra fase, Com teores balanceados de Ferro e Níquel, pode ser observada onde a cor púrpura está concentrada em (b) e a cor azul é menos intensa em (a).

Figura 13 – Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) da liga A1 sinterizada com EDS de área. a) Zona de concentração do Ferro. b) Zona de concentração do Níquel.

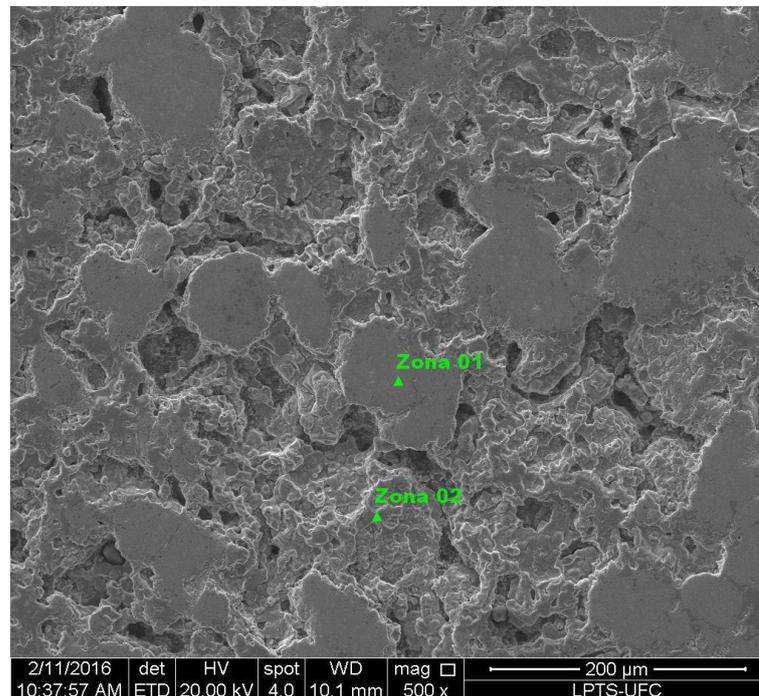


Fonte: Autoria Própria

A micrografia obtida por MEV através de EDS é apresentada na Figura 14, indicando as regiões onde foram realizadas as medidas pontuais de composição química. A fase Rica em níquel foi chamada Zona 01, enquanto a Fase Ferrita, α , foi denominada Zona 02.

O resultado do EDS realizado na amostra A1 mostrou que na Zona 01 há uma composição maior de Níquel que de Ferro, sendo o teor daquele elemento duas vezes maior que o do Fe. Na Zona 02, a predominância do Ferro sobre o Níquel é notória.

Figura 14 – Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) da liga Fe-Ni sinterizada, sem ataque, com ampliação de 500x, indicando as áreas pontualmente analisadas.



Fonte: Autoria Própria

A tabela 02 sintetiza os resultados obtidos no EDS, mostrando a quantificação das composições químicas de cada uma das fases.

Tabela 02 – Síntese dos resultados de composição pontual obtidos por EDS para a liga A1

Fase	Ferro (Wt%)	Níquel (Wt%)
Zona 01 – FeNi ₃	32,69	67,29
Zona 02 – Ferrita (α)	99,34	0,66

Fonte: Autoria Própria

Ainda segundo Lobo (2014), esses valores apontam para a presença das fases Ferrita, α (Devido a baixa presença de Níquel na região 02), e FeNi₃ à temperatura ambiente.

Analisando as micrografias ótica e eletrônica, é possível notar uma heterogeneidade na distribuição das fases presentes ao longo do corpo de prova, isso se reflete também na heterogeneidade das propriedades mecânicas e metalúrgicas nessa amostra, tendo em vista que essas fases possuem características distintas entre si.

5.3 Análise da dureza da liga Fe-Ni (A1)

A análise da dureza do corpo de prova A1 resultou na figura 17, onde pode ser observado o comportamento da dureza ao longo do centro desse corpo de prova, em fases aleatórias, de acordo com a norma ASTM E384.

Gráfico 01 – Curva da média e tendência da microdureza (HV) da liga A1



Fonte: Autoria Própria

O valor encontrado foi relativamente baixo, o que pode ser resultado da pressão de compactação, que, junto com a temperatura de sinterização, está diretamente ligada com a densificação do corpo de prova.

Os valores médios encontrados no ensaio de dureza são demonstrados na tabela 03.

Tabela 03 – Síntese da média e desvio padrão dos valores de dureza da liga A1

	A1
Média de dureza (HV)	85,88
Desvio Padrão	15,97

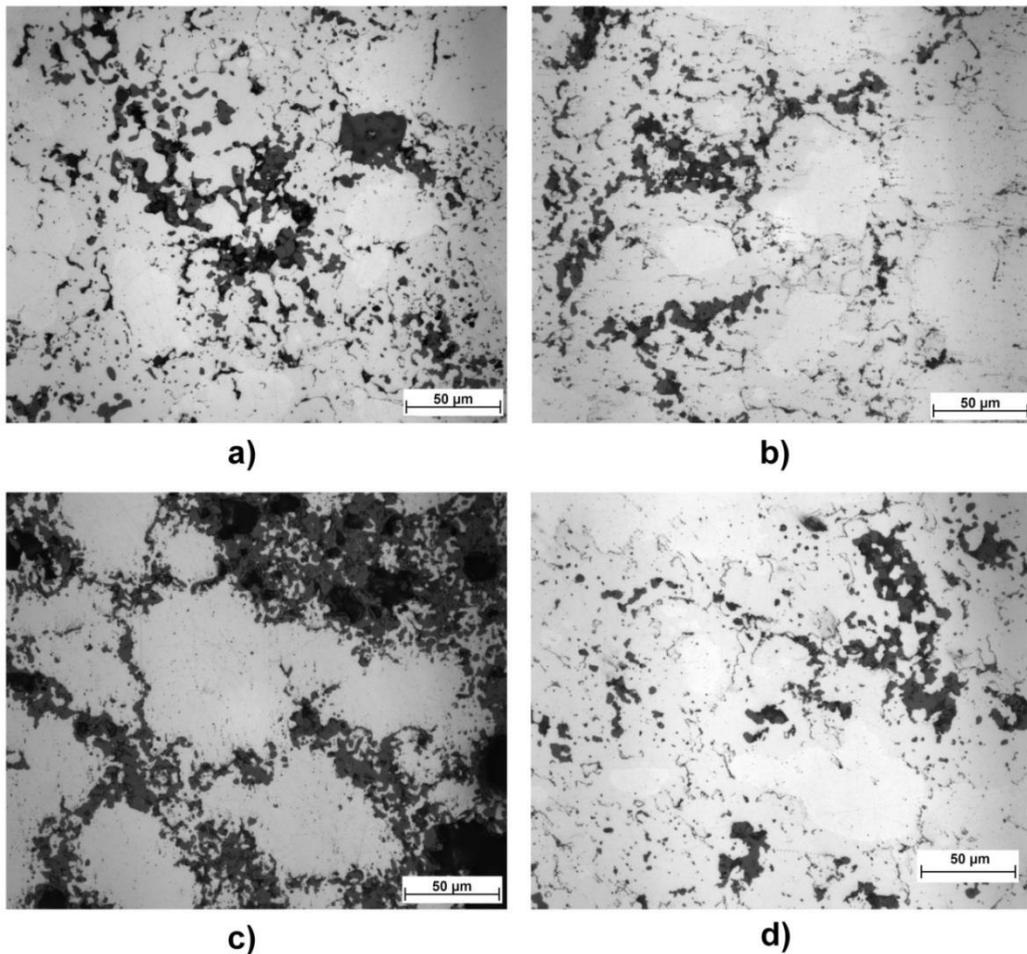
Fonte: Autoria Própria

5.4 Análise microestrutural das ligas Fe-Ni-Mo

Após o processo de produção dos corpos de provas B1 (Fe₃₃Ni₁Mo), C1 (Fe₃₂Ni₂Mo), D1 (Fe₃₀Ni₄Mo) e E1 (Fe₂₆Ni₈Mo), nos mesmos parâmetros pré-estabelecidos para a liga A1, foi realizada a caracterização microestrutural dessas ligas. Essas amostras mostraram níveis visuais de porosidade semelhantes à liga que não contém o elemento molibdênio, mostrando que a padronização dos parâmetros culminou em uma homogeneização entre os corpos de prova.

As micrografias óticas dessas ligas, figura 15, mostram que o nível de porosidade não apresenta uma mudança perceptível em nível visual de uma liga para outra, podendo a quantificação dessa porosidade ser objeto de futuros estudos.

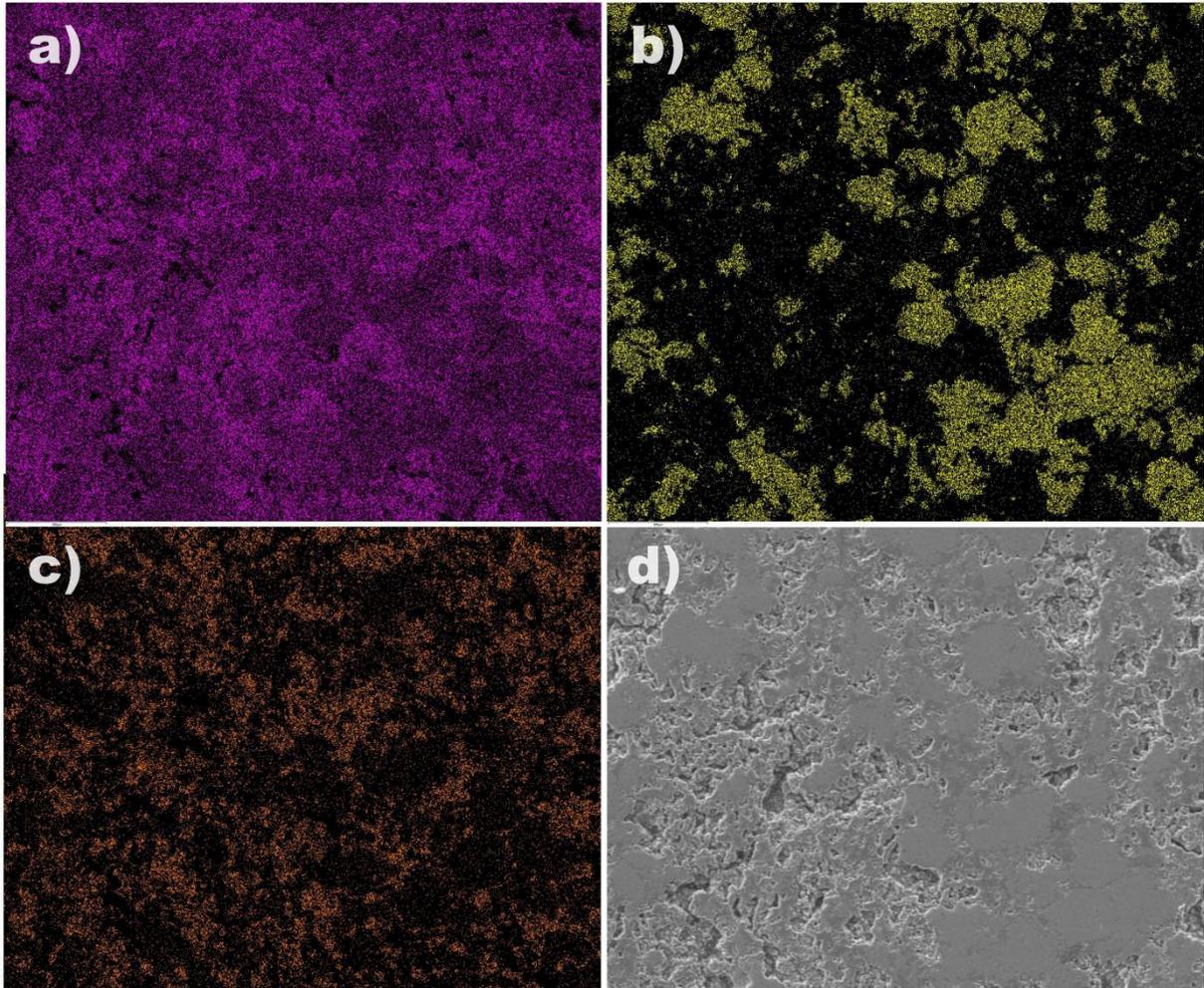
Figura 15 – Micrografias óticas das ligas Fe-Ni-Mo sinterizadas, sem ataque, com ampliações de 500x. a) Liga B1; b) Liga C1; d) Liga D1; e) Liga E1.



Na figura 15, em (a) está representada o corpo de prova B1, onde, como ficará comprovado mais tarde, a zona mais clara tem composições bem próximas do elemento Níquel e do Ferro, representando assim a fase Austenítica (γ') ou FeNi_3 . A fase um pouco mais escura é quase inteiramente composta por Ferro, com baixo teor de Níquel e Molibdênio disperso, indicando uma fase Ferrítica (α). A fase mais escura, onde está contido grande parte dos poros, é uma fase rica em Molibdênio e Ferro, indicando assim a fase Laves prevista pelo diagrama ou uma fase ferrítica metaestável endurecida por formação de solução sólida com o molibdênio, como já mencionado anteriormente. Em (b) é mostrado a micrografia do corpo de prova C1, mas não podemos notar nenhuma mudança no aspecto visual das fases em comparação com o corpo B1. O mesmo ocorre em (c), micrografia do corpo de prova D1 e (d), micrografia do corpo de prova E1.

A análise de dispersão dos elementos nas ligas contendo o elemento molibdênio não apresentaram mudanças consideráveis entre os corpos de prova, sendo então a análise quantitativa de maior significância para esse estudo. Na figura 16 é apresentado o EDS de área para mostrar a dispersão dos elementos na liga E1. Em (a) é visto a dispersão do Ferro na liga, mostrando-se mais homogêneo na liga, porém em concentrações mais altas em determinadas regiões. Em (b) é visto a dispersão do Níquel na mesma liga, tendo aspecto semelhante ao observado na liga A1. Em (c) é visto a dispersão do Molibdênio em E1. Podemos notar que o molibdênio é mais alto nas regiões ferríticas, sendo menor o seu teor nas regiões do composto de níquel. Em (d) é apresentada a Micrografia Eletrônica de Varredura da região analisada.

Figura 16 – Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) da liga E1 sinterizada com EDS de área. a) Zona de concentração do Ferro. b) Zona de concentração do Níquel. c) Zona de concentração de Molibdênio. d) Micrografia MEV da região do mapa de composição

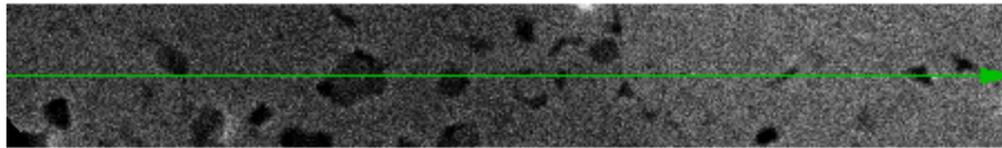
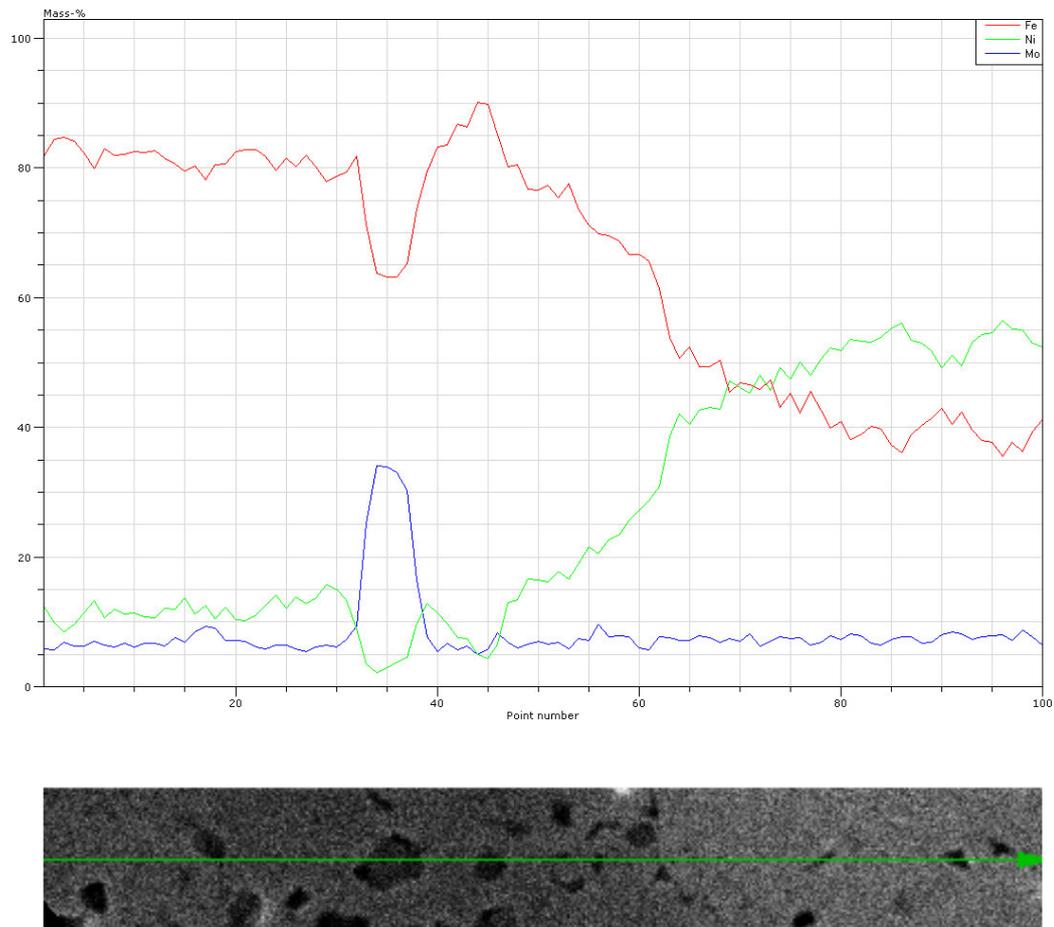


Fonte: Autoria Própria

5.4.1 Análise microestrutural da liga Fe-Ni-Mo (B1)

Para analisar a dispersão dos elementos nas fases, foi realizada uma análise química de linha (*Line Scan*), analogamente à feita para a liga A1. O perfil de composição de EDS da liga B1, contendo 1% de Molibdênio, é apresentado na figura 17.

Figura 17 – Perfil de composição de EDS linear para a liga B1 (Line Scan)



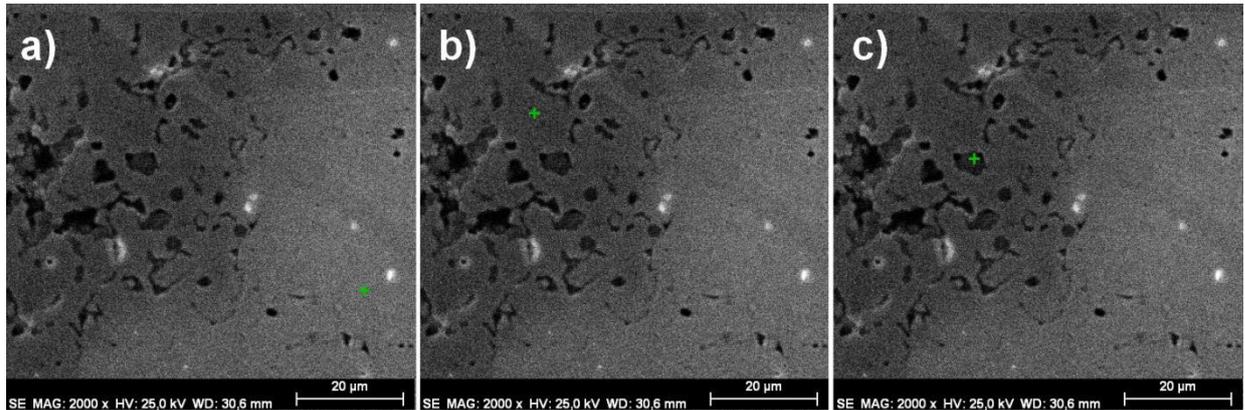
Fonte: Autoria Própria

Podemos perceber que, com o aumento do molibdênio, os teores de níquel na fase diminuem drasticamente, sobrando uma fase composta por partículas de Ferro e Molibdênio, como mostrado entre 30 e 40 μm . Nas demais áreas, podemos notar uma, entre 0 e 30 μm , com elevado teor de Ferro e baixo teor de níquel, com molibdênio disperso, comportamento típico das fases ferrita α . Na parte final da análise, após 40 μm , o ferro sofre um decréscimo acompanhado do aumento do teor de níquel até as duas ficarem com teor bastante parecidos, com o níquel sempre em maior teor, comportamento típico das fases FeNi_3 .

A análise pontual de EDS feita em cada uma das fases da liga é mostrada na figura 18. A micrografia apresenta a mesma região do corpo de prova B1, com

um aumento de 2000 vezes, e os pontos onde foram feitas as análises pontuais. Em (a), a análise foi feita na zona 01 (mais clara e condensada), Em (b), na zona 02, com coloração mais acinzentada e em (c), na zona 03, mais escura, próxima aos poros.

Figura 18 – Micrografia obtida por MEV com as regiões pontualmente analisadas.



Fonte: Autoria Própria

A imagem obtida mostra que, mesmo em grandes aumentos, ainda há certa porosidade no corpo de prova, como foi apresentado nas imagens óticas com um menor aumento. Essa porosidade geralmente ocorre próximo à fase rica em Ferro e Molibdênio. Lobo (2014) afirma que isso é um indicativo da densificação insuficiente desses elementos, provavelmente devido ao alto ponto de fusão do Molibdênio (2630°C) em relação aos demais componentes da liga.

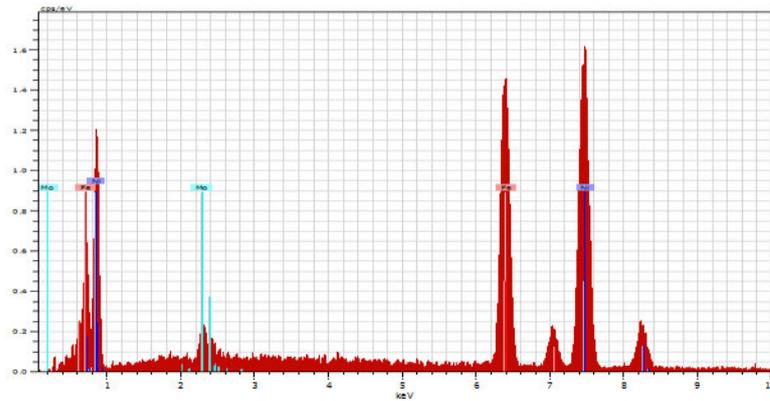
Andrade (2006) também afirma que a formação dessas fases próxima à fase α é facilitada porque as difusividades dos elementos Fe, Cr, Ni, Nb e Mo são cerca de duas ordens de grandeza mais elevadas na ferrita que na austenita.

A imagem 19 mostra os espectros obtidos no EDS pontual, onde cada região se refere à sua correspondente na figura 20.

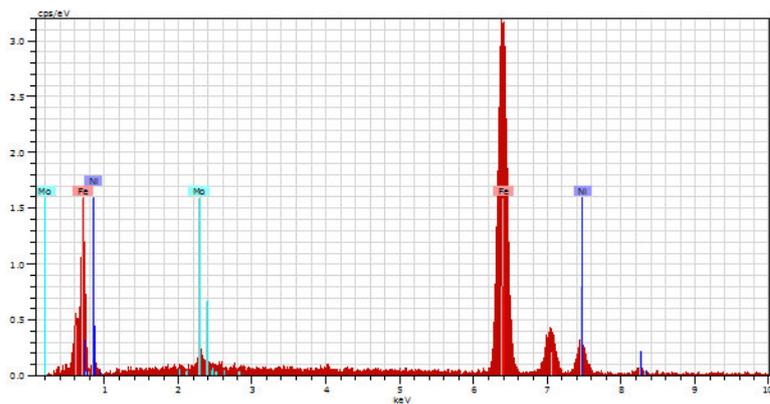
Em (a), podemos notar grandes picos referentes aos elementos Ferro e Níquel, com um pico relativamente pequeno indicando Molibdênio. Em (b), os picos que indicam os elementos Molibdênio e Níquel são praticamente irrisórios, enquanto o pico referente ao Ferro é bem elevado. Em (c), o pico do molibdênio já é bem

relevante juntamente com o pico indicando o elemento Ferro, enquanto o pico referente ao Níquel é quase inexistente.

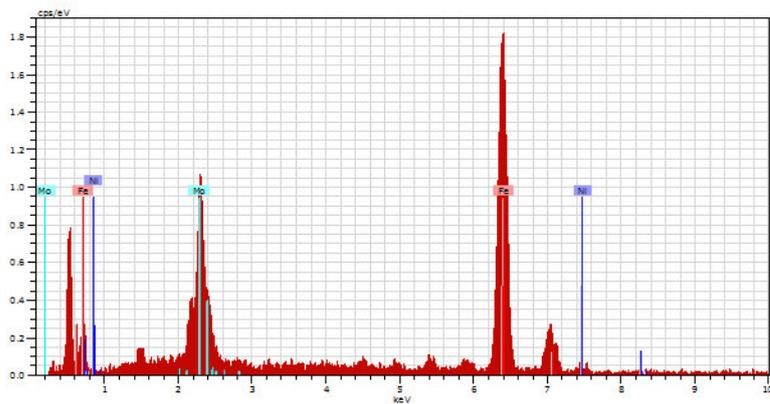
Figura 19 – Espectro de EDS pontual da liga B1. A) Zona 01. B) Zona 02. C) Zona 03



a)



b)



c)

Fonte: Autoria Própria

A tabela 04 apresenta a quantificação de cada elemento por zona analisada na figura 21, em %Wt.

Tabela 04 – Síntese da quantificação elementar em cada zona analisada por EDS na liga B1

Zona analisada	Ferro (Wt%)	Níquel (Wt%)	Molibdênio (Wt%)
Zona 01 – FeNi ₃	47,42	50,24	2,34
Zona 02 – Ferrita α	83,79	11,34	4,86
Zona 03 – Laves	73,99	1,83	24,18

Fonte: Autoria Própria

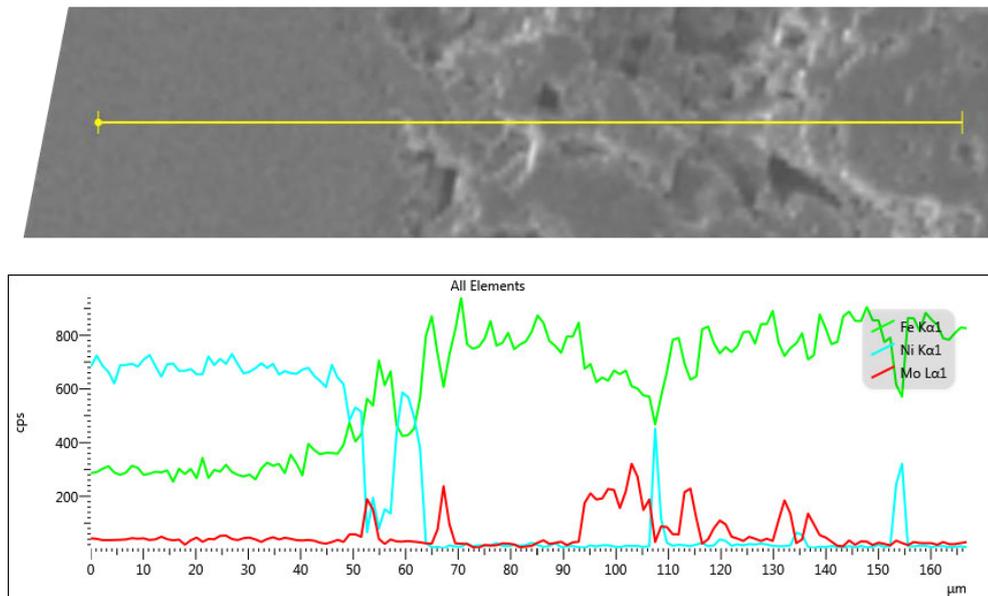
A zona 01 apresenta composição aproximada à região Austenítica verificada na liga A1, indicando que esta fase, FeNi₃, se repete em B1 acrescida de Molibdênio residual, dissolvido na matriz. Analogamente, a zona 02 apresenta composição de Ferrita α com molibdênio dissolvido. Já a zona 03, que não está presente na liga A1, tem um alto percentual de molibdênio e do elemento Ferro, como observado na tabela 04. Nela, o Níquel é residual, apresentando teor de 1,83%. Essa zona, como foi proposto anteriormente, é a fase laves, prevista pelo diagrama de equilíbrio.

5.4.2 Análise microestrutural da liga Fe-Ni-Mo (C1)

As mesmas análises realizadas nas ligas A1 e B1 foram feitas na liga C1. A figura 20 mostra a análise química de linha (*Line Scan*) para esse corpo de prova.

Podemos observar resultados bem próximos aos obtidos na liga B1. A fase ferrita α apresenta uma fase rica em Ferro e pobre nos outros elementos. A fase rica em molibdênio segue apresentando redução de níquel a níveis bem diminutos, com o Ferro seguindo a composição nominal da liga. A maior parte da fase Austenítica mostrada no EDS da figura 20 mostra a mesma discrepância entre o Ferro e o Níquel observada nas outras ligas. Em alguns pontos, os teores de Níquel e Ferro são bem próximos, novamente indicando a fase (γ').

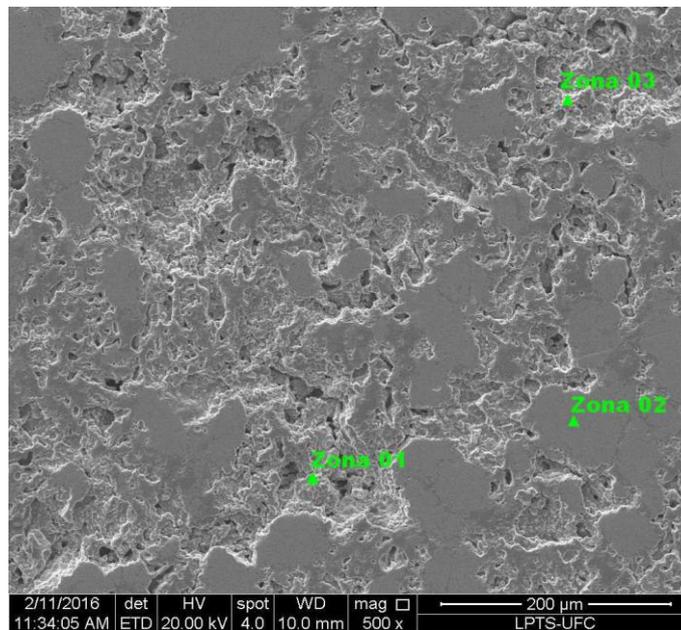
Figura 20 – Perfil de composição de EDS linear para a liga C1 (Line Scan)



Fonte: Autoria Própria

A análise pontual das zonas dessa amostra, Figura 21, nos mostrará resultados mais concretos sobre estas fases.

Figura 21 – Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) da liga C1 sinterizada, sem ataque, com ampliação de 500x, indicando as áreas pontualmente analisadas.



Fonte: Autoria Própria

Os resultados obtidos na análise de EDS foram quantificados e sintetizados na tabela 05.

Tabela 05 – Síntese da quantificação elemental em cada zona analisada por EDS na liga C1

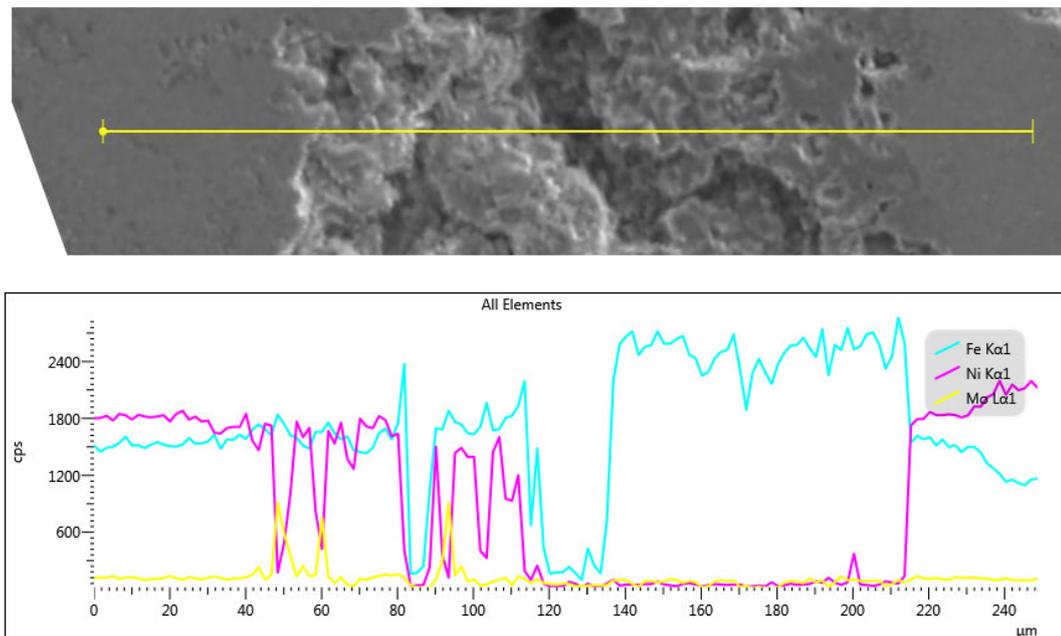
Zona analisada	Ferro (Wt%)	Níquel (Wt%)	Molibdênio (Wt%)
Zona 01 – Ferrita α	87,66	1,53	10,81
Zona 02 – FeNi ₃	19,26	80,24	0,50
Zona 03 – Laves	73,43	1,05	25,52

Fonte: Autoria Própria

5.4.3 Análise microestrutural das ligas Fe-Ni-Mo (D1)

O corpo de prova D1, com 4% de Mo, também foi submetido à análise por EDS. O resultado da composição em linha pode ser observado na figura 22.

Figura 22 – Perfil de composição de EDS linear para a liga D1 (Line Scan)



Fonte: Autoria Própria

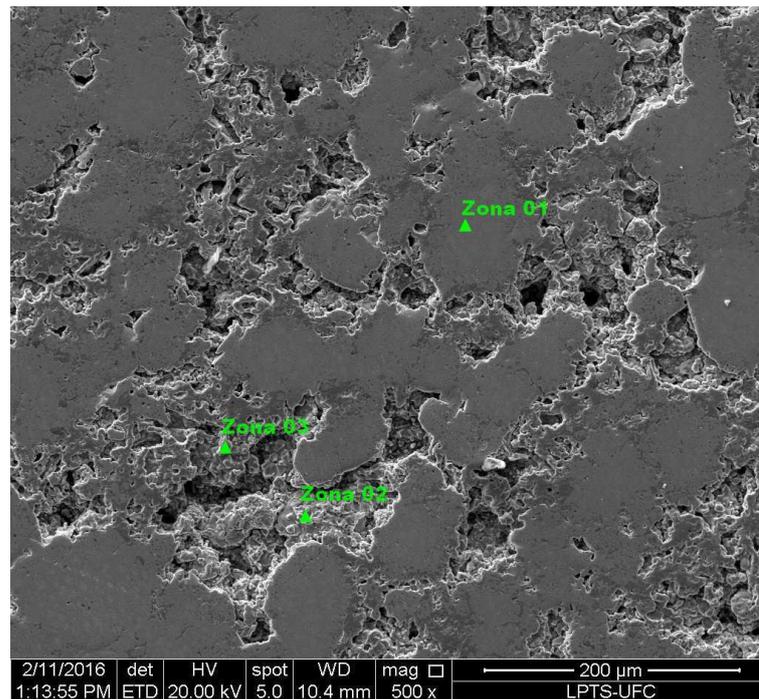
No *Line Scan* acima podemos observar uma fase com alto teor de Ferro e Molibdênio, com níquel bem reduzido. A fase ferrítica nesse corpo de prova apresentou teores levemente reduzidos de Ferro, em comparação com os corpos de

prova B1 e C1, e elevação nos teores de molibdênio e níquel. A fase rica em níquel manteve o mesmo padrão, com um leve aumento no teor de ferro.

No corpo de prova D1, em comparação com as outras ligas deste estudo, foi observado um aumento no número de fases precipitadas de Mo. Isso é demonstrado por Redmond *et al* (1978), que afirma que a quantidade de fases de Laves aumentam com o aumento da quantidade de Molibdênio no aço e ligas ferrosas, porque o aumento do teor desse elemento muda a curva de precipitação TTT favorecendo a precipitação das fases sigma, qui e de Laves.

A figura 23 mostra a análise de composição pontual nas fases da liga D1. A zona 01 mostra a fase $FeNi_3$, a zona 02 apresenta a fase Ferrita α e a Zona 03 a zona rica em precipitados de molibdênio, a fase Laves.

Figura 23 – Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) da liga D1 sinterizada, sem ataque, com ampliação de 500x, indicando as áreas pontualmente analisadas.



Fonte: Autoria Própria

A tabela 06 apresenta as composições médias dos elementos por fase.

Tabela 06 – Síntese da quantificação elemental em cada zona analisada por EDS na liga D1

Zona analisada	Ferro (Wt%)	Níquel (Wt%)	Molibdênio (Wt%)
Zona 01 – FeNi ₃	33,50	65,93	9,45
Zona 02 – Ferrita α	99,04	0,03	0,93
Zona 03 – Laves	70,88	3,67	25,45

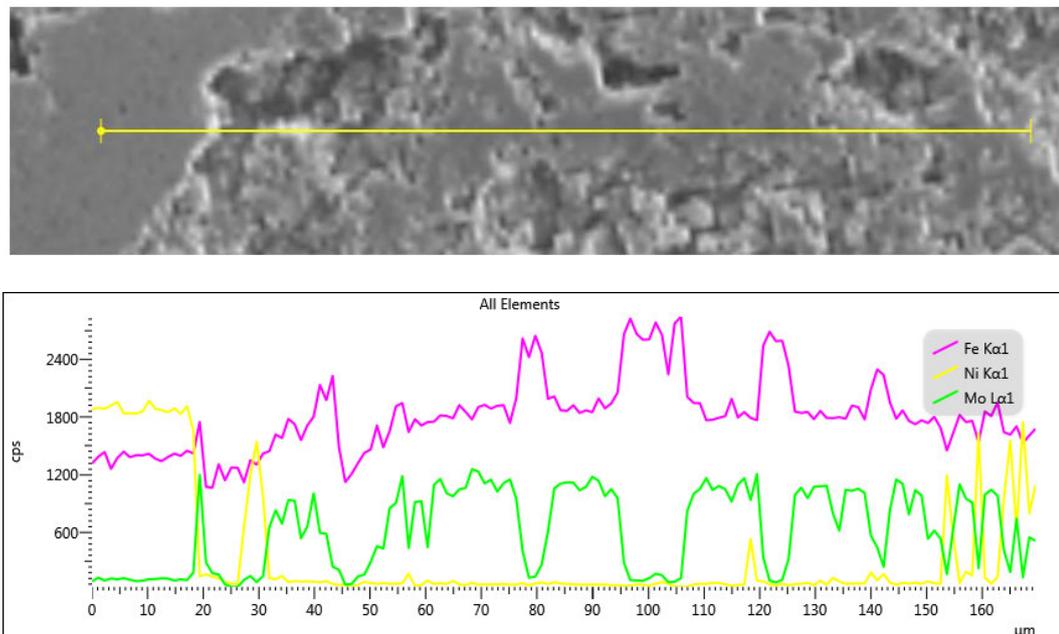
Fonte: Autoria Própria

Podemos perceber que o teor de molibdênio na fase de Laves é superior ao encontrado nos resultados das ligas B1 e C1, propondo um aumento na precipitação deste elemento para teores globais elevados e, conseqüentemente, um possível aumento no valor das propriedades mecânicas de dureza e resistência com o aumento do teor deste elemento na liga, como será estudado mais tarde.

5.4.4 Análise microestrutural das ligas Fe-Ni-Mo (E1)

O corpo de prova E1, com 8% de Mo, foi submetido à análise por EDS. O resultado da composição em linha pode ser observado na figura 24.

Figura 24 – Perfil de composição de EDS linear para a liga E1 (Line Scan)



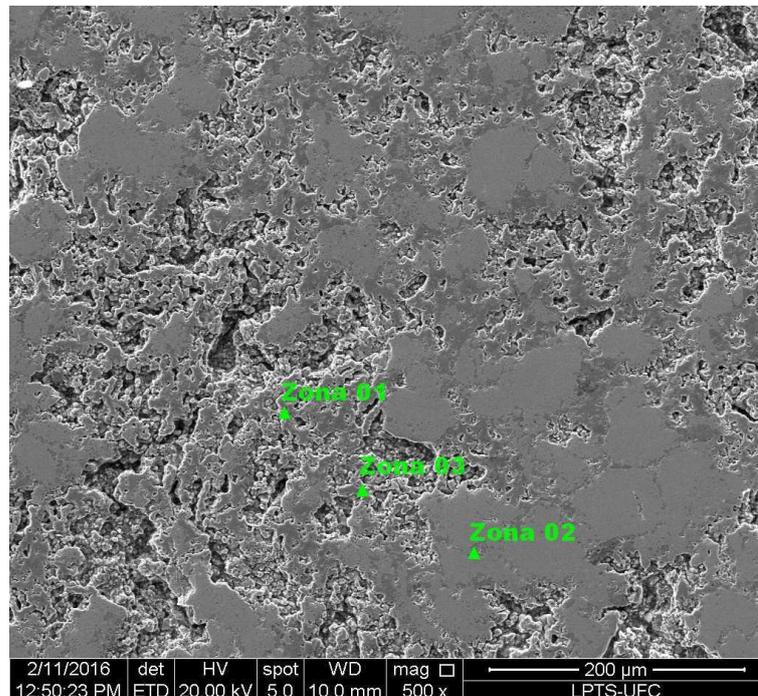
Fonte: Autoria Própria

Podemos perceber que a fase Laves neste corpo de prova possui teor de molibdênio bem mais próximo do teor de ferro e aparece em maior quantidade por

área analisada, como já foi constatado anteriormente neste estudo. A ferrita α possui característica semelhante à mostrada em D1. A região rica em níquel nessa liga apresenta teor desse elemento reduzido em algumas áreas, se comparado com B1, que pode ser indicativo de que o composto intermetálico FeNi_3 tenha dificuldade de se formar nessas condições. Isto pode ser consequência da diminuição do teor desse elemento na composição global de E1, comparado ao teor global de B1.

A análise de EDS pontual dessa liga é apresentada na figura 25, onde a Zona 01 representa a fase Ferrita α , a Zona 02 representa a região rica em Níquel e a Zona 03 a fase precipitada de molibdênio.

Figura 25 – Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) da liga E1 sinterizada, sem ataque, com ampliação de 500x, indicando as áreas pontualmente analisadas.



Fonte: Autoria Própria

A composição da fase precipitada em E1 apresenta teores elevados de Molibdênio e Ferro, com níquel residual quase nulo. A fase Austenítica apresenta uma diminuição do teor de Níquel, o que pode acarretar no aumento do limite de escoamento e de tenacidade pela diminuição da temperatura de transição frágil/dúctil (ANDRADE, 2006).

A tabela 07 mostra as médias de composição por fase na liga E1.

Tabela 07 – Síntese da quantificação elemental em cada zona analisada por EDS na liga E1

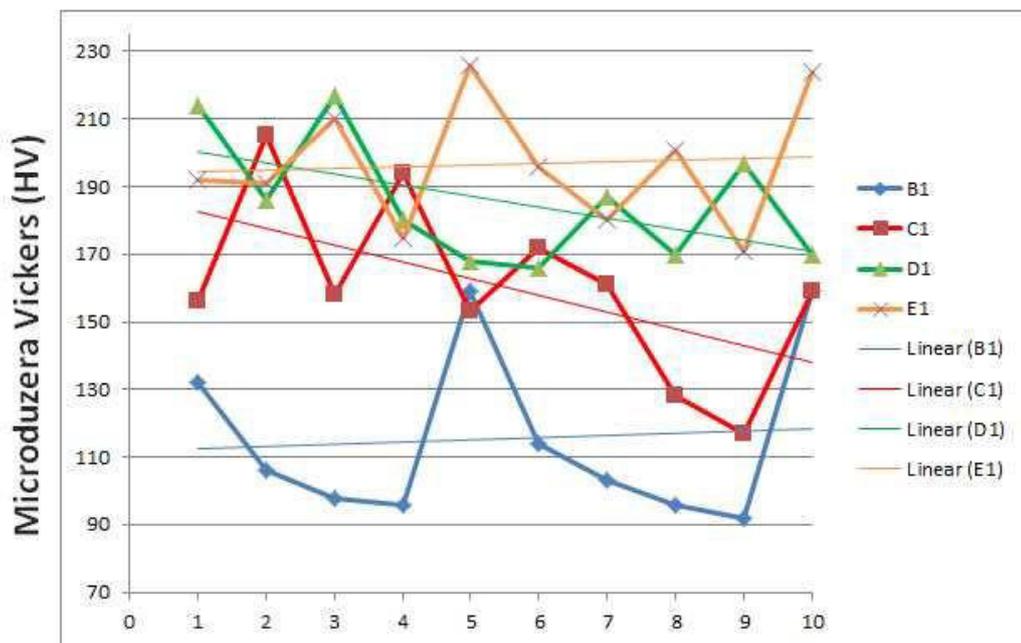
Zona analisada	Ferro (Wt%)	Níquel (Wt%)	Molibdênio (Wt%)
Zona 01 – Ferrita α	90,66	3,29	6,06
Zona 02 – FeNi ₃	28,29	71,29	0,42
Zona 03 – Laves	67,85	1,59	30,56

Fonte: Autoria Própria

5.5 Análise de dureza das ligas Fe-Ni-Mo (B1, C1, D1 e E1)

A dureza dos corpos de prova B1, C1, D1 e E1 é demonstrada na figura 31. Os resultados mostram os valores medidos e sua linha de tendência, mostrando que o valor médio de dureza cresce com o aumento do teor de molibdênio na liga.

Gráfico 02 – Curva da média e tendência das microdurezas (HV) das ligas FeNiMo



Fonte: Autoria Própria

A tabela 08 mostra os valores de dureza média e o desvio padrão para os corpos de prova analisados.

Tabela 08 – Síntese das médias e desvios padrões dos valores de dureza das ligas FeNiMo

	B1	C1	D1	E1
Média de dureza (HV)	115,43	160,3	185,5	196,6
Desvio Padrão	25,71	26,39	18,66	19,04

Fonte: Autoria Própria

Além dos maiores valores de dureza, os corpos de prova D1 e E1 mostram um menor valor de desvio padrão, sugerindo uma maior homogeneidade na estrutura, causando menos imprecisões nas medidas.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir que:

A simulação das fases obtidas pelo Thermocalc representa uma previsão da microestrutura dos corpos de prova A1, B1, C1, D1 e E1 em condições de equilíbrio, sendo possível obter as fases estáveis Ferrita (α), FeNi_3 e Fe_2Mo em condições lentas de resfriamento. Uma fase metaestável Austenita (γ') também foi encontrada.

O elemento molibdênio se difunde em maior concentração nas fases ferríticas que nas fases austeníticas ou FeNi_3 , provando a maior difusividade entre esse elemento e o ferro pra formar precipitados Fe_2Mo .

Quanto maior o teor global de molibdênio na liga, maior o teor desse elemento nos precipitados Fe_2Mo e maior a quantidade de precipitados dispersos na matriz ferrítica.

Quanto maior o teor global de molibdênio na liga, maior o resultado médio de dureza desta. Porém, o crescimento do padrão de dureza não se mostrou linear, o que pode indicar que há um limite de alcance de dureza para algum teor específico desse elemento na composição global.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência do controle da atmosfera na formação das fases nas ligas estudadas.
- Análise da resistência ao desgaste das ligas Fe–Ni e Fe–Ni–Mo.
- Análise da influência das fases ferríticas e precipitados de molibdênio na formação de poros nessas ligas.
- Estudo da dureza limite das ligas Fe–Ni–Mo e do teor ideal de molibdênio para maximizar esta propriedade.
- Análise das difrações de Raio–X dos pós e das amostras para a verificação de possíveis mudanças de fases no processo de sinterização.
- Análise das difrações de Raio–X para a verificação de possíveis novas fases e precipitados não mostrados nesse estudo.

REFERÊNCIAS

ALVAREZ-ARMAS, I. **Duplex Stainless Steels: Brief history and some recent alloys, Recent Patents on Mechanical Engineering**. Vol. 1, pp. 51-57. 2008.

ANDRADE, Thiago Fontoura de. **PRECIPITAÇÃO DE FASE DE LAVES NO AÇO INOXIDÁVEL SUPERFERRÍTICO 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb**. 2006. 85 f. dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

BAIRD, J. D.; JAMIESON, A. “High Temperatura Tensile Properties of Some Synthesized Iron Alloys Containing Molybdenum and Chromium”. **Journal of the Iron and Steel Institute**, V. 204. November, 1972.

BUBANI, F. D. C. et al. “Efeitos da adição de níquel em ligas ferro-cromo. Parte I: Propriedades mecânicas”. Rem: **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 1. 2007. ISSN 0370-4467.

CALADO, W. R. **Envelhecimento dinâmico em um aço resistente ao fogo com substituição parcial do Cu e Cr por P e Si**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2008.

CHIAVERINI, Vicente. **Tecnologia mecânica: Processos de Fabricação e Tratamento**, 2. Ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1986.

CHIAVERINI, Vicente. **Metalurgia do pó: Técnicas e Produtos**. 3. Ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1992.

CHIJIWA, R.; TAMEHIRI, H.; UEMORI, R.; HORII, Y.; YOSHIDA, Y.; FUNATO, K. **Development and Practical Application of Fire-Resistant Steel for Buildings**, Nippon Steel Technical Report. 1993.

COUTINHO, C. A. B., **Materiais Metálicos para engenharia**. 1. ed. Belo Horizonte: Fundação Chrsitiano Ottoni, 1992.

FURUKIMI, O.; YANO, K.; TAKAJO, S. “New composite-type alloyed 2%Ni-1%Mo steel powder for ultrahigh-strength sintered components”. **Advances in P/M and particle materials**, 1995.

GALLAS, Márcia Russman. **Efeitos das Altas Pressões, Temperatura e Bombardeamento Iônico em Ligas INVAR FeNi**. 1992, 137 f. Tese (Doutorado) - Departamento do Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1992.

GAŚIOR, W.; MOSER, Z.; DEBSKI, A. "Heat of formation of FeNi 70, FeNi 73.5 and FeNi 80 ordered alloys from the homogenous region of the FeNi 3 phase", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 487, n. 1, 2009. ISSN 0925-8388.

GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ. **A Metalurgia do Pó: Alternativa econômica com menos impacto ambiental**. 1. Ed. São Paulo: Metallum Eventos Técnicos, 2009.

HONEYCOMBE, R. 29th HATFIELD MEMORIAL LECTURE: Ferrite. **Metal Science**, v. 14, n. 6, 1980. ISSN 0306-3453.

HWANG, S. J. "The effect of microstructure and dispersoids on the mechanical properties of NiAl produced by mechanical alloying", **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**. V. 7. 2000.

KOZELKOVA, I. et al. "Kinetics of Austenite to Martensite Transformations in Iron-Nickel-Carbon Alloys during their cooling or tensile testing", **Journal de Physique Iv**, Paris, V. 5. Dezembro, 2005.

LIN, C.; HONG, S.; LEE, P. "Formation of NiAl-Al₂O₃ intermetallic matrix composite powder by mechanical alloying technique", **Intermetallics**. V. 8. Setembro, 2000.

LOBO, Cândido Jorge de Sousa. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS Fe-Ni e Fe-Ni-Mo PROCESSADAS POR METALURGIA DO PÓ**. 2012. 159 f. tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

MARTINS, M.; BONAVINA, L. F. **Efeito da temperatura na microestrutura do aço ASTM A890 GR 6A**. 58º Congresso anual da ABM. Rio de Janeiro: [s.n.]. 2003.

MARTINS, M.; FORTI, L. R. N. "Effect of aging on impact properties of ASTM A890 Grade 1C super duplex stainless steel". **Materials Characterization**, v. 59, p. 162–166, 2008.

Metals Handbook, **American Standard Mechanical Engineering**, V. 6, 9. Ed., 1994.

MOCELLIN, F., MELLERAS, E., BOEHS, L., GUESSER, W. L. **Estudo da usinabilidade do ferro fundido vermicular em ensaios de furação**. Cobef, 2003.

MORO, Norberto; AURAS, André Paegle. Processos de Fabricação: Metalurgia do pó e o futuro da Indústria. **Revista Tecnológica do Instituto Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, setembro 2007.

NILSON, J. O. **Overview: Super duplex stainless steels**. *Materials Science of Technology*, v. 8, n. 8, p. 685-700, 1992.

NUNES, Raul Almeida. **Conformação de Materiais**. 1. Ed. Rio de Janeiro, 2003.

PALMEIRA, M. A. A. et al. UMA PROPOSIÇÃO METODOLÓGICA PARA A AVALIAÇÃO DA COMPACTAÇÃO DE PÓS. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 1, 2007. ISSN 0370-446.

R. F. STEIGERWALD, H. J. DUNDAS, R. D. REDMOND, R. M.; DAVISON. **The Physical metallurgy of Fe-Ni-Mo Ferritic stainless steels**. In: *Stainless steel*, 77, edited by R. Q. BARR. Climax Molybdenum Company. 1978.

SCHAERER, Magna Maria Monteiro. **ANÁLISE NUMÉRICA DO COMPORTAMENTO DE DENSIFICAÇÃO DE PÓS METÁLICOS RESULTANTE DO PROCESSO DE COMPACTAÇÃO UNIAXIAL**. 2006. 89 f. tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

STRAFFELINI, G; MOLINARI, A.; DANNINGER, H. **Impact notch toughness of high-strength porous steels**, *Mat. Sci. and Eng. A*, v. 272, 1999.

SURYANARAYANA, C. "Mechanical alloying and milling", **Progress in Materials Science**. V. 46. 2001.

VERMA, N.; UPADHYAYA, A. "Effect of Phosphorus addition Effect of Phosphorus addition as sintering as sintering activator activator in Sinter in Sinter in SinterHardened alloy Hardened alloy Hardened alloy steels", **JUMR**. 2006.

YANG, C.-W.; WILLIAMS, D.; GOLDSTEIN, J. "A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperatures (< 400 C) ". **Journal of phase equilibria**, v. 17, n. 6, 1996. ISSN 1054-9714.