

**UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SANTA CATARINA**

JORGE HEBERT ECHUDE SILVA

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE LIGA $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (%
At.), EM ESTADO AMORFO, EM MATRIZ DE Fe E
AÇO SINTERIZADO

Florianópolis
1998

JORGE HEBERT ECHUDE SILVA

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE LIGA $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$
(% ATÔMICO), EM ESTADO AMORFO, EM
MATRIZ DE Fe E AÇO SINTERIZADO**

Estudo dilatométrico e microestrutural

Tese apresentada ao curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof.Dr.Aloísio Nelmo Klein

Departamento de Engenharia Mecânica

Laboratório de Materiais

Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis - abril de 1998

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE LIGA $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (% ATÔMICO), EM
ESTADO AMORFO, EM MATRIZ DE Fe E AÇO SINTERIZADO**

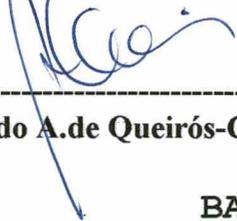
Estudo dilatométrico e microestrutural

JORGE HEBERT ECHUDE SILVA

ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM ENGENHARIA
ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA E APROVADA EM SUA FORMA
FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA



Prof.Dr.Aloísio Nelmo Klein- Orientador

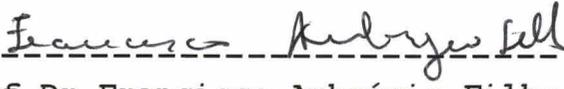


Prof.Dr.Abelardo A.de Queirós-Coordenador do Curso

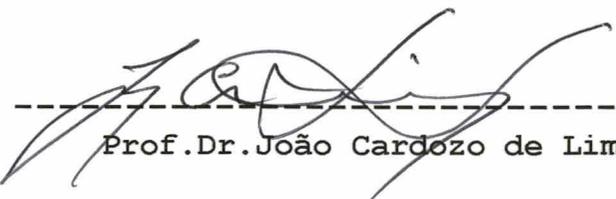
BANCA EXAMINADORA



Prof.Dr.Aloísio Nelmo Klein



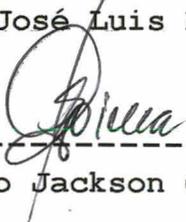
Prof.Dr.Francisco Ambrósio Filho



Prof.Dr.João Cardozo de Lima



Prof.Dr.José Luis Duarte Ribeiro



Prof.Dr.Severino Jackson Guedes de Lima

Florianópolis, 08 de abril de 1998

Escrever / não escrever

**escrever é um suicídio branco.
um consumir-se
no fogo brando das palavras.**

**não escrever, um suicídio em branco.
um consumir-se sem metáforas.**

Sérgio de Castro Pinto (UFPB)

À minha Socorro e a nossos filhotes:
Karina, Titina, Jorginho e Joschi

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Aloísio N. Klein pela orientação, aulas, incentivo e amizade.

Ao Prof. Francisco Ambrózio Filho, que desde o exame de qualificação, incentivou o tema desta pesquisa.

Aos Professores João Cardoso, Valdir Soldi e Humberto Riella pelo apoio, conselhos e consultas técnicas.

A Rubens Maribondo pela ajuda generosa e a perspicácia de análise no decorrer dos trabalhos experimentais.

Ao Prof. Pedro Bernardini pelas aulas, amizade e inestimável apoio.

Ao Prof. José Luis Duarte Ribeiro pelos conselhos e ensinamentos.

A todos os que fazem o Departamento de Tecnologia Mecânica da UFPB, a equipe do Prof. Severino Jackson e aos colegas que se envolveram com problemas vinculados a esta pesquisa (Fernando, Benedito, Renato, Simplício, Romualdo, Riul).

A Cristina, secretária do DTM e amiga, pela dedicação e ajuda.

A todos os professores, funcionários e bolsistas do Laboratório de Materiais da UFSC.

À CAPES pelo financiamento através do PICD.

Aos bons companheiros: Adriano, João Batista, Furokawa e Pedro pelas horas de ócio passadas juntos.

Aos amigos Romualdo, Áurea, Antônio Guilherme, Moreira, Francisca e Shirley pelo apoio nas horas difíceis.

E especialmente a Deus, pois sem sua ajuda nada teria conseguido.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E NATUREZA DO PROBLEMA	1
2	REVISÃO DE LITERATURA	5
3	METODOLOGIA E MATERIAIS	26
3.1	OBTENÇÃO DO MATERIAL AMORFO	26
3.2	OBTENÇÃO DOS PÓS EM ESTADO AMORFO	29
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE PARTIDA	34
3.4	PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO	39
4	SINTERABILIDADE E EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL	41
4.1	ESTUDO DO SISTEMA Fe-Fe ₇₅ Si ₁₀ B ₁₅ SEM MOAGEM DA MATRIZ	41
4.1.1	ASPECTOS GERAIS	41
4.1.2	INVESTIGAÇÃO DA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL NO CAMPO ALFA	51
4.1.3	INVESTIGAÇÃO DA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL NO CAMPO GAMA	55
4.1.4	INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA DO ADITIVO	56
4.1.5	DISCUSSÃO	59
4.2	INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CARBONO	68
4.2.1	VARIAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DO ADITIVO	68
4.2.2	DISCUSSÃO	73
4.3	INFLUÊNCIA DA MOAGEM EM ATRITOR	75
4.3.1	COMPORTAMENTO DO FERRO PURO	75
4.3.2	ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DE FERRO COM MOAGEM MAIS ADITIVO	82
4.4	SISTEMA Fe-Fe ₇₅ Si ₁₀ B ₁₅ COM MOAGEM CONJUNTA EM MOINHO ATRITOR	84
4.4.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	84
4.4.2	RESULTADOS OBTIDOS	88
4.4.3	ANÁLISE ESTATÍSTICO E MODELAGEM	91
4.4.4	DISCUSSÃO	100
5	PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS	107
6	CONCLUSÕES	111
	RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	113
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1** - Diagrama de Venn ilustrando aplicações da Metalurgia do pó. 5
- FIGURA 2** - Curvas DSC de ligas hipotéticas que possuem intervalo de super-resfriamento no estado líquido (curva amarela), e das que cristalizam a temperaturas inferiores a temperatura de transição vítrea (curva azul). 10
- FIGURA 3** - Esquema do processamento usado por Kawamura para obter “bulks amorphous” a partir de fitas obtidas por melt-spining das ligas $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$. Nos quadros da direita, listam-se as principais variáveis de controle de processo. 11
- FIGURA 4** - Ilustração esquemática dos termogramas (TMA) das ligas ZrAlNiCu, obtidos por Kawamura, para uma taxa de aquecimento de 20 K/min e carga de 3 MPa . 12
- FIGURA 5** - Diagrama T-T-T (esquemático) da liga $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ obtido com taxa de aquecimento de 0,33 K/s (\cong 20 K/min) [Kawamura *et al.*, 1997]. 13
- FIGURA 6** - Esquema da matriz usada por Kawamura *et al.* para ligas $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ com $T_g = 652K$, $T_x = 757K$, $T_m \cong 1072K$. 14
- FIGURA 7** - Esquema de deformações médias para extrusão de ligas de Al 2024-T351 com fator de atrito de $0.4 Y_0$. Semi-ângulo da matriz de 30° e redução de 6.25. A distribuição para o aço SAE 1112 não apresenta diferenças significativas. 15
- FIGURA 8** - Ciclos térmicos recomendados por Kawamura *et al.* Para fabricação de peças amorfas e nanocristalinas. Acima, “heating-up pressing cycle”; abaixo, isothermal pressing cycle” 18
- FIGURA 9** - Fluxograma do processamento para obtenção de peças nanocristalinas. 19
- FIGURA 10** - Fluxograma de algumas possíveis rotas de processamento de ligas de Fe e aço com adição de fase amorfa, sem recurso a sinterização assistida por pressão. 21
- FIGURA 11** - Corte isotérmico a $1050^\circ C$ do diagrama de equilíbrio Fe-Si-B, indicando a composição da liga selecionada ($Fe_{75}Si_{10}B_{15}$ at.%). 24

- FIGURA 12** - Corte isotérmico a 1150°C do diagrama de equilíbrio Fe-Si-B, indicando a composição da liga selecionada ($\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ at.%). 25
- FIGURA 13** - Desenho esquemático do equipamento para o processo de solidificação rápida “melt-spinning”. 26
- FIGURA 14** – Imagens de fita amorfa, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), 120X, sem ataque. (a) Superfície solidificada por condução com o volante; (b) superfície solidificada por condução e convecção. 28
- FIGURA 15** - Partículas de $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (amorfo 1) após 2 horas de moagem em moinho SPEX, (a) 100 X, (b) 200X. 29
- FIGURA 16** - Partículas de $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (amorfo 1) após 4 horas de moagem em moinho SPEX, (a) 100 X, (b) 200X. 30
- FIGURA 17** - Partículas de $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (amorfo 1) após 8 horas de moagem em moinho SPEX, (a) 100 X, (b) 200X. 30
- FIGURA 18** - Partículas de $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (amorfo 1) após 8 horas de moagem em moinho SPEX, (a) 100 X, (b) 200X. 31
- FIGURA 19** – Imagem MEV de partículas de material amorfo ($\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$) durante etapa de moagem em moinho SPEX. As setas apontam para trincas em fase de propagação. 400X. 32
- FIGURA 20** - Partículas de $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (amorfo 1) após 38 horas de moagem em moinho SPEX, com tolueno, 400X. 32
- FIGURA 21** - Redução do tamanho de partícula do aditivo em função do tempo de moagem em moinho tipo SPEX 8000. Volume da jarra de 100 ml, carga de 10 g, uma esfera de aço ferramenta de 15 mm de diâmetro (massa de 13,8 g) e tolueno como meio refrigerante. 33
- FIGURA 22** - Imagem MEV dos pós atomizados 1000B da Hogänäs Corporation. 400X. 35
- FIGURA 23** - Histograma para a distribuição por tamanho dos pós de Fe tipo 1000 B. 36
- FIGURA 24** - Histograma para massa acumulada dos pós de Fe tipo 1000 B. 37
- FIGURA 25** - Curvas de distribuição por tamanho de partícula, (massa acumulada,%). 37

- FIGURA 26** - Curva de compactabilidade com desvio padrão para os pós de Fe, tipo 1000B (Hogånäs) 38
- FIGURA 27** – Densidades a verde e final de compactados de Fe + X (% em peso) de aditivo $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$ amorfo com X variando de zero até 32 % em massa. 44
- FIGURA 28** - Curvas obtidas em ensaios de dilatométrica. Retração linear para ferro sem aditivo e com adição de 2 % e 4 % de partículas de $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$, em estado amorfo. 46
- FIGURA 29** - Curvas obtidas em ensaios de dilatométrica. Retração linear para Fe com 32 % (em massa) de partículas $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$. 47
- FIGURA 30** - Curvas superpostas de ensaios de dilatométrica do agregado e de análise térmica diferencial do aditivo (taxa de aquecimento de 20 °C/min). 48
- FIGURA 31** - Ciclos térmicos usados para a investigação da mudança microestrutural do Fe 1000B com 4 % de aditivo, com 2 horas de moagem e mistura em moinho Y. 51
- FIGURA 32** – a): aditivo sem tratamento térmico (a verde, ciclo A); b): aditivo após ciclo B (620 °C); c): matriz, aditivo e interface após aquecimento até 780 °C (ciclo C). Sem ataque. 52
- FIGURA 33** – a): matriz, aditivo e interface obtida após ciclo térmico D (920 °C) sem ataque; b): precipitados finos no aditivo deixados em evidência pelo ataque com nital (2 %); c): matriz, aditivo e interface, 2000X com ataque (nital 2 %). 53
- FIGURA 34** – Imagem MEV de corpo de prova obtido com o ciclo térmico F. Taxa de aquecimento de 20 K.min⁻¹ até 920 °C com permanência de uma hora em patamar. Sem ataque. 54
- FIGURA 35** - Microestrutura obtida de Fe com 32 wt.% de aditivo sinterizado a 1220°C com patamar isotérmico de 30 minutos, atmosfera de H₂, taxa de aquecimento de 20 °C/min. Sem ataque. 55

- FIGURA 36** – Fe com 32 % de aditivo (38 horas de moagem em SPEX, $d_{50} = 20 \mu\text{m}$).
Imagem MEV, sem ataque, 200X. 57
- FIGURA 37** – Imagem MEV da microestrutura de Fe com 32 % de aditivo (38 horas de SPEX). Ataque: Nital (2 %), 800 X. 58
- FIGURA 38** – Difractograma de corpo de prova com Fe + 32 % de aditivo. 60
- FIGURA 39** – (a): esquema de arranjo atômico no estado amorfo e (b): modelo de limite de grão. [Lin e Duwez, 1969; Waseda e Masumoto, 1975; Verhoeven, 1987). 61
- FIGURA 40** – Difractograma do aditivo $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$. Fonte de Cu ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). 63
- FIGURA 41** – Difractograma teórico, obtido usando um modelo de esferas rígidas. Em linhas verdes os picos principais do Fe (comprimento proporcional a intensidade). 63
- FIGURA 42** – Diagrama de Ellingham, contendo as reações mais prováveis e a interseção com o gás H_2 (analítico, tipo 5.0) na temperatura de sinterização. 66
- FIGURA 43** - Imagens MEV de Fe com 4 % de aditivo (2 horas de SPEX) e 1 % de carbono, sinterizadas a $1220 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 minutos. 2000X. ataque nital 2 %. 69
- FIGURA 44** – Espectros de energia dispersiva para as regiões de matriz e perlítica (acima) e para os precipitados P (abaixo). Liga Fe + 4 % de aditivo ($d_{50} = 200 \mu\text{m}$) + 1 % de carbono. 70
- FIGURA 45** – Imagem MEV da liga Fe + 4 % de aditivo (38 h SPEX). 200X, sem ataque. 71
- FIGURA 46** – Espectro de energia dispersiva para óxido incluído em amostras de Fe com 4 % de aditivo (38 horas de moagem em SPEX) + 1 % de carbono. 72
- FIGURA 47** - Curvas de dilatométrica de corpos de prova, ensaiados com 4 % de aditivo e 1% de carbono. O aditivo da curva, em vermelho, foi moído em SPEX por 38 horas e o da curva, em preto, por 2 horas. 74
- FIGURA 48** – a): Partículas de Fe 1000B após moagem por 1,6 horas; b): por 4 horas.
Imagem MEV, 200X. 75
- FIGURA 49** – a): Partículas de Fe 1000B após moagem por 6,4 horas; b): por 8 horas.
Imagem MEV, 200X. 76

- FIGURA 50** - Curvas de análise DTA de Fe (tipo 1000B) com 1,6 ; 4; 6,4 e 8 horas de moagem, em moinho tipo atritor (1000 rpm, meio líquido = tolueno, relação de carga = 10). 77
- FIGURA 51** – Mudanças de densificação (densidade a verde → final) para sinterização de corpos de prova de Fe 1000B sem aditivo, com 4, 6,4 e 8 horas de moagem. 79
- FIGURA 52** - Curvas de ensaios de dilatométrica para Fe com 4, 6,4 e 8 horas de moagem, até 1210 °C. Fase de aquecimento, sem patamar isotérmico. 81
- FIGURA 53** - Arranjos para dois fatores: (a): fatorial; (b): composto de segunda ordem com pontos centrais (“central composite”). 85
- FIGURA 54** - Retração linear, diametral e volumétrica para os 20 experimentos do delineamento experimental 91
- FIGURA 55** – Análise de Pareto para retração linear. 93
- FIGURA 56** – Influência da variação dos fatores sobre a retração linear prevista pelo modelo 94
- FIGURA 57** - Curvas de nível, da superfície de resposta para retração linear, em função do teor de aditivo (abscissas) e do tempo de moagem (ordenadas). 95
- FIGURA 58** - Representação cúbica das respostas previstas pelo modelo no espaço Q, tm, T (acima) e no espaço Q, tm, ts (abaixo), dentro dos intervalos correspondentes aos níveis ± 1 . 96
- FIGURA 59** - Análise de Pareto para retração diametral. 98
- FIGURA 60** – Efeitos sobre a retração diametral previstos pelo modelo. 99
- FIGURA 61** - Curvas de nível, para a retração volumétrica, em função do teor de aditivo e do tempo de moagem. 99
- FIGURA 62** - Densidade final para os 20 experimentos do delineamento experimental. Densidades a verde obtidas com pressão de compactação constante. 101

- FIGURA 63** - Vista geral das microestruturas dos corpos sinterizado a): E1B2-5 (-, +, +, -) e b): E1B2-10 (0, 0, 0, 0). As setas apontam para formações óxidas (A, B) e porosidade C. 103
- FIGURA 64** - Detalhe com 800X de porosidade dentro de grão (A) e poro em contorno de grãos com formações óxidas em seu interior. 104
- FIGURA 65** - Morfologia dos óxidos selecionados para investigação de composição, a): E1B2-5 (-, +, +, -); b): E1B2-10 (0, 0, 0, 0). 104
- FIGURA 66** - Espectros EDS de óxidos no experimento E1B2-5. a): Centro da partícula; b): interface com a matriz. 105
- FIGURA 67** - Espectros EDS de óxidos no experimento E1B2-10 a): Centro da partícula; b): região clara da fase óxida; c): região escura. 105

LISTA DE SÍMBOLOS

1. T_x : Temperatura de início de cristalização.
2. T_g : Temperatura de transição vítrea.
3. T_m : Temperatura de fusão.
4. η : viscosidade
5. $T_{\eta \text{ min}}$: Temperatura para viscosidade mínima.
6. σ : tensão aplicada.
7. $d\varepsilon/dt$ = taxa de deformação.
8. T_d : limite superior de temperatura, inferior a T_x , que permite manter o estado amorfo.
9. $\bar{\varepsilon}$: deformação média.
10. Z/R_0 : coordenada adimensional, ao longo do eixo da feira ou matriz de extrusão.
11. R_0 : raio de entrada na feira ou na matriz de extrusão.
12. r : raio de saída na feira ou na matriz de extrusão.
13. f_s : fator de atrito na feira ou na matriz de extrusão.
14. Y_0 : tensão de fluência média do material.
15. BCC: estrutura cúbica de corpo centrado.
16. FCC: estrutura cúbica de fases centradas.
17. P_c : pressão de compactação.
18. ρ_i : densidade inicial ou a verde.
19. ρ_F : densidade final, após sinterização.
20. T_s : temperatura de sinterização.
21. t_s : tempo de permanência em patamar isotérmico.
22. $\Delta L/L_0 = (L_f - L_0)/L_0$, retração linear sendo: L_0 , L_f = comprimentos inicial e final, resp.
23. $\Delta\Phi/\Phi_0 = (\Phi_f - \Phi_0)/\Phi_0$, retração diametral sendo: Φ_0 , Φ_f = diâmetros inicial e final resp.
24. $\Delta V/V_0 = (V_f - V_0)/V_0$, retração volumétrica com : V_0 , V_f = volumes iniciais e final resp.
25. $\Psi = (\rho_s - \rho_v)/(\rho_t - \rho_v)$ = parâmetro de densificação sendo: $\rho_s = \rho_F$, densidade final ou após a sinterização, $\rho_v = \rho_i$, densidade a verde ou inicial, ρ_t = densidade teórica do material (maciço, sem poros).

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Avaliação de algumas ligas com potencial para o uso com matriz de Fe.	22
TABELA 2 - Massa específica aparente, escoabilidade e características dimensionais.	34
TABELA 3 - Granulação obtida pelo método de separação por peneiras.	36
TABELA 4 - Compactabilidade (massas específicas aparentes, em g/cm^3) diâmetro médio e diâmetro d_{50}) dos pós de Fe usados nos experimentos.	38
TABELA 5 - Parâmetros usados e resultados obtidos em testes preliminares de diluições de $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ em matriz de Fe (tipo 1000B, Höganäs).	43
TABELA 6 - Densidades teóricas das diluições estudadas.	45
TABELA 7 - Reações do sistema Fe- FeO- Fe_3O_4 entre 500 °C e 600 °C.	49
TABELA 8 - Valores obtidos por EDAX para óxido na amostra.	72
TABELA 9 - Ensaio realizados com Fe 1000B, com moagem e sem aditivo, sinterizados a 1210 °C sem patamar isotérmico de permanência.	78
TABELA 10 - Ensaio realizados com Fe 1000B com moagem e com 2 % de aditivo sinterizados a 1210 °C sem patamar de permanência isotérmico.	82
TABELA 11 - Correspondência por nível entre valores reais e codificados.	88
TABELA 12a - Fatores codificados (X_i) e respostas (Y_i) por bloco e experimento.	89
TABELA 12b - Valores reais dos fatores (A= % de aditivo, B= tempo de moagem, C= temperatura de sinterização, D= tempo de permanência em patamar isotérmico) e respostas (retração linear, diametral, volumétrica e fator de densificação) por bloco e experimento.	90
TABELA 13 - Tabela ANOVA para retração linear como obtido do STATGRAF.	92
TABELA 14 - Tabela ANOVA para retração diametral.	97
TABELA 15 - Alguns resultados de destaque do delineamento experimental.	102
TABELA 16 - Valores medidos por EDS-EDAX para E1B2-5 e E1B2-10 (% at.).	106

RESUMO

A sinterização de agregados de pó ferro com partículas de $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (% atômico) em estado amorfo, com e sem adição de carbono, foi investigada em relação a vários aspectos. Fitas da liga aditiva, obtidas por solidificação rápida (melt-spinning), foram transformadas em partículas, por moagem em moinho de alta energia, tipo SPEX 8000, e misturadas a pó de ferro do tipo atomizado, em teores de até 32 % em massa de aditivo (1,95 wt.% de Si e 1,12 wt.% de B). A sinterização e a evolução microestrutural foram estudadas, usando-se técnicas de dilatométrica, análise térmica diferencial (DTA) e microscopia ótica e eletrônica. Para melhoria da interface matriz-aditivo, foram usadas técnicas de inserção do aditivo na matriz (por moagem em moinho atritor). Adicionou-se carbono com o propósito de reduzir pequenas partículas de compostos óxidos, detectados quando o tamanho médio do aditivo era de 20 μm . Foi realizada a separação dos efeitos oriundos do aditivo e da moagem, usando-se como referência a sinterização de corpos de prova de ferro e aço sem aditivo. Para investigar a importância dos fatores sobre a retração volumétrica foi usado um delineamento experimental, com quatro fatores em dois níveis e ponto central. A análise mostra que, nos níveis investigados, os fatores significativos são o percentual de aditivo e o tempo de moagem. É proposto um modelo com poder de explicação das variações de 98 %. O trabalho permite concluir que existem dois potenciais como causa da força motora da sinterização: um relacionado a mobilidade do Si e B, do aditivo na matriz, e outro, ligado a formação de fase líquida. A baixas temperaturas, os finos precipitados e a microestrutura de grãos submicrométricos do aditivo não podem ser aproveitados por causa de uma barreira interfacial de compostos óxidos. A 1150 °C, a formação de fase líquida deixa uma microestrutura regular com formações de eutético $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$, em contorno de partícula. Quando o aditivo é adicionado com dimensões menores que 20 μm , formam-se óxidos estáveis, como SiO_2 e B_2O_3 , impossíveis de serem reduzidos, nas condições de ensaio experimentadas.

ABSTRACT

The sintered specimens of powder iron with $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (% atomic) particles in amorphous phase, with and without carbon addition, was investigated on several aspects. Ribbons of the additive, obtained by melt-spinning, were transformed in particles, for milling in mill of high energy, type SPEX 8000, and were mixed with iron atomized powders up to 32 % in mass of additive (1,95 wt.% of Itself and 1,12 wt.% of B). The sintering and the microstructure development have been studied by using dilatometric techniques, Differential Thermal Analysis (DTA) and optic and electronic microscopic methods. For improvement of the head matrix-additive interfaces, techniques of insert the additive into the matrix, by using a friction miller, were tested. The carbon addition was investigated with the aim of small oxides reduction. The separation of the effects derived from the additive and the milling time has been realized by using an experimental design with four factors and two levels with central points. The additive amount and the milling time are the significant factors. An empiric model, which has a definition power of 98 %, shows that in the examined levels, the significant factors are the additive amounts and the time of milling. The work allows to conclude that there are two potentials that cause the driving force of sintering: one of them related to the silicon and boron mobility, the other one connected with the liquid phase formation. At low temperatures, fine precipitated particles and the microstructure of submicrometric grains cannot be used because of an interfacial barrier of oxides compounds. At 1150 °C a liquid phase formation improved the densification but, if additives with dimensions belows 20 μm are added, the results can be stable oxides like SiO_2 and B_2O_3 , which cannot be reduced under the used testing conditions.

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO E NATUREZA DO PROBLEMA

A fabricação de materiais metálicos amorfos (“metal-glass” ou vidros metálicos) é relativamente recente [1]. Essa classe de materiais surgiu do esforço de pesquisas com o objetivo de obter-se microestruturas com grãos de dimensões nanométricas e, de maneira mais geral, de obter materiais metaestáveis com novas propriedades. Por um lado, pela lei de Hall-Petch [2], sabia-se da forte correlação entre a resistência de um material metálico e o inverso do tamanho médio de seus grãos. Por um outro lado, existiam evidências empíricas de que, por métodos tradicionais de refino de grão (combinações de trabalho a frio e tratamentos térmicos), não se conseguiria baixar a barreira dimensional de 1 μm de tamanho médio de grão. A descoberta destes materiais é, também, uma consequência natural do empenho na diminuição de custos de produção (têmpera direta a partir do estado líquido, semelhante ao processo de lingotamento contínuo em siderurgia).

Inicialmente, o estudo dos vidros metálicos tinha como alvo a produção de materiais com algum tipo de peculiaridade nas propriedades que não dependem de rede. Como resultado, foram obtidos materiais de notáveis propriedades magnéticas e elétricas [3]. Depois, um grande esforço foi concentrado na procura de sobresaturação de solutos, resultando em várias patentes de ligas leves à base de alumínio, concorrentes em resistência mecânica com ligas à base de titânio [4]. Em geral, os processos de fabricação patenteados (pela Allied Signal para ligas leves) apresentam o inconveniente da necessidade de

encapsulamento, desgaseificação e trabalho a morno*¹, para conseguir peças a partir de fitas obtidas por processos de solidificação ultra-rápida, tipo “melt-spinning” ou “Splatt-quenching”. As tentativas de se obter componentes maciços (bulk amorphous) a partir de fitas, só obteve sucesso com ligas do sistema Zr-Al-Ni-Cu, após um rigoroso controle de variáveis de processo, especialmente temperatura, pressão e tempo. Contudo, as propriedades da própria liga são determinantes para o produto final ser amorfo, nanocristalino, microcristalino ou degenerar em um material com grãos de dimensões normais (Kawamura *et al.*, 1997) [5].

O uso de ligas em estado amorfo como precursoras de materiais com grãos nano e micrométricos, para aplicações estruturais começou a ser divulgado recentemente e oferece um vasto campo para a investigação. Uma das dificuldades do uso de ligas amorfas, como precursoras de outros materiais, é a pouca informação existente quanto a sua resposta aos tratamentos térmicos e termo-mecânicos. Sendo assim, é de interesse científico o estudo do comportamento desta classe de materiais, em condições termodinâmicas que restabeleçam sua volta ao equilíbrio sobre controle típico das técnicas de metalurgia do pó (MP).

O sistema Fe-Si-B apresenta uma série de vantagens relativas. Entre elas, a facilidade de amorfização (que permite verticalizar a investigação) e a possibilidade de contraste com informações disponíveis dos sistemas Fe-Si, Fe-C-Si, e Fe-B, bem como, de sistemas ternários similares (Fe-Mo-B, Fe-C-B).

¹ Processamentos de conformação a temperaturas homólogas (quociente entre a temperatura absoluta de processamento e a temperatura absoluta de fusão do material) entre 0,4 e 0,6.

Neste ponto, convém salientar que a adição do elemento boro a ligas de base ferrosa, é uma prática muito difundida em metalurgia do pó. Quanto a seus efeitos no processo de sinterização, as investigações em diversos sistemas [6, 7] mostram que é um elemento ativador. Os mecanismos que o levam a este comportamento ainda não são claros. O átomo de B é próximo, em tamanho, ao de C. A química inorgânica dos dois elementos apresenta muita semelhança. Os diagramas de equilíbrio Fe-C e Fe-B são similares com um campo austenítico restrito onde o composto Fe_2B é análogo ao Fe_3C .

Entretanto, os limites de solubilidade do boro nas fases α -Fe e γ -Fe em equilíbrio com Fe_2B são objeto de conjectura. Não somente da extensão da formação de solução sólida mas também do modo de formação da solução, substitucional, intersticial ou ambas [8].

Do ponto de vista dos efeitos mecânicos, o B aumenta notavelmente a temperabilidade (“hardenability”) dos aços, mesmo quando presente em concentrações muito pequenas. O aumento da temperabilidade apresenta-se linear com o teor de B até 0.004 % em massa (0.02 % at.). Acréscimos além dessa quantidade não aumentam esse efeito. O aumento da temperabilidade em aços hipo-eutetóides é atribuído a um retardamento da taxa de nucleação de ferrita e bainita, mas está provado que o boro não tem efeito sobre suas taxas de crescimento. Estudos com espectroscopia Auger tem mostrado que o B, da mesma forma que outros solutos intersticiais, segrega rapidamente sobre a superfície do Fe durante o recozimento, causando saturação superficial a 800 °C [ibid.8].

O estudo da sinterização de agregados de pó de Fe, com adição de partículas da liga $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$ em estado amorfo, poderá levar a compreensão das formas de reação de uma

solução sobresaturada de B, em resposta a tratamentos térmicos que levem o material a condições de equilíbrio termodinâmico. A vantagem da presença do Si, nesse aditivo, fica evidenciada, observando-se que este elemento amplia muito o campo α do Fe, facilitando, teoricamente, a mobilidade do elemento boro.

A opção pelo estado amorfo do aditivo, malgrado o custo que isso representa, vêm da necessidade científica de se verificar se alguns mecanismos fundamentais da metalurgia do pó são confirmados, quando o material de partida está em estado metaestável, na passagem pelos estados intermediários até a cristalização. Entre eles, o efeito de difusão por contorno de grão na passagem de nanocristais para microcristais, bem como a contribuição da reação exotérmica ao mudar de estado amorfo para cristalino.

Com esse objetivo, o presente trabalho tem como proposta a análise da evolução morfológica, dimensional e microestrutural de compactados de pós da liga $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, em estado amorfo, misturados com pós de ferro até 32% em massa, com e sem adição de carbono, no decorrer de tratamentos térmicos variados. Inclui-se também neste estudo os efeitos da moagem em moinho tipo atritor sobre a resposta durante a sinterização.

Para atender esse objetivo, foram empregadas diversas técnicas de caracterização, como, ensaios de dilatometria, microdureza, análise térmica diferencial (DTA), microscopias ótica e eletrônica (MEV), análise EDX e difratometria de raios X.

CAPÍTULO 2 REVISÃO DE LITERATURA

O diagrama de Venn da Figura 1, idealizado por German [9], para expor as razões que motivam o uso dos processos de metalurgia do pó (MP) nas mais diversas áreas industriais, apresenta um campo de interseção, que representa o conjunto de aplicações ideais. Assim podem ser entendidas as razões que sejam factíveis (técnica e cientificamente) e as que apresentem menores custos relativos e unicidade de processos (processos cativos).

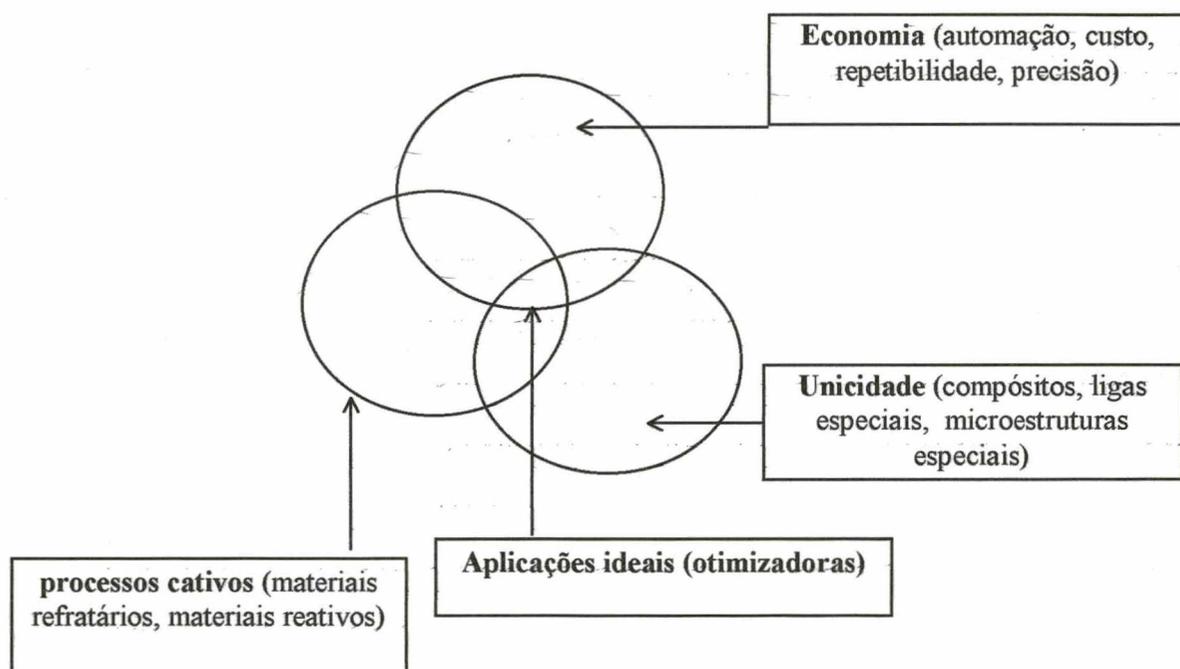


FIGURA 1 - Diagrama de Venn ilustrando aplicações da metalurgia do pó (German, 1994).

Os exemplos dados por esse autor, para processos onde a metalurgia do pó é a única opção disponível, compreendem a fabricação de filtros, a fabricação de materiais compósitos

e de materiais cuja microestrutura é projetada de tal forma que se torna obrigatório partir-se de uma matéria-prima em forma de pó. Partir de pós tem-se mostrado uma forma eficaz de controle dos fenômenos de nucleação e crescimento de grão, bem como dos fenômenos de precipitação, sempre presentes em processos termicamente ativados.

No grupo de processos cativos, destaca-se o processamento de materiais refratários e reativos. A obtenção de tungstênio metálico é um notável exemplo de tecnologia (química e de metalurgia do pó) que resiste a inovações, há décadas.

A automação dos processos de fabricação, o avanço tecnológico na fabricação de pós e aditivos (aglomerantes, lubrificantes, ativadores) e o progresso conseguido no controle de propriedades, têm permitido um direcionamento industrial, para a fabricação de componentes. Os processos de fundição e microfundição, vêm sendo substituídos com vantagens em termos de economia de reprocessamento e refugo, assim como repetibilidade e qualidade microestrutural. O mesmo está acontecendo com o processo de forjamento, até há pouco considerado insubstituível para a fabricação de componentes de alto nível de compromisso estrutural. A rota seguida neste caso é a sinterização seguida de conformação, minimizando energia e excessos de material requeridos durante a pressurização da matriz.

Em essência, são argumentações de cunho econômico que prevalecem quando se trata de grandes produções seriadas. E, a economia de escala tende a favorecer as técnicas da metalurgia do pó, com maior potencialidade [*ibid.* p.22] nas seguintes áreas:

- a) produção em grande escala de componentes estruturais de alta qualidade de ligas de Fe;
- b) consolidação de materiais de alta performance densos, e onde a confiabilidade seja o fator mais importante;
- c) fabricação de materiais de difícil processamento com microestrutura projetada para aplicações específicas;
- d) consolidação econômica de ligas especiais, tipicamente compósitos contendo mistura de fases;
- e) síntese de materiais em estado de não equilíbrio tais como amorfos, microcristalinos ou ligas meta-estáveis;
- f) processamento de componentes complexos de formas incomuns.

Das áreas mencionadas, possuidoras de ingredientes para o crescimento contínuo, a síntese de materiais em estado de não equilíbrio é uma das que apresenta maior número de desafios. Isso deve-se, em grande parte, aos níveis insuficientes de informação sobre suas respostas aos tratamentos térmicos. Também porque as pesquisas eram dirigidas, fundamentalmente, ao estudo de suas propriedades elétricas e magnéticas, campo das aplicações mais notáveis.

Dentre os indicadores que apontam para a necessidade de aprofundar o conhecimento das propriedades desta classe de materiais e suas respostas aos tratamentos térmicos, merecem destaque:

- a passagem do estado metaestável para o estado de equilíbrio (cristalino) é sempre acompanhada de trocas térmicas, com os arredores;
- a solubilidade no estado metaestável pode ser muito estendida, em relação à do estado de equilíbrio;
- novas fases, inexistentes no estado de equilíbrio, podem surgir quando são realizados tratamentos térmicos adequados;
- mediante tratamentos térmicos, é possível obter-se microestruturas nanocristalinas;
- existem lacunas de informação quanto aos mecanismos que dominam a cristalização dos materiais metálicos vítreos, e, também, quanto ao comportamento interfacial amorfo-cristalino após ativação térmica.

A ênfase da pesquisa, até a década de 80, concentrava-se na produção de ligas para usos eletromagnéticos, ligas leves de alta resistência para a indústria aeroespacial e algumas poucas ligas desenvolvidas para brasagem. A meta de produzir peças integralmente de material amorfo (“bulk amorphous materials”) teve seu primeiro sucesso divulgado em 1997, por Kawamura *et al.* [10]. É previsível que, a partir deste marco, aconteçam avanços no desenvolvimento de novos materiais.

Uma das características das ligas obtidas por processos de solidificação rápida (RST) é a possibilidade de conservar, em solução, teores de soluto muito maiores que os máximos obtidos em condições de equilíbrio. Essa extensão da solubilidade resulta da rápida extração de calor e conseqüente dificuldade da repartição difusional dos componentes, durante a solidificação. A quantidade de soluto em excesso pode mudar drasticamente as características

da liga, gerando novos materiais com propriedades notáveis. Por enquanto, os grandes destaques são os materiais para aplicações magnéticas (magnetos soft e hard), elétricas (resistores com resistividade independente da temperatura) e ligas leves de alta resistência (Al-Li, Al-Zn-Mg-Cu-Co) para aplicações na indústria aeroespacial.

A consolidação de peças a partir de pós de ligas metálicas amorfas não pode ser feita simplesmente pelos métodos tradicionais da MP. Em geral, as ligas de material amorfo cristalizam-se à temperaturas próximas da metade da temperatura absoluta de fusão, não permitindo a ativação térmica adequada para a difusão, chave da sinterização convencional. Outro obstáculo é a alta resistência mecânica (geralmente situada entre 1 e 3 GPa a temperatura ambiente), o que torna difícil (ou impossível) a compactação a frio [*ibid.* 10]. As tentativas de superar esses obstáculos têm sido a ativação térmica, a temperaturas bem inferiores à de cristalização, auxiliada por processos de conformação. Os processos de conformação devem provocar tensões cizalhantes, capazes de destruir eventuais camadas de óxidos superficiais, promovendo o contato de adesão entre partículas. Por enquanto, só algumas ligas podem ser processadas por esta rota. As pesquisas indicam a necessidade de uma temperatura de cristalização (T_X) superior à de transição vítrea (T_G). Quanto maior for o valor do intervalo $T_X - T_G = \Delta T_X$, menores as dificuldades na consolidação. Este intervalo de temperatura entre a transição vítrea e o início da cristalização é chamado de “região de superresfriamento líquido” e tem sido proposto como uma medida da estabilidade térmica do líquido super-resfriado (“supercooled liquid region”). A Figura 2 mostra, de forma esquemática, as diferenças entre curvas DSC de ligas que possuem um intervalo ΔT_X e as que cristalizam a temperaturas inferiores à de transição vítrea.

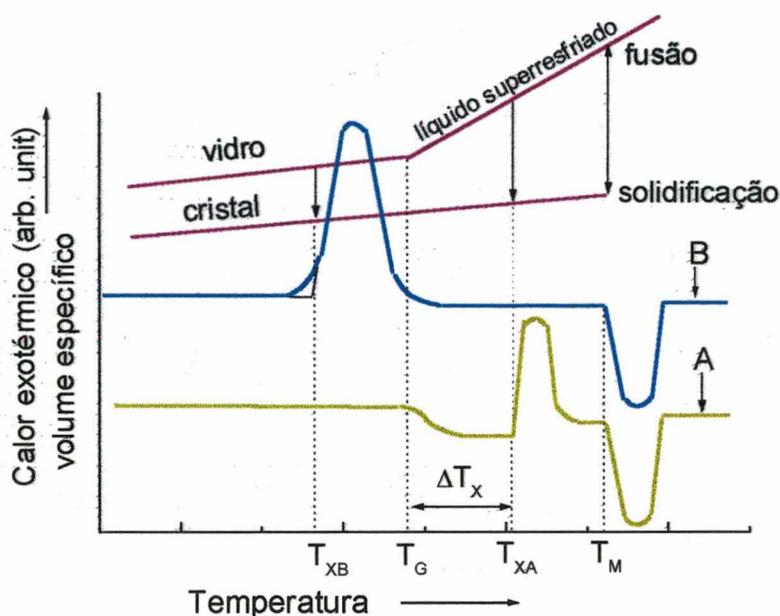


FIGURA 2 - Curvas DSC de ligas hipotéticas A e B que possuem intervalo de superresfriamento no estado líquido (curva amarela), e das que cristalizam a temperaturas inferiores a temperatura de transição vítrea (curva azul) [10].

A chave para a consolidação de ligas amorfas está em conformar, no modo homogêneo, dentro do intervalo de temperatura definido por T_G e T_X . A temperatura de transição vítrea T_G é invariante, mas a de cristalização T_X é dependente da taxa de aquecimento. Quando existe um $\Delta T_X = T_X - T_G \gg 0$, o processamento adequado encontrado por Kawamura *et al.* é o mostrado no esquema da Figura 3.

Para a liga $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$, usando-se uma taxa de aquecimento de 0,67 K/s (40 °C/min), a curva DSC apresenta $\Delta T_X = 757 \text{ K} - 652 \text{ K} = 105 \text{ K}$. Quando a taxa é de 0,33 K/s

(20 K/min) há uma mudança para $\Delta T_x = 735 \text{ K} - 652 \text{ K} = 83 \text{ K}$. Essas são janelas admissíveis para a conformação morna. Apenas dentro desse intervalo de temperaturas é possível conformar, sem perder as propriedades da liga amorfa.

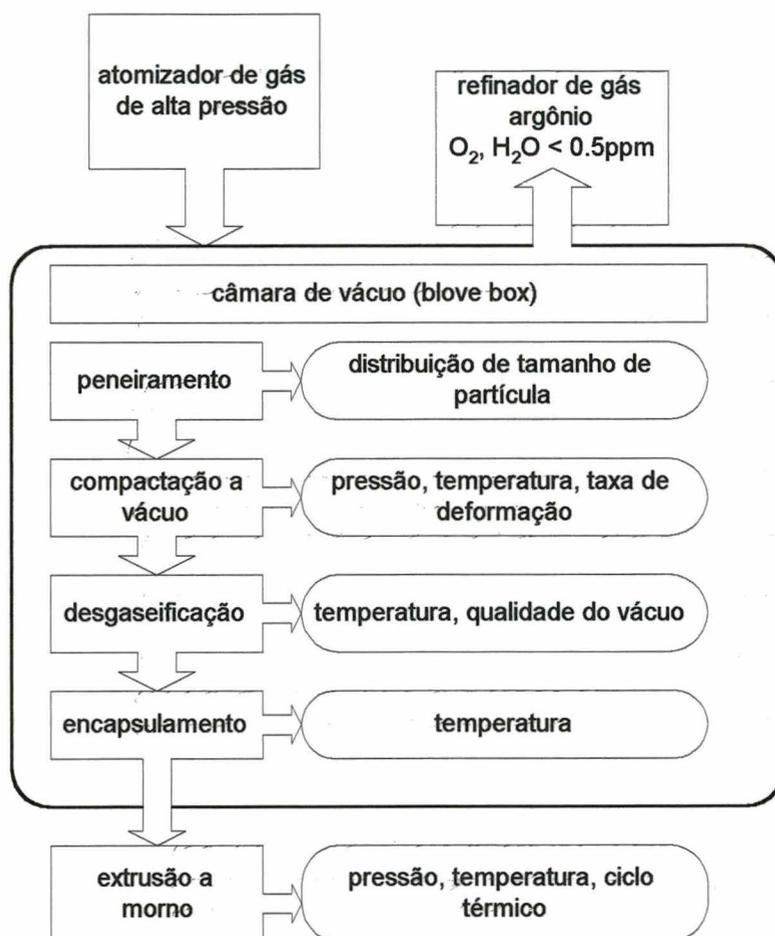


FIGURA 3 - Esquema do processamento usado por Kawamura para obter peças maciças (“bulks amorphous”) a partir de fitas obtidas por melt-spinning da liga $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$. Reproduzido com autorização dos autores [10].

Quando é realizado um ensaio de análise termomecânica (TMA), com solicitação de 3 MPa e com taxa de aquecimento de 20 °C/min, a liga responde como mostrado na Figura 4.

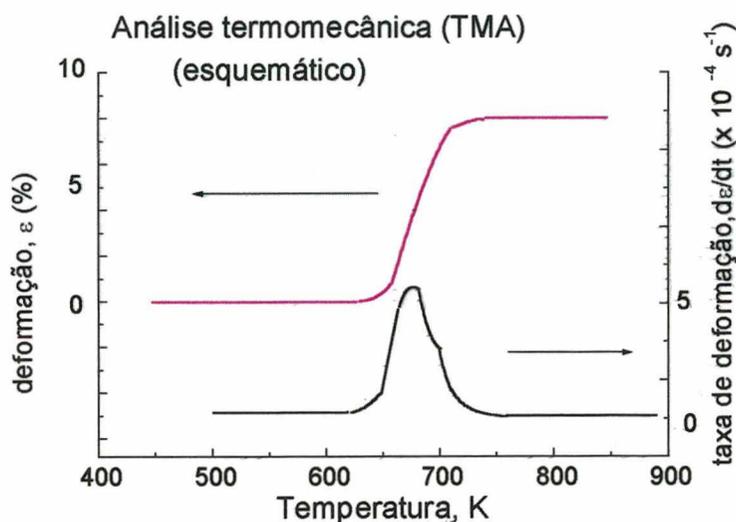


FIGURA 4 - Ilustração esquemática das curvas de análise termomecânica (TMA) das ligas ZrAlNiCu, obtidos por Kawamura, para uma taxa de aquecimento de 20 K/min e carga de 3 MPa. Reproduzido com autorização dos autores [*ibid.* 10].

Observa-se que existe um intervalo de fluxo newtoniano (fluxo viscoso), que começa à temperatura de transição vítrea (T_G) e que é abruptamente interrompido, ao chegar na temperatura de cristalização. Para estimar o tempo disponível para a conformação, a uma dada taxa de aquecimento, é necessário ter-se uma estimativa do aumento de temperatura, gerado pela conformação. Para isso, os autores usam a seguinte técnica:

- a) levantamento de uma curva TTT (temperatura-tempo-transformação) construída medindo o tempo de início da reação exotérmica devida a cristalização. Isso é feito por análise DSC durante recozimento isotérmico de corpos de prova, aquecidos a diversas temperaturas com taxa de aquecimento constante;

- b) estimativa da mínima viscosidade: o cálculo é feito pela expressão $\eta = \sigma / 3 (d\varepsilon/dt)$ onde η é a viscosidade em Pa.s, σ a tensão aplicada em Pa e $d\varepsilon/dt$ a taxa de deformação no intervalo de temperatura de deformação newtoniana. Com esse valor, pode-se estimar do diagrama T-T-T (ver Figura 5, pontos experimentais em vermelho), o tempo disponível para a retenção da fase amorfa.

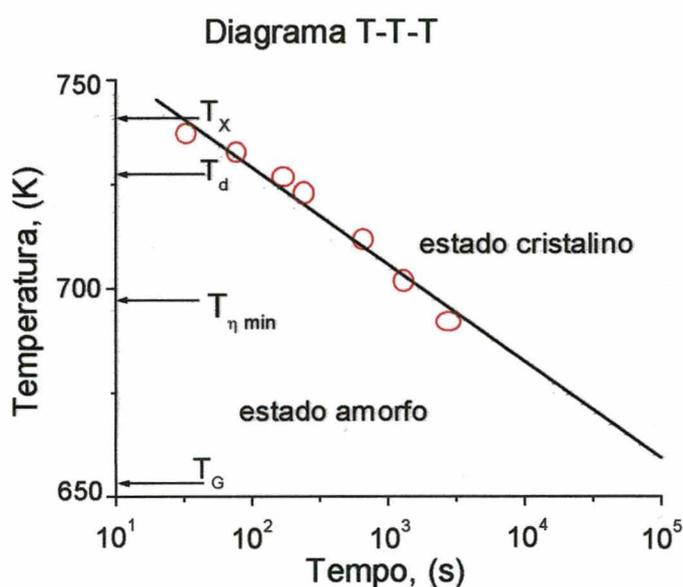


FIGURA 5 - Diagrama T-T-T da liga $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ obtido com taxa de aquecimento de 0,33 K/s (\cong 20 K/min), [Kawamura *et al.*, 1997].

Em resumo, das curvas das análises TMA e do diagrama T-T-T podem ser obtidas as informações sobre a temperatura em que o material possui mínima viscosidade (T_{η}) e o tempo de retenção da estrutura amorfa a essa temperatura. Com isso, estima-se um limite superior de temperatura, T_d , abaixo da temperatura de cristalização T_X , que não pode ser ultrapassado para não degradar a liga. A temperatura de transição T_G , seria o limite inferior.

As condições determinadas através da Figura 5 são úteis, mas não são suficientes para se obter peças maciças (“bulk amorphous”). É necessário, ainda, que a conformação seja efetuada no modo de deformação homogêneo, ou o mais próximo possível disso. Neste caso, cada elemento de volume do material contribui de forma tal que a deformação total é uniforme, para um estado de tensão uniforme. A rigor, o objetivo é que exista uma interação entre partículas, de maneira que seja favorecida a formação de “necks”. Com a quebra de óxidos interfaciais, ocorre o aumento da difusividade. O processo de extrusão axo-simétrica é particularmente adequado para isso, pois, salvo em condições muito especiais, a componente hidrostática do tensor de tensões é compressiva (o que é adequado para a metalurgia do pó) e o trabalho de deformação redundante contribui para a fragmentação de óxidos superficiais. A intensidade desses dois efeitos (componente hidrostática e deformação redundante) é função da redução, das forças de atrito em jogo e da geometria da matriz. Para suas pesquisas, Kawamura *et al.* têm usado uma matriz com 30° de semi-ângulo, segundo mostra o esquema da Figura 6.

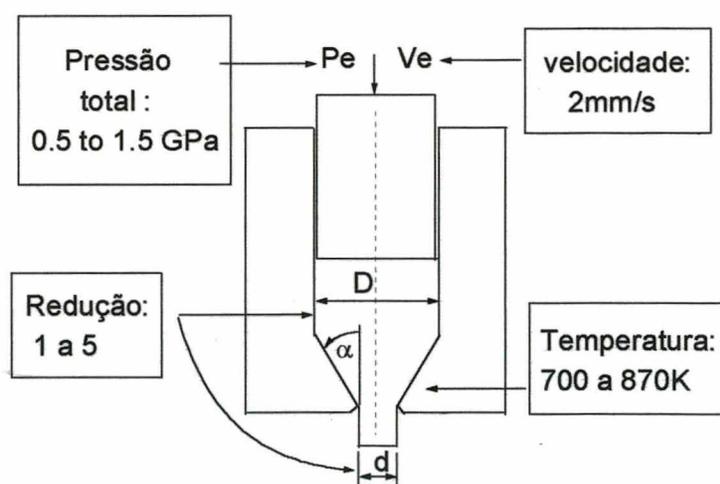


FIGURA 6 - Esquema da matriz usada por Kawamura *et al.* para ligas $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ com $T_g = 652K$, $T_x = 757K$, $T_m \cong 1072K$.

Para material compacto não encruável, semi-ângulo de matriz de 30° , coeficiente de atrito de $f_s = 0,4 Y_0$ ($Y_0 =$ tensão de escoamento) e redução de 6,25, os modelos prevêem uma distribuição de deformações típica, como a mostrada na Figura 7. É interessante salientar que essa distribuição, calculada para liga de alumínio 2024-T351, não difere significativamente da obtida para aço SAE 1112, isto é, de um aço típico de baixo carbono [11].

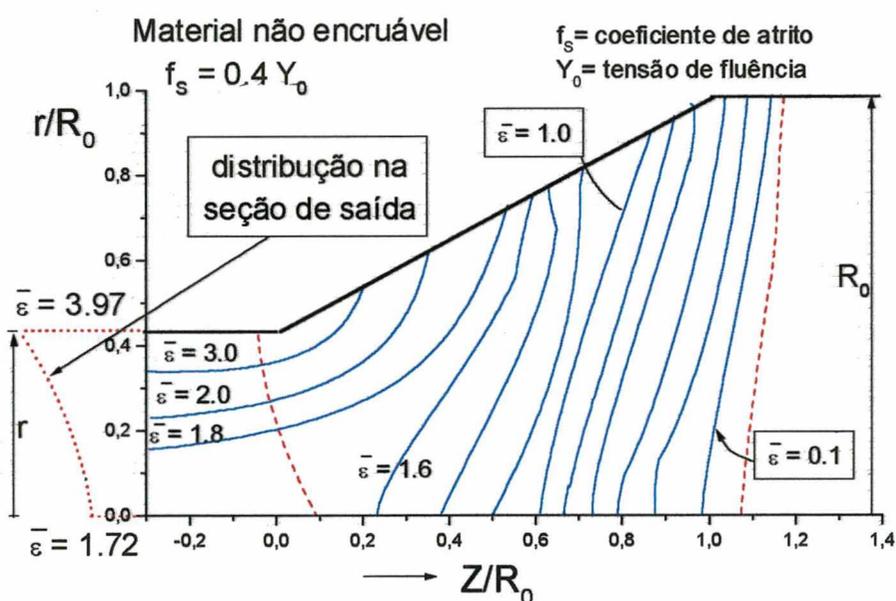


FIGURA 7 - Esquema de deformações médias para extrusão de ligas de Al 2024-T351 com fator de atrito de $0,4 Y_0$. Semi-ângulo da matriz de 30° e redução de 6,25. A distribuição para o aço SAE 1112 não apresenta diferenças significativas [11].

Pode-se observar que o material sofre uma deformação média máxima de $\bar{\epsilon} = 3,97$ na periferia, ao sair da matriz, enquanto o mínimo acontece no eixo de simetria com $\bar{\epsilon} = 1,72$. Para os materiais porosos, as equações constitutivas mudam e não é razoável esperar um

comportamento similar. Porém, é possível prever que quanto maior o semi-ângulo da matriz e maior o coeficiente de atrito, maior será o efeito de quebra de camadas de óxidos superficiais.

Deve-se salientar que a junção de técnicas de conformação com técnicas de MP, para compactados de pós, é largamente usada quando é necessário melhorar as propriedades do produto final. Outrossim, cabe observar, que a linha que separa o campo amorfo do cristalino não pode ser considerado um limite absoluto. Certamente, não existe uma transição abrupta entre esses campos. É mais razoável esperar uma “banda” dentro da qual serão encontrados os estados nano e microcristalinos do material. Esta “banda” foi objeto de vários estudos, no que concerne ao desenvolvimento de novos materiais, oriundos de material em estado amorfo (ligas precursoras). Cada sistema responde aos tratamentos térmicos de maneira específica, e poucas generalizações puderam ser feitas na área de ligas obtidas com precursoras amorfas.

Um trabalho que merece atenção, pelos resultados obtidos com o processamento de ligas Fe-B-C-Cr usando diferentes rotas, é o de Acosta *et.al*. A liga, com 0,8 % de B, 1,3 % de C e 1,6 % de Cr, considerada de ultra alto teor de B e C, foi submetida a diversos tratamentos termomecânicos, incluindo grandes reduções por laminação para o refino da microestrutura. Foi obtida uma microestrutura mista com grandes (até 10 μm) e pequenos (0,5 μm) precipitados de borocarbonetos em matriz ferrítica de 2 μm (em média) de tamanho de grão. Como rota comparativa, foi usada a sinterização, assistida por pressão, de pós da mesma liga, obtidos por solidificação rápida. Os resultados mostram clara vantagem, em termos de homogeneidade e refino de grão, para esta última rota. Os autores dão ênfase especial ao efeito da extrusão na melhoria interfacial, causado pelo aumento da difusividade dos solutos

na temperatura de processamento (1050 °C), bem como às forças de corte que quebram as capas de óxidos presentes na superfície das partículas de pó [12].

Um dos resultados desejáveis, no desenvolvimento de ligas com precursoras, é a estabilização controlada do tamanho de grão. Suzuki *et al.* [13], trabalhando com ligas do sistema Fe-Zr-B encontraram que 1 % atômico de Cu era suficiente para limitar o crescimento dos cristalitos. Outros materiais que em pequenas adições tem provado sua eficácia, nesse sentido, são o Nb, Ag e Au. Vardiman *et al.* [14] mostram que a substituição de 1 % atômico na liga $Fe_{71}Cr_{15}Mo_4B_{10}$ para $Fe_{70}Cr_{15}Mo_4B_{10}Cu_1$ (percentuais atômicos) refina a microestrutura, sem aparente precipitação do Cu. No intervalo entre 560°C e 838 °C os precipitados variaram, em tamanho médio, entre 25 nm e 200 nm. O refinamento é atribuído a um estímulo à nucleação de fase BCC, induzido por uma modulação composicional do Cu. Numa investigação realizada por EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), Ayers *et al.* [15] descobriram, em ligas Fe-Si-B dopadas com Cu, que pequenos grupos (“clusters”) com “quase” simetria de estrutura FCC são formados, bem antes do processo de cristalização, aventando a hipótese de que esses “clusters” catalisam a precipitação de nanocristais. Destes estudos não é possível extrair quais seriam os resultados de soluções de Fe com materiais amorfs, como soluto, nem o papel do processamento nos arredores do aditivo, isto é, nos efeitos interfaciais matriz cristalina - amorfo.

A procura de consolidação de ligas amorfas, combinando os efeitos da temperatura, da pressão e do tempo, resultou na consolidação de ligas nanocristalinas. Ligas nanocristalinas dos sistemas Fe-B-Si-Nb-Cu e Fe-(Zr, Hf, Nb), produzidas por cristalização de uma fase

amorfa, têm apresentado melhores propriedades magnéticas que ligas amorfas a base de Co e a base de Fe.

A geometria dos produtos imposta pelo processo de solidificação rápida (RSP) era restrita a fitas, arames, filmes e pós. A descoberta de que pequenas adições de Cu, da ordem de 1 % atômico, estabilizava o tamanho de grão, durante a ativação térmica de ligas do sistema Fe-Si-B, abriu um novo leque de possibilidades, com pesquisas direcionadas para aplicações estruturais de ligas fabricadas com precursoras amorfas. Numa publicação, onde o objeto de estudo é a fabricação de peças amorfas ou nanocristalinas de $Fe_{88}Zr_7B_3Ni_2$, Kawamura *et al.* usam o processamento esquematizado nos ciclos térmicos, mostrados na Figura 8 e fluxograma da Figura 9. Observa-se que a consolidação é conseguida pela combinação de pressão e temperatura ora pelo aquecimento após pressurização do compactado (“heating-up pressing cycle”), ora pela pressurização após atingida a temperatura de permanência em patamar isotérmico (“isothermal pressing cycle”).

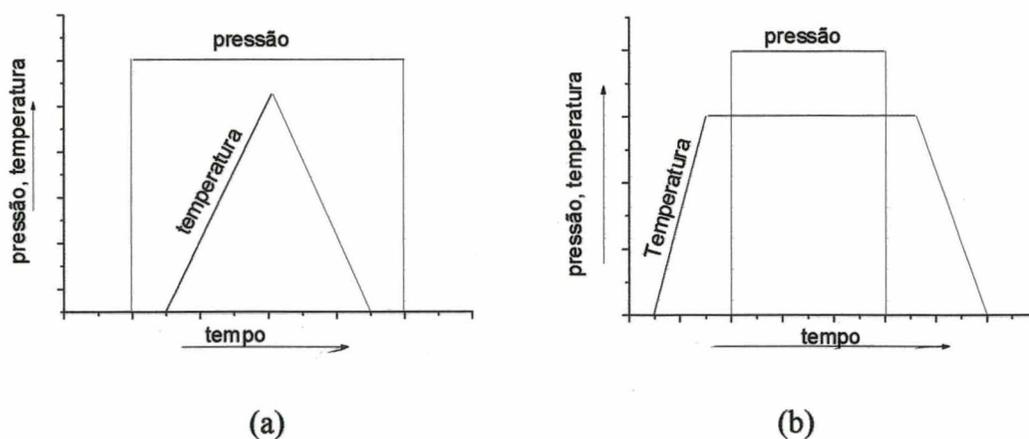


FIGURA 8 - Ciclos térmicos recomendados por Kawamura et al. para fabricação de peças amorfas e nanocristalinas: a) “heating-up pressing cycle”; b) isothermal pressing cycle” .

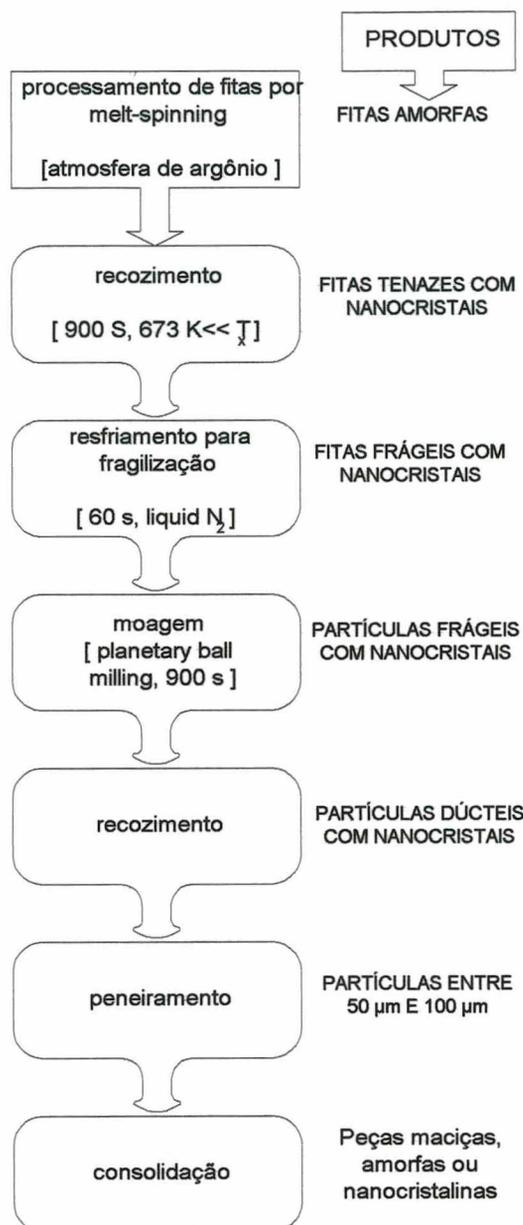


FIGURA 9 - Fluxograma do processamento para obtenção de peças nanocristalinas.

Observa-se que a técnica consiste em obter, antes da moagem, fitas frágeis com nanocristais, mediante um recozimento rápido (de 15 min), a uma temperatura de 673 K (muito menor que o $T_X = 775$ K), seguido de um resfriamento por imersão do recipiente, em

nitrogênio líquido por 1 min. Segue-se a moagem por 15 min em moinho planetário e logo após, um novo tratamento térmico, por 60 min a 870 K, sob atmosfera de vácuo de 10^{-4} Pa. Este, com o propósito de desgaseificar as partículas e diminuir sua dureza.

Pelo que foi observado no diagrama T-T-T da Figura 5, seria possível planejar vários ciclos que permitissem a manutenção dentro do campo amorfo, desde que exista um severo controle de temperatura, de tempo de permanência em patamar isotérmico e da pressão. Entretanto, o conhecimento básico dos fenômenos vinculados a presença da fase amorfa no seio de uma matriz de pó de ferro sem assistência de pressão, isto é, seguindo as técnicas mais simples da PM, apresenta um interesse especial para o projeto de novas ligas. Alguns dos processamentos plausíveis são mostrados no fluxograma da Figura 10.

Observe-se que no fluxograma encontram-se várias rotas de investigação. Após a obtenção das partículas de aditivo, por moagem em moinho de alta energia (Spex), a mistura seguinte determina diferentes sistemas: Fe-aditivo; Fe-aglomerante-aditivo; Fe-C-aditivo; Fe-C-aglomerante e, finalmente, Fe-C-aglomerante-aditivo.

O processamento após mistura pode ser bifurcado de forma a incluir o estudo de sistemas com e sem moagem, com e sem recozimento intermediário, com e sem recompactação e resinterização. O estudo comparativo entre os sistemas Fe-aditivo, com vários teores de aditivo, com inserção do aditivo na matriz de Fe mediante a moagem em moinho atritor, variando o tempo de moagem, oferece um atrativo especial: permite evidenciar a importância relativa entre a ação da moagem (aumento de superfície livre e de energia armazenada) e os efeitos resultantes da adição da fase amorfa à liga.

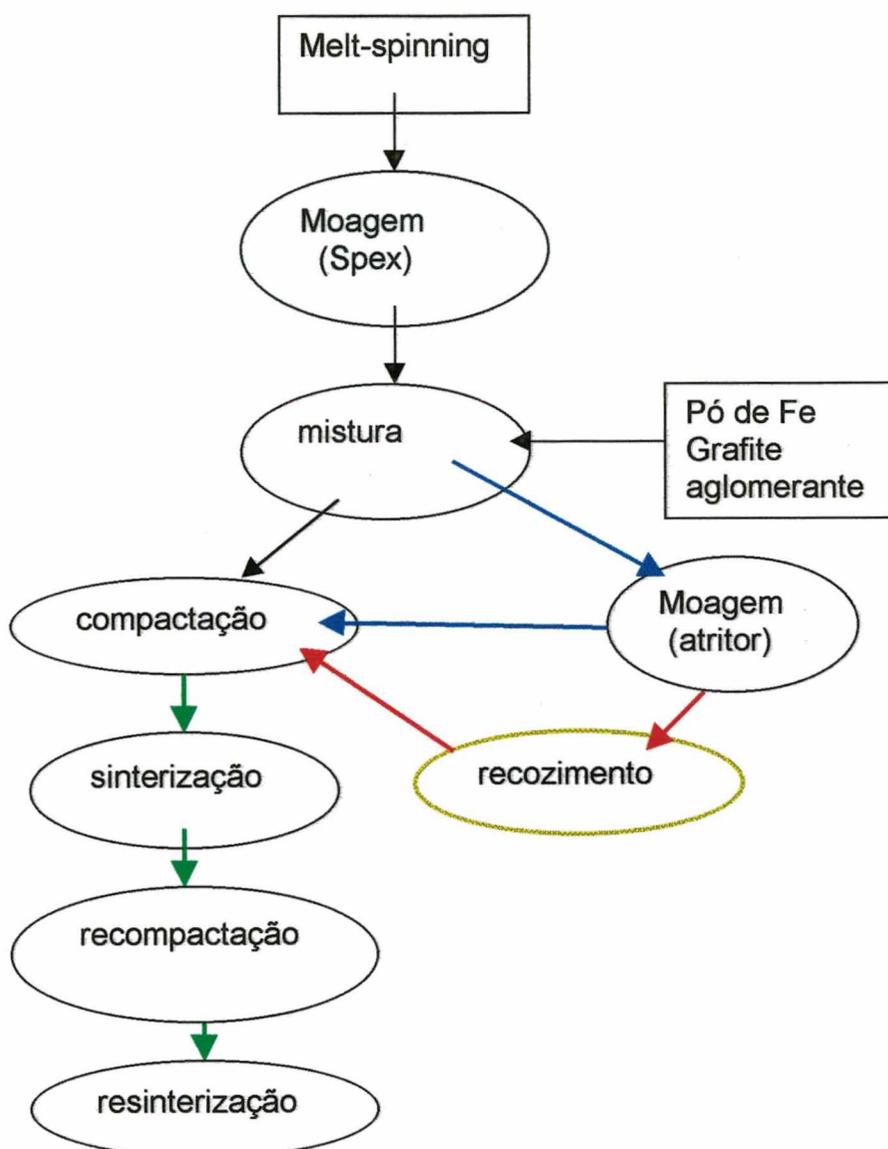


FIGURA 10 - Fluxograma de algumas possíveis rotas de processamento de ligas de Fe e aço com adição de fase amorfa, sem recurso a sinterização assistida por pressão.

Os critérios, para a seleção da fase amorfa a ser estudada, foram:

- potencial de compatibilidade com a matriz de Fe, isto é, solubilidade parcial entre elementos da fase amorfa e a matriz;
- potencial de formação de compostos intermediários;

- c) formação de fase líquida a temperaturas relativamente baixas;
- d) baixo custo e facilidade de fabricação;
- e) não possuir carbono, para que não exista possibilidade de confundir eventuais efeitos redutores com o H₂ da atmosfera de sinterização;
- f) evitar ligas contendo o elemento fósforo, uma vez que a alta pressão de vapor desse elemento dificulta a obtenção de ligas homogêneas, durante o processamento por melt-spinning.

Estes critérios excluem as ligas dos sistemas Fe-Ni-P-B, como por exemplo: Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆, Fe₈₀P₁₃C₇, Fe_{82,5}P_{17,5}, Fe₈₃P₁₇, Ni₇₅P₂₅ e Ni₈₀P₂₀. Deve-se salientar que, em termos de formação de compostos intermediários, as ligas com Ni apresentam maior tendência em relação às outras. A lista de fases que foram consideradas promissoras é mostrada na Tabela 1.

TABELA 1 - Avaliação de algumas ligas com potencial para o uso com matriz de Fe

Composição (%at.)	solubilidade no Fe- α	compostos eutético (°C)	custo-facilidade
Fe _{41,5} Ni _{41,5} B ₁₇	Ni(9), B(0)		médio
Fe ₇₅ Si ₁₀ B ₁₅	Si(10), B(0)	silicetos- boretos	baixo
Fe ₈₀ B ₂₀	B(0)	Fe ₂ B 1150	baixo
Fe ₈₁ B ₁₉	B(0)	Fe ₂ B 1150	baixo
Fe ₈₃ B ₁₇	B(0)	Fe ₂ B 1150	baixo
Ni _{62,4} Nb _{37,6}	Nb()	NbNi ₂ 1360, 1560	alto-médio
Ni ₇₅ Si ₈ B ₁₇		silicetos- boretos	alto

Destas ligas, as do sistema Fe-Si-B são facilmente “amorfizáveis”. A presença de B pode contribuir negativamente para o crescimento de grão do aço, mas estas ligas apresentam algumas peculiaridades de interesse como, por exemplo:

- o Si é estabilizador da ferrita;
- o Boro tem alta difusividade na fase γ , praticamente não é solúvel na fase α , mas pode formar fases intermediárias (Fe_2B) a baixas temperaturas (550-600°C) e fase líquida a partir de um eutético a 995°C durante a sinterização.

Os aspectos acima mencionados, por hipótese, devem aumentar a sinterabilidade do Fe, desde que interações entre os elementos do sistema não inibam os efeitos sinérgicos. Em outras palavras, não é possível determinar, “a priori”, quais serão as propriedades de sinterização de agregados Fe-(Fe-Si-B), sem examinar os fenômenos vinculados a formação de compostos intermediários.

Um outro aspecto, de interesse no estudo de ligas do sistema Fe-Si-B, é o vasto campo de fase líquida que pode ser formado, sugerindo amplas possibilidades de manobra, quanto ao controle da microestrutura final da liga.

As restrições ao uso de ligas deste sistema têm sua origem no teor de B, por prejudicar as propriedades mecânicas, particularmente, no que diz respeito a resiliência. Para o sistema Fe-Mo-B, German *et al.* [16] constataram que o composto intermediário FeMo_2B_2 degrada severamente a densificação e a ductilidade, ainda que aumente a dureza e a resistência mecânica. Resultados similares foram obtidos por Rooskamp *et al.* [17] com ligas Fe-Mo-B com adição de carbono.

A Figura 11 mostra o corte isotérmico correspondente a 1050°C e a Figura 12 o corte a 1150°C do diagrama ternário Fe-Si-B. Fora o efeito alfacênico do Si, pode-se observar que, a 1050°C, existe um vasto campo BCC em equilíbrio com o composto Fe_2B , em composições situadas dentro do intervalo $9\text{Si} + 6\text{B} - 210 < 0, 43\text{Si} + 4\text{B} - 172 > 0$. Para 1150°C, esse campo é reduzido com substancial aumento de fase líquida, seja BCC + líquido, BCC + Fe_2B + líquido, Fe_2B + líquido ou ainda líquido puro.

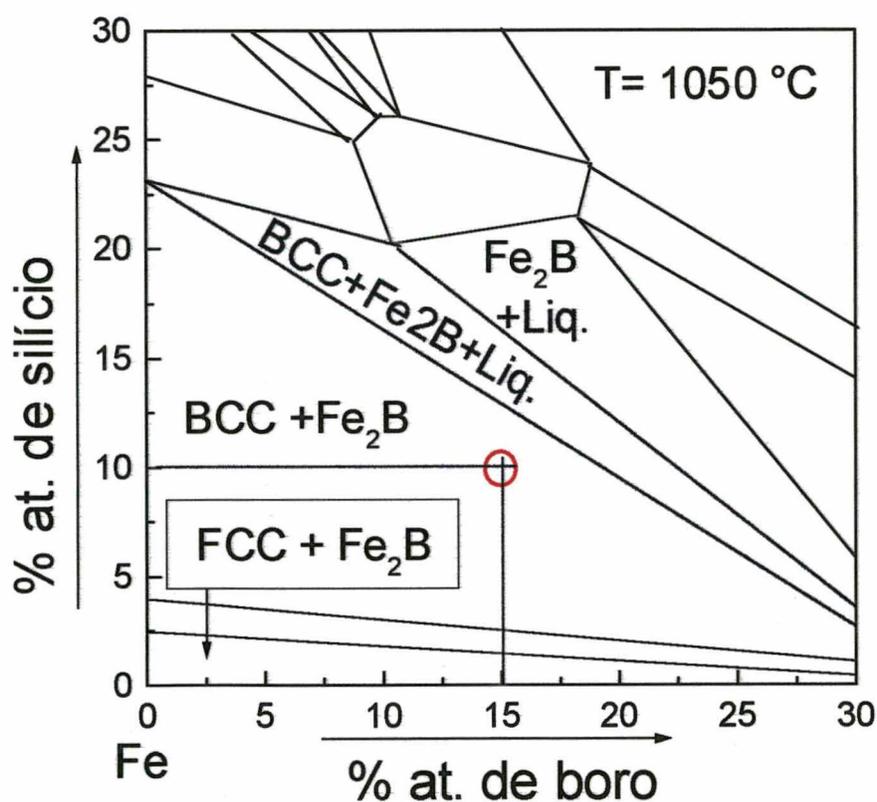


FIGURA 11 - Corte isotérmico a 1050°C do diagrama de equilíbrio Fe-Si-B, indicando a a região de interesse e a composição da liga selecionada ($\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ at.%) [17].

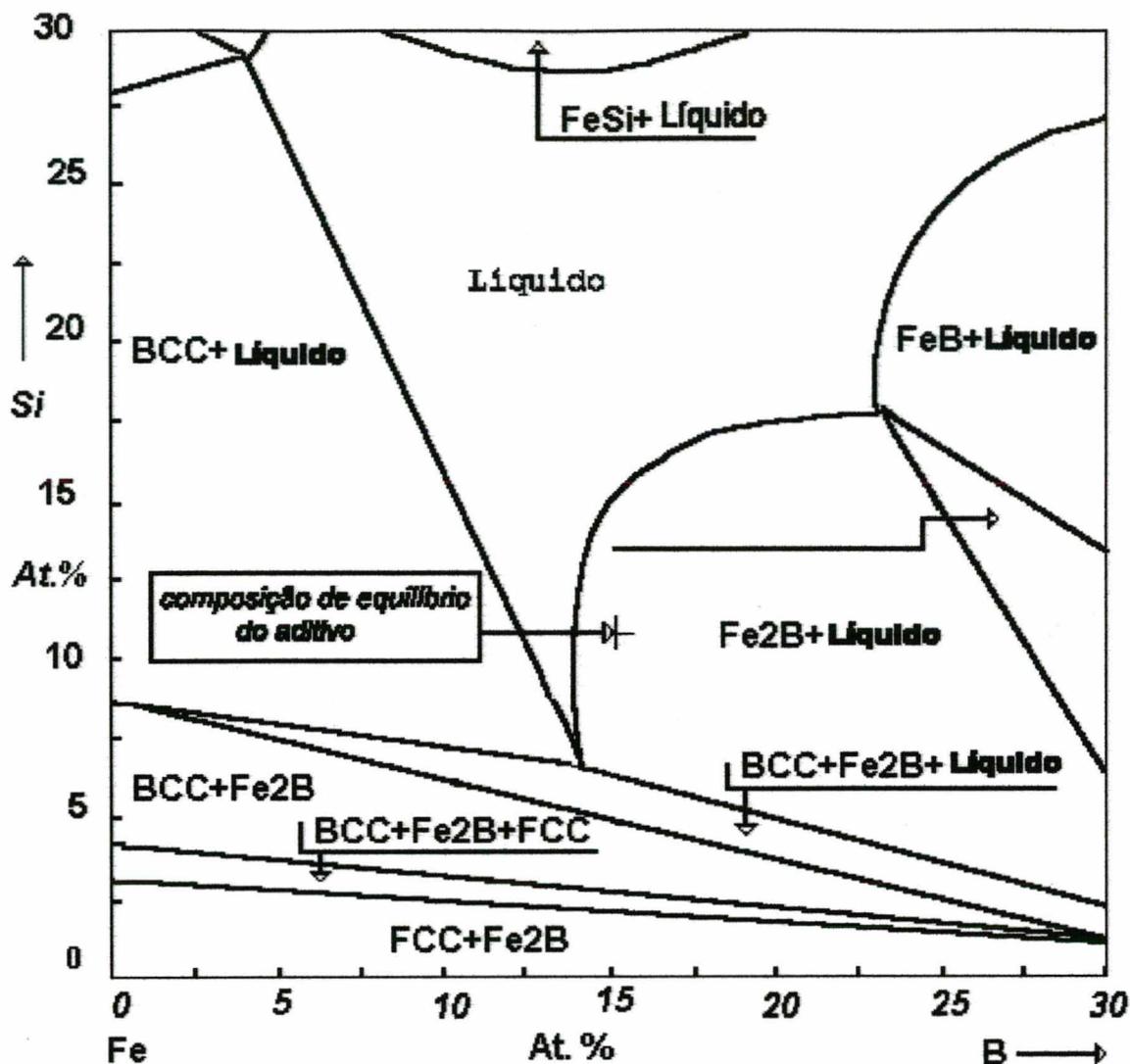


FIGURA 12 - Corte isotérmico a 1150°C do diagrama de equilíbrio Fe-Si-B, indicando a composição da liga selecionada ($\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ at.%) [17].

É de interesse observar que as fases intermediárias, durante o aquecimento, podem apresentar grandes variações dependendo das difusividades mútuas dos diversos componentes e, por conseqüência, também da taxa de aquecimento adotada no processamento.

CAPÍTULO 3 METODOLOGIA E MATERIAIS

3.1 OBTENÇÃO DO MATERIAL AMORFO

Existe uma grande variedade de processos de solidificação rápida, que imprimem taxas de resfriamento suficientemente altas, para evitar a cristalização das ligas objeto deste estudo. Dentre os equipamentos disponíveis, foi feita a opção pelo processo “melt-spinning”, pois este garante taxa de resfriamento, pelo menos uma ordem de grandeza, maior que os outros. Um esquema do equipamento é mostrado na Figura 13.

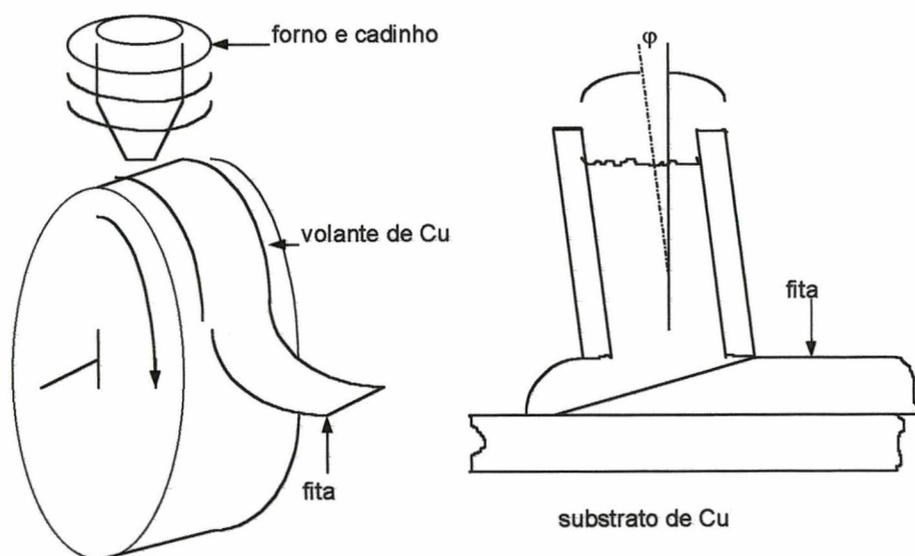
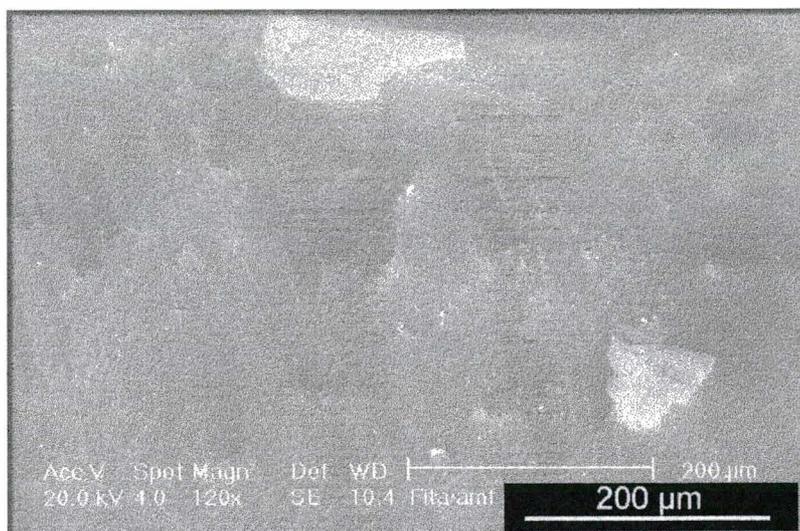


FIGURA 13 - Desenho esquemático do equipamento para o processo de solidificação rápida “melt-spinning”.

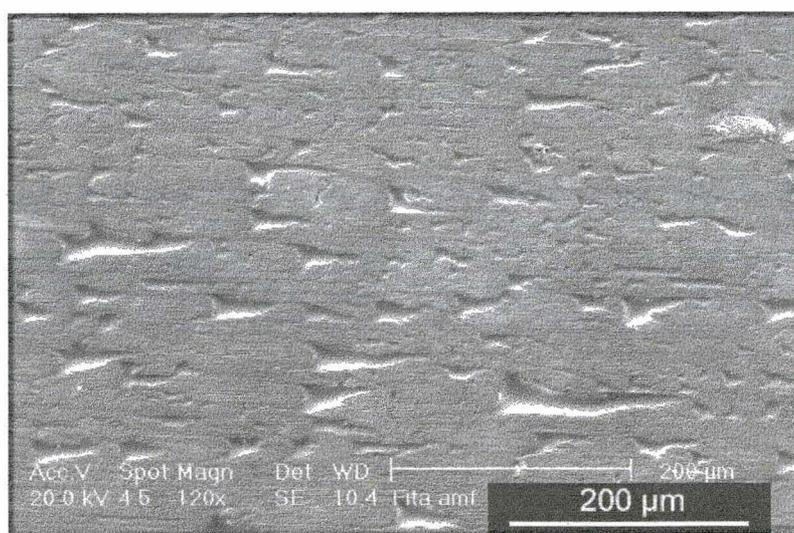
Com este equipamento é possível temperar com taxas de resfriamento entre 10^5 e 10^8 $K.s^{-1}$, que são suficientes para amorfizar vários tipos de ligas. O produto obtido tem a forma de fitas com espessura limitada a ordem de $30 \mu m$, por imposição do processo para a amorfização das ligas base ferro. A largura e o comprimento não sofrem limitações metalúrgicas. O comprimento é variável, em função da carga e da estabilidade do jato de metal a vaziar. O fato do produto final ser amorfo ou não, tem relação com a natureza da liga e as variáveis de processamento. As variáveis de processamento mais importantes são:

- a) velocidade periférica do volante;
- b) diâmetro do furo do cadinho ou dimensões da fenda do bico ejetor;
- c) temperatura de vazamento;
- d) pressão de ejeção;
- e) ângulo de ejeção;
- f) altura entre o orifício do cadinho e o volante;
- g) constituição e natureza da superfície do volante.

Os valores utilizados para a produção das fitas usadas no presente trabalho foram, respectivamente, de $30 m.s^{-1}$, $1mm$, $1200 ^\circ C$, $60 kN.m^{-2}$, $30 m.s^{-1}$, $10 ^\circ$, $2mm$, sendo o volante fabricado de uma liga Cu- 2 % Be polida. Com o uso desses parâmetros de processamento e uma potência de aquecimento de $7,5 kVA$ foram obtidas, aproximadamente, $12 m$ de fitas contínuas, com largura de $2 mm$ e espessura em torno de $30 \mu m$. A Figura 14 mostra imagens das superfícies da fita obtida com o uso destes parâmetros. Observe-se que o modo de solidificação difere. Uma das superfícies resfria essencialmente por condução (a), enquanto a outra (b) solidifica por condução e convecção (gases arrastados pela rotação do volante).



(a)

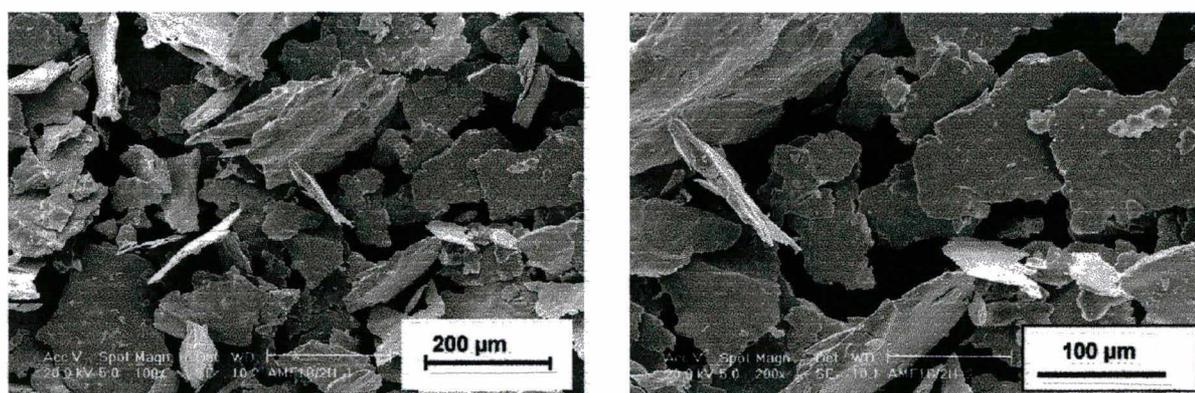


(b)

FIGURA 14 - Imagens de fita amorfa, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), 50X, sem ataque. (a) Superfície solidificada por condução com o volante; (b) superfície solidificada por condução e convecção.

3.2 OBTENÇÃO DOS PÓS EM ESTADO AMORFO

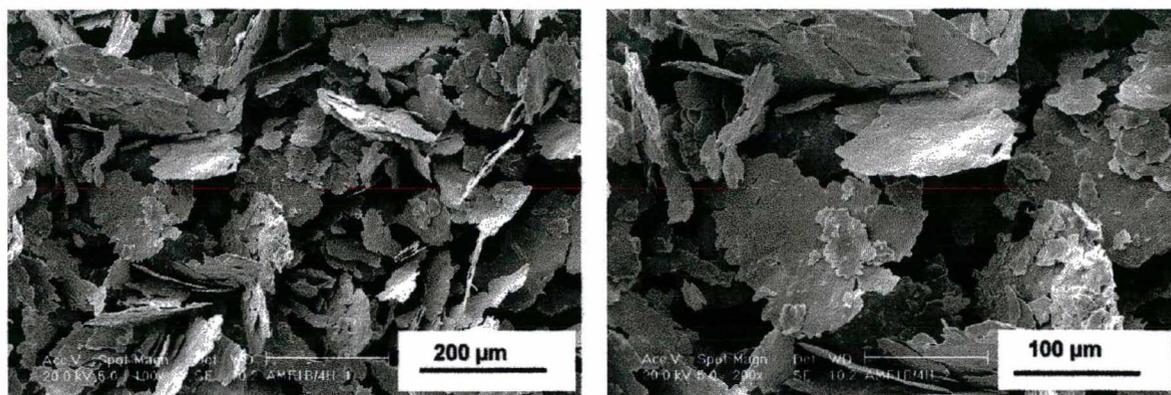
As fitas, produto de têmpera direta das ligas pelo processo “melt-spinning”, podem ser transformadas em pós mediante o emprego de diversas técnicas. Um super-resfriamento a temperaturas abaixo de zero ($^{\circ}\text{C}$) torna o material frágil e facilita a cominuição [*ibid.* 9]. Moinhos de martelos especiais têm sido construídos e testados com eficácia, em ligas tenazes como as aqui estudadas (Pelletier, 1990) [18]. Para o presente estudo, foi utilizado um moinho de alta energia, tipo SPEX 8000 que, apesar de sua pequena capacidade de processamento, cumpre adequadamente a função. As Figuras 15, 16, 17 e 18 mostram as mudanças de morfologia e também dimensional das partículas, em função do tempo de moagem.



(a)

(b)

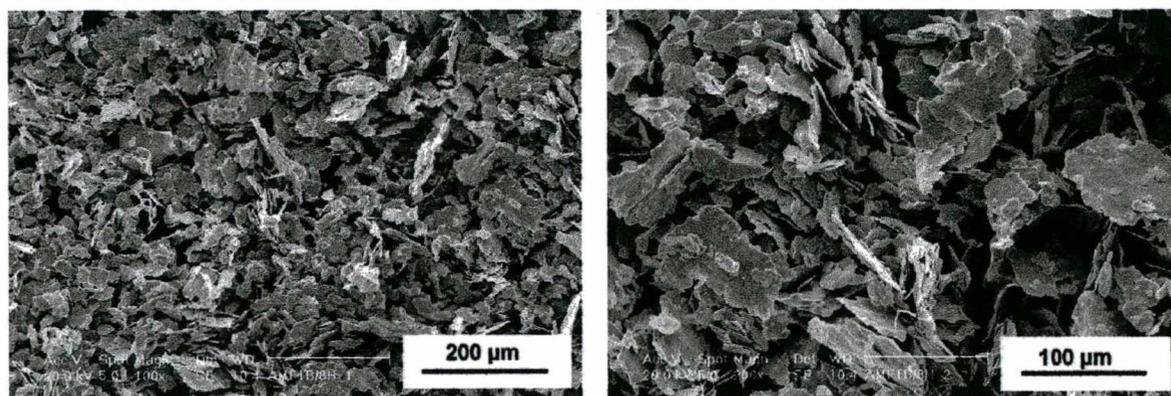
FIGURA 15 - Partículas de $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (amorfo 1) após 2 horas de moagem com tolueno, em moinho SPEX, (a) 100 X, (b) 200X.



(a)

(b)

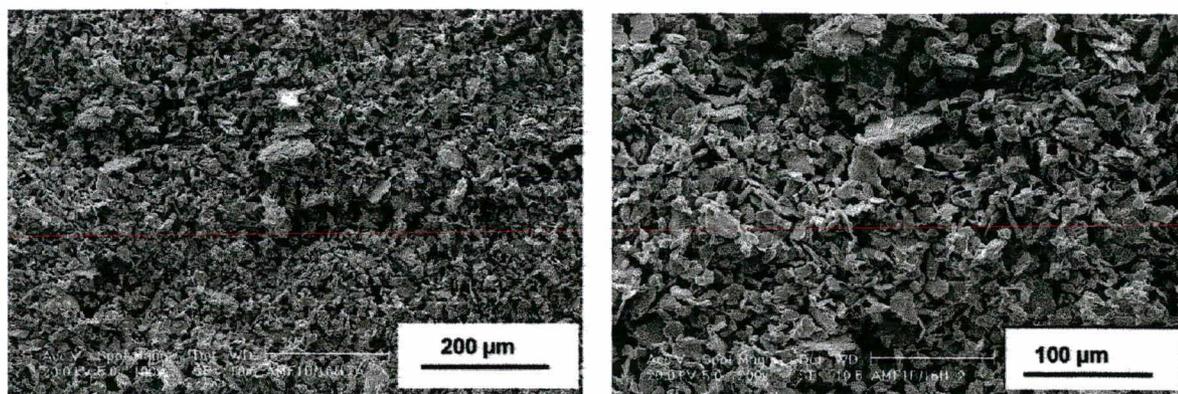
FIGURA 16 - Partículas de $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (amorfo 1) após 4 horas de moagem, em moinho SPEX, (a) 100 X, (b) 200X.



(a)

(b)

FIGURA 17 - Partículas de $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (amorfo 1) após 8 horas de moagem, em moinho SPEX, (a) 100 X, (b) 200X.



(a)

(b)

FIGURA 18 - Partículas de $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (amorfo 1) após 16 horas de moagem, em moinho SPEX, (a) 100 X, (b) 200X.

Pode-se observar que o tamanho médio de partícula vai diminuindo como resultado da moagem. Inicialmente ocorre encruamento e em seguida fratura da fita. Por conta da geometria de partida, com uma dimensão bem menor que as outras (espessura da fita), há uma direção preferencial de propagação de trincas, no plano largura-comprimento (ver Figura 19). O aumento do tempo de moagem, para 38 horas, leva a uma distribuição com $d_{50} < 25 \mu\text{m}$ (ver Figura 20). Considerando-se o efeito amortecedor do meio líquido (tolueno, usado como protetor contra a oxidação), o processo de moagem em SPEX pode ser considerado lento. Mediante o uso de atmosfera gasosa (argônio ou nitrogênio), a eficiência do processo pode aumentar muito [19], mas, para o material em estudo, a temperatura local ficaria sem condições de controle. Além da possibilidade de, praticamente, eliminar o efeito amortecedor

do meio líquido, o uso de atmosfera gasosa elimina o risco de contaminação pelo oxigênio, durante a secagem [*ibid.*].

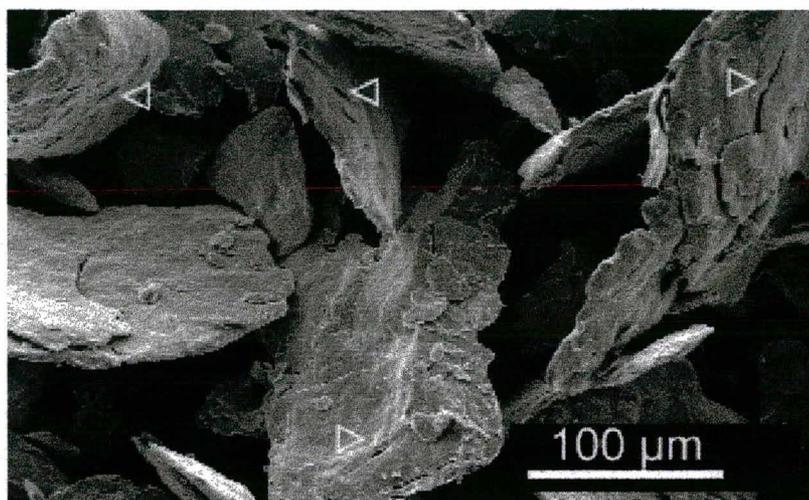


FIGURA 19 - Imagem MEV de partículas de material amorfo ($\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$) durante etapa de moagem em moinho SPEX. As setas apontam para trincas em fase de propagação. 400 X.

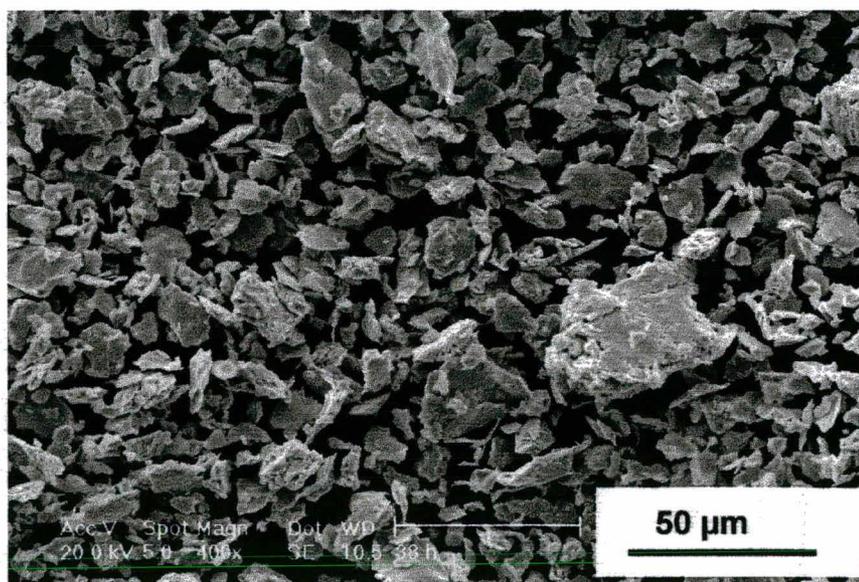


FIGURA 20 - Partículas de $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (amorfo 1) após 38 horas de moagem em moinho SPEX, com tolueno, 400X.

A Figura 21 mostra a redução do tamanho de partícula em função do tempo de moagem em moinho SPEX. As linhas pretas referem-se a os pontos experimentais medidos. A vermelha é o resultado de uma interpolação, com uma curva com decaimento exponencial. Deve-se destacar que o limite assintótico é determinado pelo diâmetro da esfera e pelo meio de resfriamento usado.

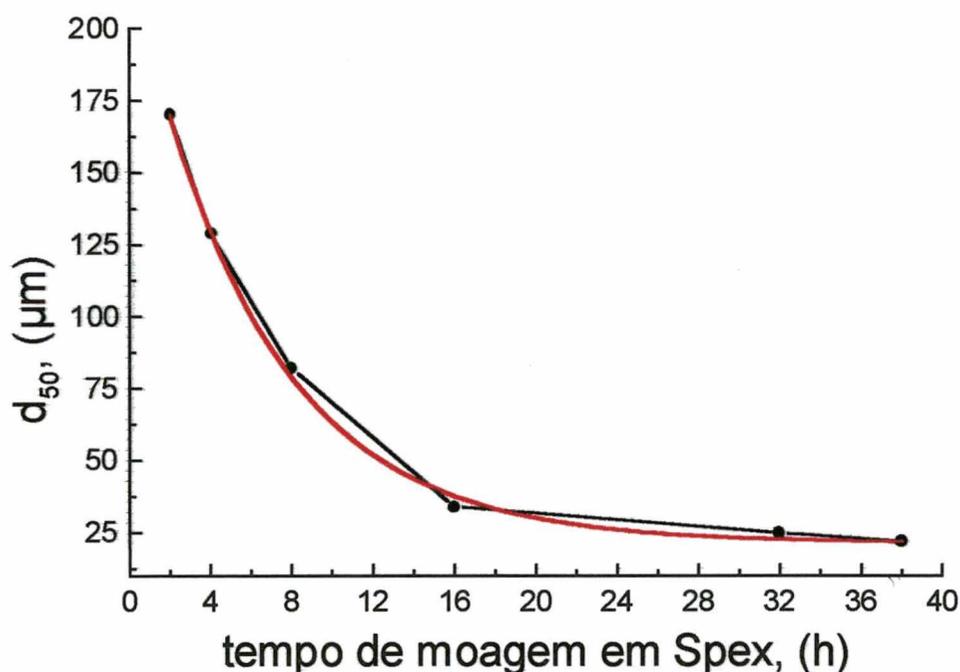


FIGURA 21 – Redução do tamanho de partícula do aditivo em função do tempo de moagem em moinho tipo SPEX 8000. Volume da jarra de 100 ml, carga de 10 g, uma esfera de aço ferramenta de 15 mm de diâmetro (massa de 13,8 g) e tolueno como meio refrigerante.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE PARTIDA

Os pós usados para todos os ensaios compreendem: Fe, grafite, eventualmente estearato de zinco ou ceracer C-631, além dos aditivos em estado amorfo, obtidos por moagem das fitas produzidas por solidificação rápida. O tipo de pó de Fe usado foi o 1000B da Hogänäs Corporation obtido pelo processo de atomização. Esse pó foi caracterizado quanto à morfologia, densidade aparente, distribuição granulométrica, escoabilidade e compactabilidade. As principais características estão resumidas na Tabela 2.

TABELA 2 - Massa específica aparente, escoabilidade e características dimensionais

(diâmetro médio e diâmetro d_{50}) dos pós de Fe usados nos experimentos.

Tipo de pó	Fabricante	Densidade aparente g/cm^3	escoabilidade (g/s)	diâmetro médio (μm)	d_{50} (μm)
1000B	Hogänäs	2,78	11.37	73	70

A Figura 22 mostra uma imagem, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), do aspecto morfológico do pó de Fe usado. Pode-se observar uma típica forma esférica constituída de finos aglomerados, característica dos produtos obtidos por atomização.

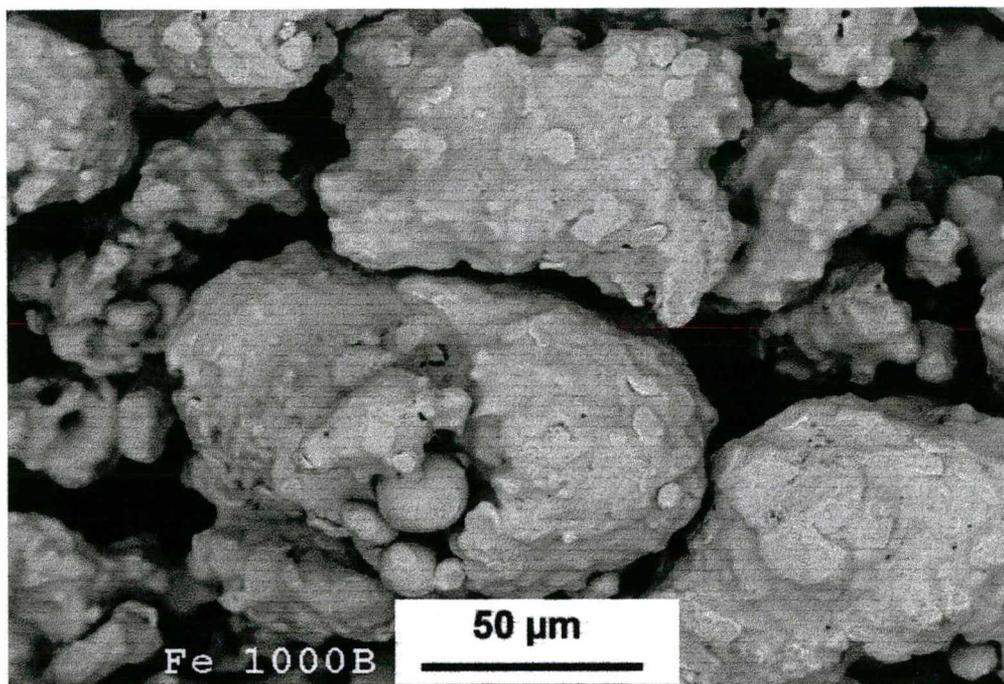


FIGURA 22 - Imagem MEV dos pós atomizados 1000B da Hogänäs Corporation. 400X

A Tabela 3 apresenta os resultados da separação, por peneiras (percentual de massa retida em cada peneira e de massa acumulada). A Figura 23 mostra o histograma para a distribuição por tamanho, e a Figura 24 o histograma para a massa acumulada. Observe-se que o material têm uma distribuição com mais de 22 % de massa no prato, indicando maior quantidade de partículas com tamanho menor que 45 μm (finos). Isso, por causa da melhora no empacotamento, representa uma vantagem comparativa em termos de compactabilidade e sinterabilidade quando se procura máxima densificação. Também, da Tabela 3, pode-se verificar que d_{50} encontra-se próximo de 70 μm .

TABELA 3 - Granulação obtida pelo método de separação por peneiras para Ferro tipo 1000B da Höganas Corporation.

Peneira (mesh)	Diâmetro (μm)	Massa retida (%)	Massa acumulada (%)
150	$d > 150$	4,109	4,109
125	$150 > d > 125$	2,104	6,213
90	$125 > d > 90$	15,935	22,148
75	$90 > d > 75$	20,144	42,292
63	$75 > d > 63$	11,124	53,416
45	$63 > d > 45$	24,153	77,569
Prato	$45 > d$	22,431	100

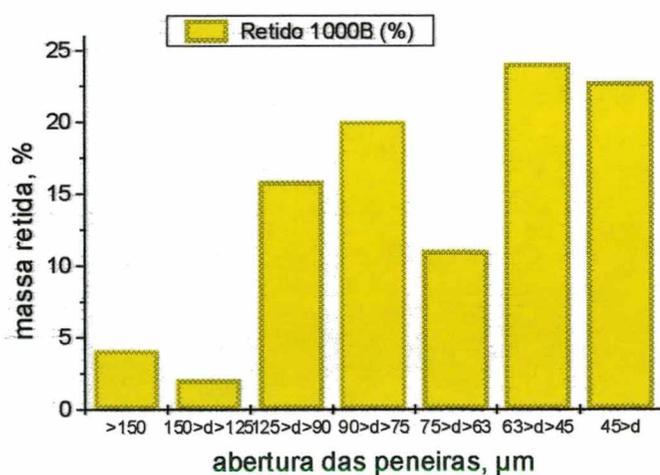


FIGURA 23 - Histograma para a distribuição de tamanho dos pós de Fe tipo 1000B.

Na Figura 24, mostra-se o histograma para a massa acumulada; na Figura 25 a curva retificada para os pontos médios das aberturas de peneiras. Pode-se observar que os pós 1000 B têm $d_{50} \cong 70 \mu\text{m}$.

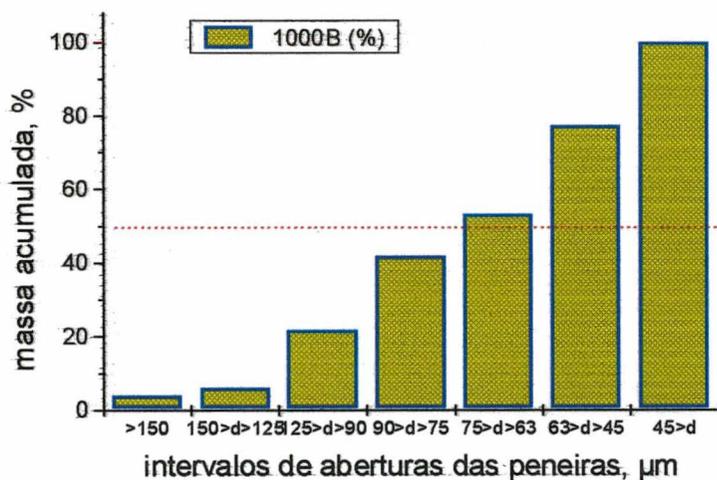


FIGURA 24 - Histograma para massa acumulada dos pós de Fe tipo 1000 B.

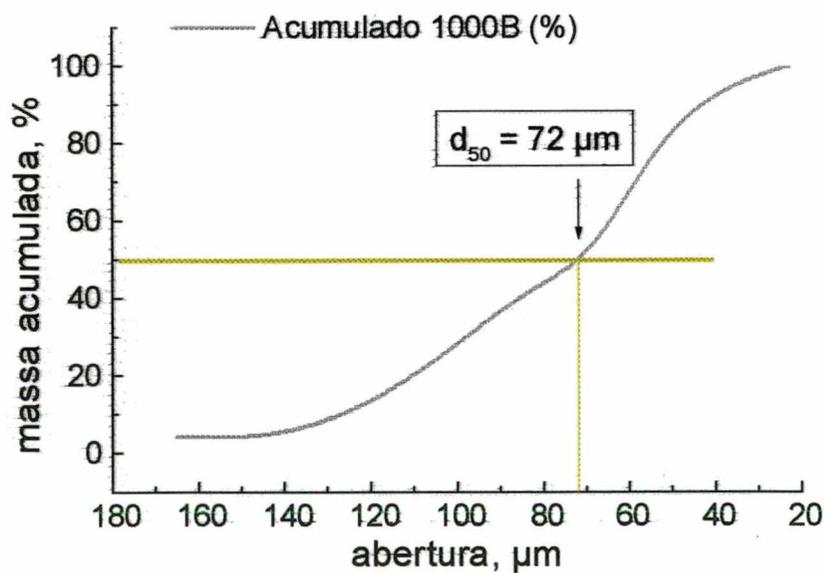


FIGURA 25 - Curvas de distribuição de tamanho de partícula, (massa acumulada,%).

Os valores obtidos nos testes de compactação, do pó de Fe 1000 B usado, encontram-se compilados na Tabela 4, e as curvas resultantes, com margens de erro ao nível de 95 % de probabilidade, no gráfico da Figura 26.

TABELA 4 - Compactabilidade (massas específicas aparentes, em g/cm^3)

Pressão (MPa)	130	260	390	520	650
Fe 1000B (sem estearato de Zn)	4.65	5.41	5.68	6.20	6.39
Fe 1000 B (1% de estearato de Zn)	4.97	5.66	6.11	6.19	6.43
Fe 1000 B (1% de grafite, 0,5 % de estearato de Zn)	5.13	5.7	6.0	6.3	6.6

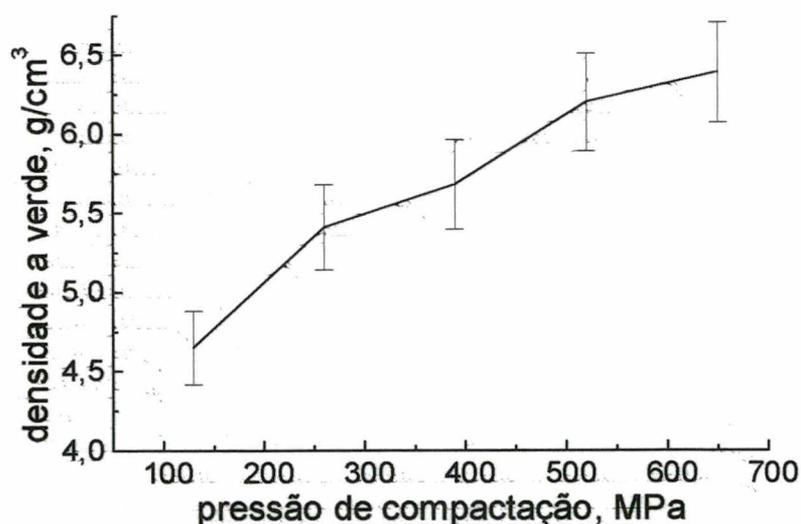


FIGURA 26 - Curva de compactabilidade com desvio padrão para os pós de Fe, tipo 1000B (Hogänäs).

Constata-se que, em termos de compactabilidade, os pós da Hogånäs podem atingir densidades médias de $6,5 \text{ g/cm}^3$ com pressão de 650 MPa, sem adição de lubrificante (estearato de Zn).

3.4 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO

Os corpos de prova, usados na experimentação dos diversos tipos de processamento, foram extraídos de misturas de pós preparadas em lotes de 50 g. A mistura, em moinho tipo Y, foi sempre realizada com uma carga (10g) de esferas de aço ferramenta de 3 mm de diâmetro, durante 30 minutos.

A compactação foi realizada em matriz cilíndrica uniaxial de duplo efeito. Os corpos de prova, de 10 mm de diâmetro e massa de 5 g em média, foram sinterizados sob atmosfera de gás H_2 tipo 5.0 analítico (99,999 % de pureza mínima). Quando sinterizados em dilatômetro (Netzsch, modelo E-402), a taxa de aquecimento usada foi de 20 K/min, sendo a taxa de resfriamento ditada pela inércia térmica do forno do equipamento (aproximadamente 20 K/min até 600 °C, com decaimento exponencial com o tempo, a partir dessa temperatura). Outras sinterizações, em lotes, foram realizadas em forno tubular Young. Foi usado o mesmo gás de proteção e, mediante controle por termopares, mantidas (aproximadamente) as mesmas taxas de aquecimento e resfriamento.

Nos processamentos em que foi necessário a inserção de partículas do aditivo na matriz de Fe, o moinho tipo atritor usado foi o modelo MOLINEX PE 075, da Netzsch. A relação de carga foi mantida sempre igual a 10 (500 g de massa de esferas de 3 mm de diâmetro para 50 g de massa em processamento) com adição de 500 ml de tolueno. As perdas e ganhos de massa foram medidas, constatando-se diferenças menores que 2 % para mais e para menos. Os tempos de moagem foram variados conforme um delineamento experimental, mas o número de rotações do equipamento foi mantido sempre constante em 1000 rpm. Após moagem, a massa foi deixada decantar durante 30 min, para recuperar parte do tolueno. A seguir, foi secada em estufa a 100 °C durante 4 horas, para garantir a completa vaporização do solvente residual. Nos casos em que houve adição de carbono, o grafite foi adicionado, após a operação de secagem, por simples mistura em misturador tipo Y.

A caracterização dimensional dos pós foi realizada com equipamento SYMPATEC modelo HELOS 12 LA, a laser He-Ne, com capacidade de determinação de distribuições entre 0,5 µm e 150 µm. Fora desse intervalo, foram usadas peneiras normalizadas.

A caracterização microestrutural e morfológica dos pós e produtos sinterizados foram feitas em microscópio eletrônico de varredura Philips XL30 (MEV) e microscópio óptico Karl Zeiss-Jena Neophot 30. Para análise térmica diferencial (DTA) foi usado um analisador STA tipo 409 C da Netzsch, com atmosfera de argônio ultrapuro. As difractometrias de raios X foram realizadas com difractômetro Philips X-Pert com fonte de Cu.

CAPÍTULO 4 SINTERABILIDADE E EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL

4.1 ESTUDO DO SISTEMA Fe-Fe₇₅Si₁₀B₁₅ SEM MOAGEM DA MATRIZ

4.1.1 Aspectos gerais

O estudo da sinterabilidade em função da adição de material amorfo, no caso a liga Fe₇₅Si₁₀B₁₅ % atômico (90,4 Fe-6,1 Si- 3,5 B % em massa), à uma matriz de Fe puro (tipo 1000B da Hogānas Corporation) foi iniciado, em carácter de estudo preliminar, adicionando-se partículas do material amorfo, obtidas após moagem por duas horas em moinho SPEX.

A técnica empregada nos testes preliminares é similar a usada por Cai e German [20] ou por Zhou e Wood [21], no sentido de “diluir”, em um material de boa compactabilidade, uma fase dura e de baixa compressibilidade. Os objetivos destes testes preliminares foram conduzidos pelo interesse em comprovar ou rejeitar as seguintes hipóteses:

- a) a transformação amorfo-cristalino deve influenciar a sinterabilidade de uma matriz de Fe puro, no sentido de aumentar o transporte de massa, por causa de trocas térmicas;
- b) após a formação dos núcleos e durante o crescimento (de nanocristais para microcristais e grãos), o comprimento total de contornos de grão deve ser uma função fortemente crescente, tornando-se monotonicamente decrescente, após passar por um máximo relativo;

- c) o sistema $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, no estado amorfo, tendo soluto em excesso, deve segregar o B para os contornos de grão, dado que não é solúvel no Fe- α ;
- d) a segregação do boro para os limites de grão, ocupando lugares que diminuem a energia interfacial, deve causar uma relaxação dos limites incoerentes e parcialmente incoerentes, uma vez que seu tamanho (0,795 Å de raio), substituindo o Si (1,176 Å) ou o Fe (1,241 Å) diminuiria a energia de contorno de grão, por aumento da coerência, resultando em retração volumétrica;
- e) o sistema $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, em estado amorfo, pode formar fase líquida, em menor temperatura que a do estado de equilíbrio, tal como acontece com o sistema Fe-P em composição perto do eutético, se solidificado rapidamente (Hansen, 1958) [22].

Os primeiros testes realizados foram planejados no sentido de contrastar o comportamento do Fe puro com Fe mais aditivo amorfo, em teores crescentes, até o limite de 32 % em massa de aditivo. Isso representa uma composição global de, aproximadamente, 96,93 % de Fe, 1,95 % de Si e 1,12 % de B (em massa) nas ligas sem carbono e 95,93 % de Fe, 1,95 % de Si e 1,12 % de B quando é adicionado 1 % em massa de carbono.

Na Tabela 5 estão listados os parâmetros experimentais usados e as respostas mais significativas, em termos de retração: densidades iniciais e finais, retração linear, diametral e volumétrica. O uso de pressões de compactação distintas foi necessário devido à baixa compactabilidade do agregado, com elevados teores de aditivo.

TABELA 5 - Parâmetros usados e resultados obtidos em testes preliminares de misturas de $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$ em matriz de Fe (tipo 1000B, Höganäs)

Código	aditivo	Pc	ρ_i	Ts	ts	ρ_F	$\Delta L/L_0$	$\Delta\Phi/\Phi_0$	$\Delta V/V_0$	Ψ^*
	(%)	(MPa)	(g/cm ³)	(°C)	(min)	(g/cm ³)	(%)	(%)	(%)	(%)
E0-0	0	400	6,48	1200	60	6,48	-0,13	-0,10	-0,21	0,26
E0-1	0,8	400	6,36	1200	60	6,41	-0,39	-0,31	-1,02	3,28
E0-2	2	400	6,06	1200	60	6,12	-1,26	-0,38	-2,02	3,44
E0-3	3,2	400	6,11	1200	60	6,22	-1,56	-0,41	-2,38	6,51
E0-4	4	400	6,02	1200	60	6,19	-1,93	-0,52	-2,97	9,37
E0-5	7,4	400	5,46	1200	60	5,86	-5,31	-2,69	-10,71	16,9
E0-6	8	900	7,17	1200	30	7,21	-1,93	-0,62	-3,18	6,35
E0-7	16	900	6,71	1200	30	6,86	-2,35	-0,84	-4,03	13,7
E0-8	32	900	5,99	1200	30	7,24	-13,72	-2,07	-17,86	69,0

* Ψ = parâmetro ou fator de densificação = $(\rho_s - \rho_v) / (\rho_t - \rho_v)$

Pode-se perceber que:

- à medida que o teor de aditivo aumenta, para pressão de compactação constante, a densidade a verde diminui;
- embora o fator Ψ , uma medida da sinterabilidade, e todas as respostas relacionadas com transporte de massa (retração linear, diametral e volumétrica) cresçam de forma contínua com o aumento do teor de aditivo, a densidade final diminui;
- na mistura com 32 % de aditivo existe um “salto” entre as densidades aparentes inicial e final, que leva a 95 % da densidade teórica real.

As alíneas a) e b) são resultados associados a dois fatores: menor densidade de partida (verde) e uma diminuição da densidade teórica do agregado. A menor densidade de partida, para pressão de compactação constante, é consequência da alta dureza do aditivo, com aumento da recuperação elástica (spring-back). A Figura 27 mostra que, em baixas pressões de compactação e com teor de aditivo até 7,4 %, existe um ganho crescente de densificação relativa ($\Delta\rho/\rho_0$). Quando o teor de aditivo aumenta, o comportamento é similar até chegar ao teor de 16 % de aditivo. Esse nível de adição é um ponto crítico em termos de formação de fase líquida e, a partir dele, os fenômenos vinculados a sinterização com fase líquida aparecem mais claros.

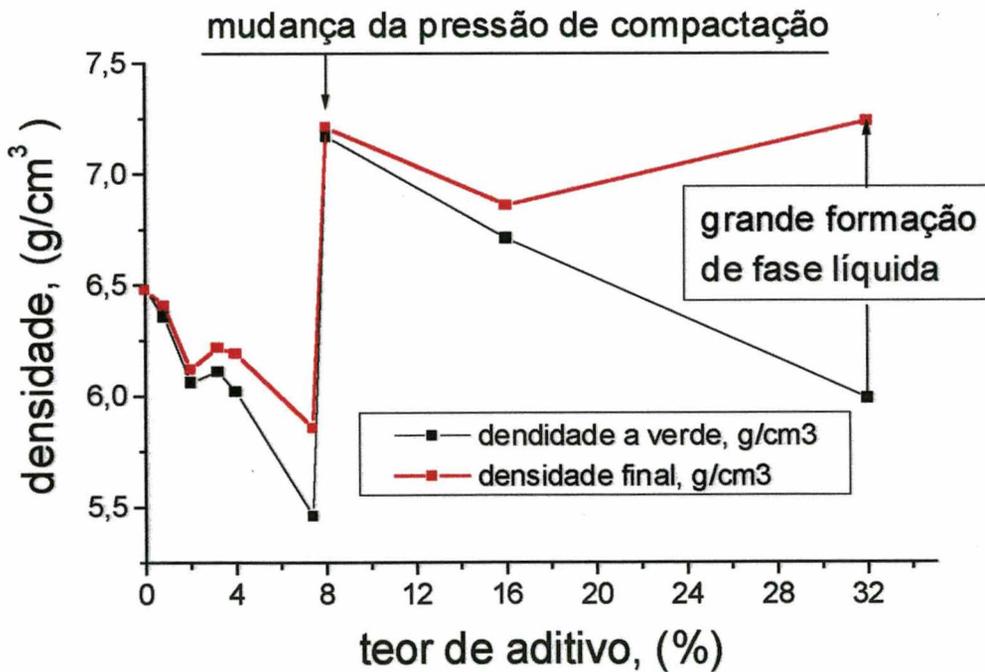


FIGURA 27 – Densidades a verde e final de compactados de Fe + X (% em peso) de aditivo $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ amorfo com X variando de zero até 32 % em massa.

A diminuição da densidade teórica do agregado, com o aumento do teor de soluto, acontece pelo aumento do teor de elementos leves (Si e B). A Tabela 6 mostra os valores das densidades teóricas em função do teor de aditivo, calculadas segundo a regra de composição fracionária. O ganho de densidade, causado pela passagem do estado amorfo para o estado cristalino do aditivo, é de 1,02%, e, para a máxima adição estudada, de 32 % de aditivo, isso só representaria uma densificação adicional de apenas 0,32% no agregado todo.

TABELA 6 - Densidades teóricas das misturas Fe-aditivo estudadas

Aditivo (%,massa)	Fe (%,massa)	Si (%,massa)	B (%,massa)	$\rho(t)$ (g/cm ³)	observações
100	90,4	6,1	3,5	7,16	amorfo
100	90,4	6,1	3,5	7,34	cristalino
0	100	0	0	7,87	
2	99,81	0,12	0,07	7,86	
4	99,62	0,24	0,14	7,85	
8	99,23	0,49	0,28	7,82	
16	98,46	0,98	0,56	7,78	
32	96,93	1,95	1,12	7,70	

Quanto à alínea c), a grande retração verificada, pode ser atribuída à formação de fase líquida. Com efeito, particularizando-se para o caso da adição de 32 % , todos os indicadores (retração linear e diametral, ganho em densidade relativa de 20,87 %) indicam a presença de um potencial. Este potencial (energia fornecida pela presença do aditivo) é posto em

evidência, mediante ensaios de dilatometria. A Figura 28 mostra as curvas de Fe (sem aditivo) e de Fe com 2 % e 4 % de aditivo; a Figura 29, a curva obtida com 32% de aditivo.

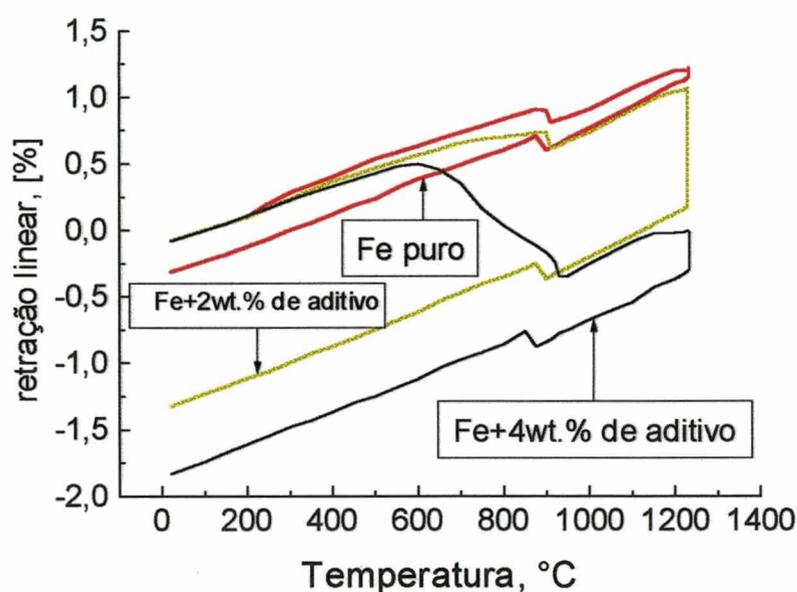


FIGURA 28 - Curvas obtidas em ensaios de dilatometria. Retração linear para ferro sem aditivo e com adição de 2 % e 4 % de partículas de $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, em estado amorfo.

A rigor, das Figuras 28 e 29, pode-se ver que existem, pelo menos, dois efeitos importantes em termos de contribuição para a densificação. Um se manifesta, com maior intensidade, a partir da transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ do aditivo até a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ da matriz. O outro efeito ocorre a temperaturas acima dos 1150 °C. O aparecimento de uma fração de fase líquida, a partir dos 1150 °C, pode explicar a pequena expansão observada com início em 1147 °C. Os processos seguintes de acomodação de partículas e difusão com fase líquida, levam a uma forte retração.

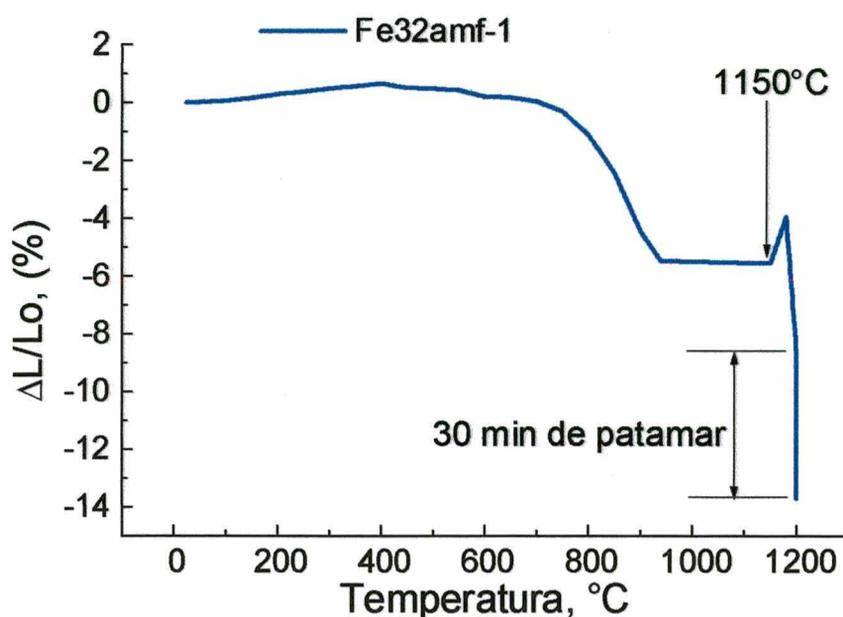


FIGURA 29 - Curvas obtidas em ensaios de dilatometria. Retração linear para Fe com 32 % (em massa) de partículas $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$.

A retração linear total dos agregados com 32 % de aditivo é de 13,66 %. Desses, 40 % (5,43 em 13,66) correspondem à contribuição do aditivo dentro da fase alfa e 60 % à contribuição com formação de fase líquida. No intervalo compreendido entre os 940 °C e 1147 °C não se observa nenhuma retração significativa (ver Figura 29).

Na Figura 30, é destacada uma parte da curva de dilatometria obtida com 32 % de aditivo, entre a temperatura ambiente e 700 °C, superposta à curva de análise térmica diferencial (DTA) do aditivo. É possível observar-se uma correlação entre a temperatura de

cristalização do aditivo (547 °C) e uma reação de retração do agregado (ponto D). A mudança de taxa no ponto E, que corresponde no DTA ao fim da reação de cristalização do aditivo, mostra que, em termos de contribuição, essa reação de cristalização aporta muito pouco para a retração total. Mais significativa é a mudança de taxa em F, a 680 °C, que não pode ser associada diretamente a fenômenos de mudança de fase, nem no aditivo nem na matriz.

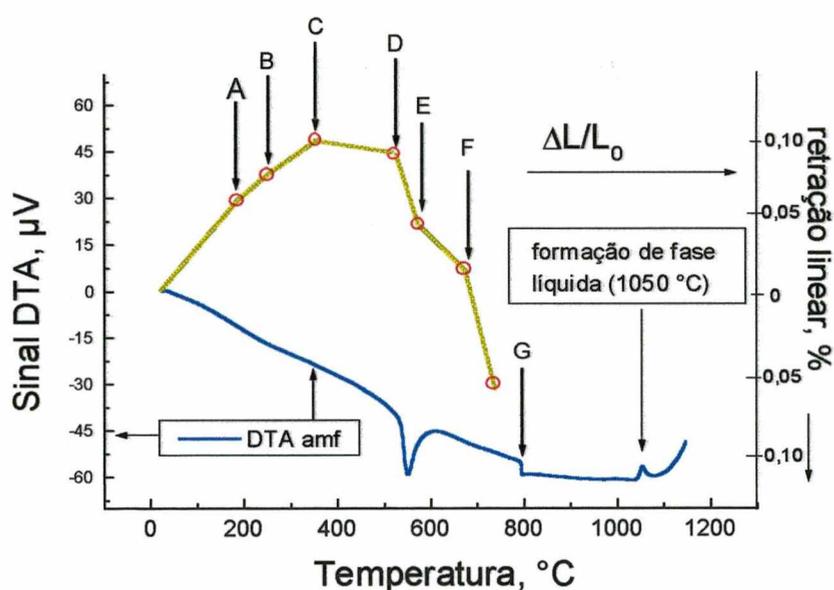


FIGURA 30 - Curvas superpostas de ensaios de dilatométrica do agregado e de análise térmica diferencial do aditivo (taxa de aquecimento de 20 °C/min).

Todas as curvas obtidas em ensaios de dilatométrica foram corrigidas, subtraindo apenas a dilatação térmica das hastes do equipamento (em alumina), desconsiderando o efeito da dilatação térmica do material em estudo. Logo, os gráficos espelham duas componentes: uma térmica e outra fenomenológica.

Observa-se que no intervalo compreendido entre a temperatura ambiente e 700 °C, existe uma expansão seguida de uma retração. Até os 178 °C (ponto A) o comportamento é quase linear, de acordo com a dilatação térmica. O valor medido do coeficiente de dilatação até essa temperatura é de $\alpha = 10,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, muito próximo de $11,5 \cdot 10^{-6}$ do Fe. A seguir, verificam-se duas mudanças de curvatura: uma a 244 °C (ponto B) e outra a 341 °C (ponto C). Até este ponto predomina a dilatação térmica. No ponto C acontece outra mudança de curvatura que vai até o ponto D (547 °C). Nessa temperatura acontece o início da cristalização do aditivo e, em consequência, uma retração mais intensa. O ponto E mostra outra mudança de inclinação (taxa de retração) numa temperatura de 570 °C.

Assim, no intervalo de temperatura que vai desde o ponto A até o F, os eventos são uma relaxação microestrutural, dilatação térmica, cristalização do aditivo e redução de óxidos de baixa estabilidade (essencialmente óxidos de Fe). Uma incipiente sinterização é evidente na curva de variação dimensional do compactado. A redução dos óxidos de Fe entre os 500 °C e os 600 °C é explicada pela instabilidade do FeO nesse intervalo de temperaturas. A Tabela 7 mostra as reações e energias envolvidas aos 500 °C e 600 °C.

TABELA 7 – Reações do sistema Fe- FeO- Fe₃O₄ entre 500 °C e 600 °C.

	500 °C	600 °C
$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2 \text{FeO}$	$\Delta G^0 = -101 \text{ kcal}$	$\Delta G^0 = -98 \text{ kcal}$
$6\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\Delta G^0 = -103 \text{ kcal}$	$\Delta G^0 = -97 \text{ kcal}$
$2\text{Fe} + 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 = 8\text{FeO}$	$\Delta G^0 = +2 \text{ kcal}$	$\Delta G^0 = -1 \text{ kcal}$

Observa-se que o FeO é instável sobre pressão atmosférica a 500 °C e decompõe-se formando Fe e Fe₃O₄ enquanto a 600 °C, Fe e Fe₃O₄ reagem para formar FeO. As três fases coexistem somente aos 570 °C [23], explicando a mudança de curvatura no ponto E (570 °C).

A partir do ponto F, a retração segue dominada pelas mudanças microestruturais do aditivo. Uma vez que a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ do aditivo acontece a temperaturas próximas de 773 °C (ponto G), os efeitos de retração por transformação alotrópica ficam confundidos em uma só curva, desde 773 °C até 920 °C, temperatura de transformação da matriz (Fe). Torna-se necessário, porém, investigar por que razão a retração adquire uma taxa elevada, logo a partir dos 700 °C, uma vez que o aditivo já foi cristalizado e a matriz deveria estar já num estágio de crescimento de grão.

4.1.2 Investigação da evolução microestrutural no campo α

Para analisar-se o que acontece com a microestrutura, quando as condições de temperatura e tempo de patamar isotérmico são mudadas, foram realizados ensaios com diversos ciclos térmicos (ver Figura 31), mantendo-se o teor de aditivo fixo em 4 %. Como pode-se ver, foram feitos ensaios até 620 °C, 780 °C e 920 °C. O ponto A refere-se à observação do corpo sem sinterização (verde). Os pontos B, C e D correspondem aos ensaios com aquecimento a uma taxa de 20 °C.min⁻¹ e resfriamento rápido, a partir da temperatura seleccionada. Para se estudar a tendência do limite de retração dentro da fase α , foram realizados ensaios a 920 °C, com uma hora de patamar isotérmico (ciclo F). O ciclo (E) de sinterização a 1220 °C, com patamar isotérmico de uma hora, permite contrastar a microestrutura com formação de fase líquida com as obtidas no campo α .

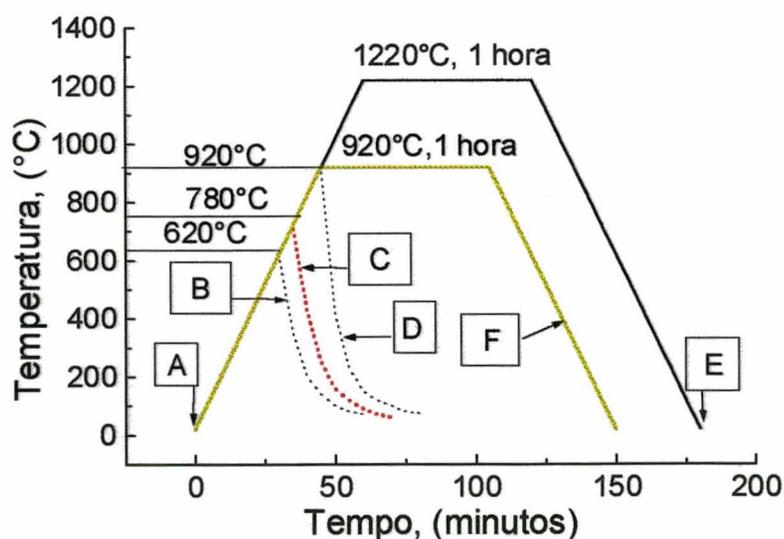


FIGURA 31 - Ciclos térmicos usados para a investigação da mudança microestrutural do Fe 1000B com 4 % de aditivo (com 2 horas de moagem em SPEX) e mistura em moinho Y.

Os resultados são mostrados nos registros (videoprint) obtidos com microscópio eletrônico de varredura (MEV). A Figura 32(a) mostra o aspecto do aditivo e de uma interface sem tratamento térmico (verde, ciclo A). Com o aquecimento até 620 °C (b), observa-se uma ligeira modificação microestrutural, manifestada sobretudo na região da matriz (rótulo com seta A). Nessa temperatura não é nítida a presença de precipitados, originados da cristalização do aditivo. O aquecimento até 780 °C (c) deixa em evidência que o aditivo está em processo de transformação, com crescimento do tamanho médio dos precipitados. É oportuno observar que a interface matriz- aditivo, neste estágio, não apresenta sinais de continuidade (seta B), mantendo o aditivo sua superfície livre original. Já as interfaces Fe-Fe (seta A) apresentam uma sensível diminuição de espessura, indicando o início de processos de transferência de massa, especialmente nas regiões de maior energia acumulada as quais sofreram maior deformação plástica durante a compactação.

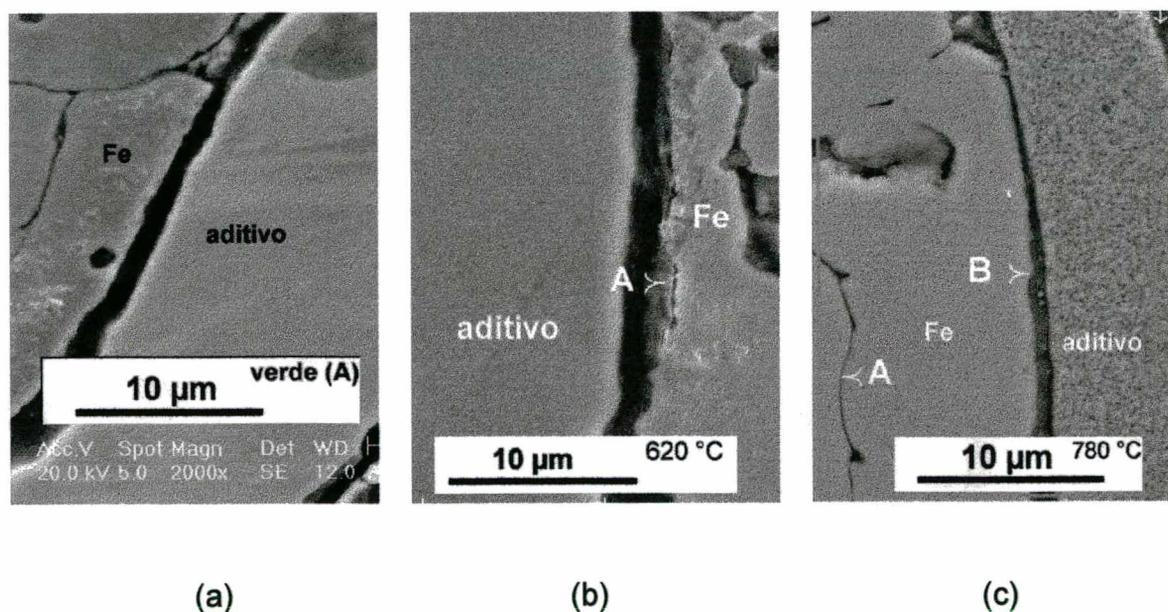
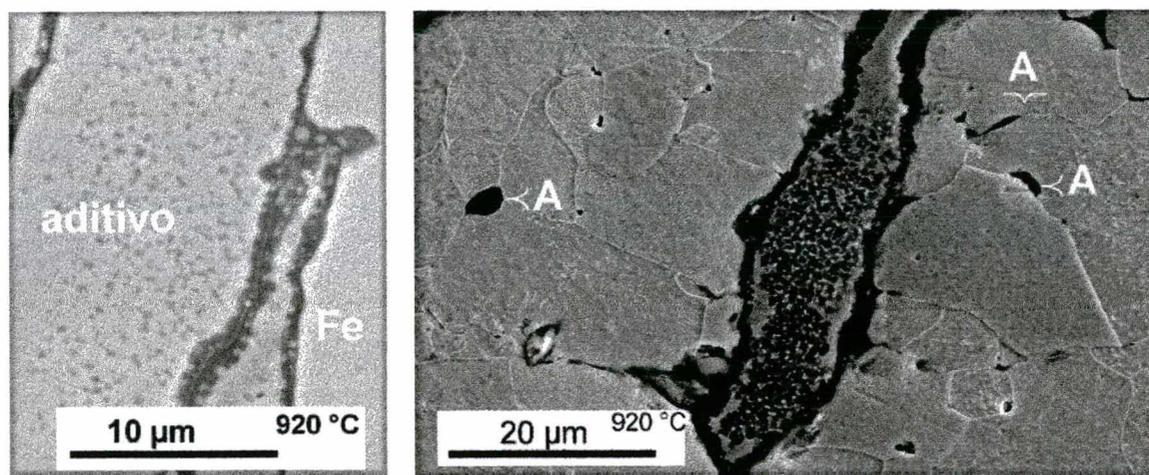


FIGURA 32 – a): aditivo sem tratamento térmico (a verde, ciclo A); b): aditivo após ciclo B (620 °C); c): matriz, aditivo e interface após aquecimento até 780 °C (ciclo C). Sem ataque.

Quando o aquecimento vai até 920 °C, no ciclo térmico D, a microestrutura apresenta as características mostradas (sem e com ataque), na Figura 33. Na matriz verifica-se, além da recristalização, evidências de início de sinterização. Sem ataque, as interfaces aditivo-aditivo e Fe-aditivo aparecem com um tênue limite de separação dentro de uma faixa submicrométrica com finos precipitados (Figura 33a). Quando o corpo é atacado com nital, percebe-se que, na matriz, já são visíveis os processos de transferência de massa. Os pontos rotulados com setas (A) são bons indicadores da diminuição de superfície livre, ou seja do início da sinterização. Dentro da partícula de aditivo, são observados precipitados de dimensões submicrométricas, com alguma dispersão para as interfaces, sem aparente interação com a matriz de Fe.



(a)

(b)

FIGURA 33 – a): matriz, aditivo e interface obtida após ciclo térmico D (920 °C) sem ataque, 2000 X; b): mesmo ciclo com ataque (nital, 2 %), deixando em evidência o início da sinterização na matriz e precipitados finos no aditivo com dispersão para a interface, 1000 X.

Até a temperatura de 920 °C (ciclo D), os registros microestruturais mostram que, com a taxa de aquecimento usada (20 Kmin^{-1}), não existe um crescimento de tamanho de grão no aditivo, que possa ser considerado nocivo para o teste da hipótese de aumento da difusividade por contorno de grão. Contudo, é nítido o aparecimento de uma barreira interfacial separando a matriz do aditivo. A permanência a 920 °C, durante uma hora (ciclo F), causa uma pequena melhora na geometria de poros primários (arredondamento) e também da densificação. Microestruturalmente, porém, constata-se que o aditivo permanece aparentemente isolado. A Figura 34 mostra uma seção onde podem ser observadas diversas regiões (A) com partículas de aditivo, um contorno de partícula de Fe (B) e alguns poros arredondados (C).

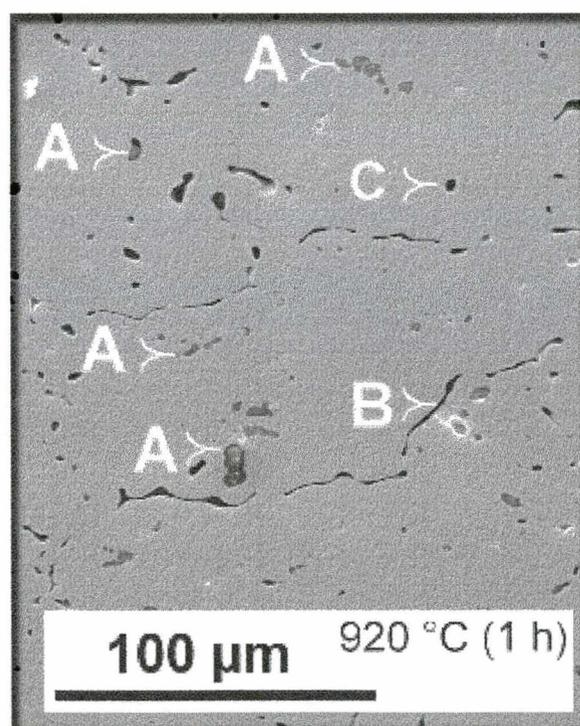


FIGURA 34 – Imagem MEV de corpo de prova obtido com o ciclo térmico F. Taxa de aquecimento de 20 K.min^{-1} até 920 °C com permanência de uma hora em patamar. Sem ataque.

4.1.3 Investigação da evolução microestrutural no campo γ

Após a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, a taxa de retração por sinterização diminui acentuadamente, devido ao menor coeficiente de autodifusão do Fe na sua rede cúbica de faces centradas. Como pode ser visto na Figura 29, no intervalo entre a transformação α - γ e a temperatura de 1150 °C, a retração por sinterização é praticamente compensada pela dilatação térmica. Quando a temperatura chega aos 1150 °C, a análise DTA mostra uma formação de fase líquida transiente, que provoca uma expansão momentânea seguida de uma forte retração. A quantidade de líquido formada é controlada pelo teor de aditivo e pela taxa de aquecimento. A Figura 35 mostra formações eutéticas (B), situadas nos contornos das partículas da matriz, e a morfologia, bem arredondada (A), dos poros.

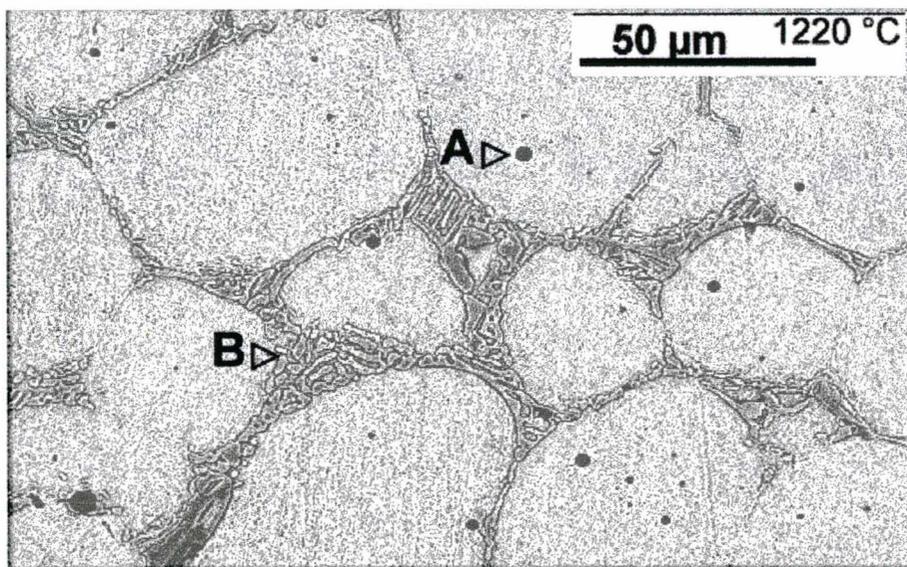


FIGURA 35 - Microestrutura de Fe com 32 wt.% de aditivo sinterizado a 1220°C com patamar de 30 minutos, atmosfera de H₂, taxa de aquecimento de 20 °C/min, 200X. Sem ataque.

Uma dedução que pode ser feita a partir das curvas obtidas nos ensaios de dilatométrica da Figura 29 e da microestrutura da Figura 35 é que não houve mudança na temperatura de formação de fase líquida, em relação ao previsto pelo diagrama de equilíbrio Fe-Si-B. Assim, a hipótese de que o estado amorfo da liga deslocaria o ponto eutético, para menores temperaturas, conforme acontece com as ligas Fe-P, não é verdadeira pelo menos para a taxa de aquecimento aqui usada.

Do ponto de vista da metalurgia do pó, a microestrutura mostrada na Figura 35, pode ser considerada densa (poucos poros) apresentando partículas da matriz com evidências de boa molhabilidade do eutético (superfícies arredondadas). Do ponto de vista microestrutural, porém, cabe observar que o eutético é produto da liga substitucional Fe-Si em equilíbrio com o composto Fe_2B . A presença deste, em grande quantidade ao redor de algumas partículas da matriz de Fe, mostra que o tamanho de partícula (do aditivo) dificulta uma distribuição homogênea.

4.1.4 Influência do tamanho do aditivo

Partículas de aditivo, obtidas após 38 horas de moagem em SPEX ($d_{50} = 20 \mu\text{m}$), foram misturadas com pó de Fe e processadas em idênticas condições: taxa de aquecimento de $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera de H_2 , $1210 \text{ }^\circ\text{C}$ com 30 minutos de permanência em patamar. A meta foi obter uma melhora na distribuição do líquido eutético, de maneira a não perder os efeitos benéficos (difusão com fase líquida, rearranjo de partículas, melhoria interfacial). A Figura 36 mostra uma seção que deixa em evidência três aspectos: um relacionado ao mecanismo de

transferência de massa do aditivo, outro a estabilidade relativa do aditivo em função do sua dimensão e, finalmente, o aparecimento de compostos óxidos estáveis a essa temperatura.

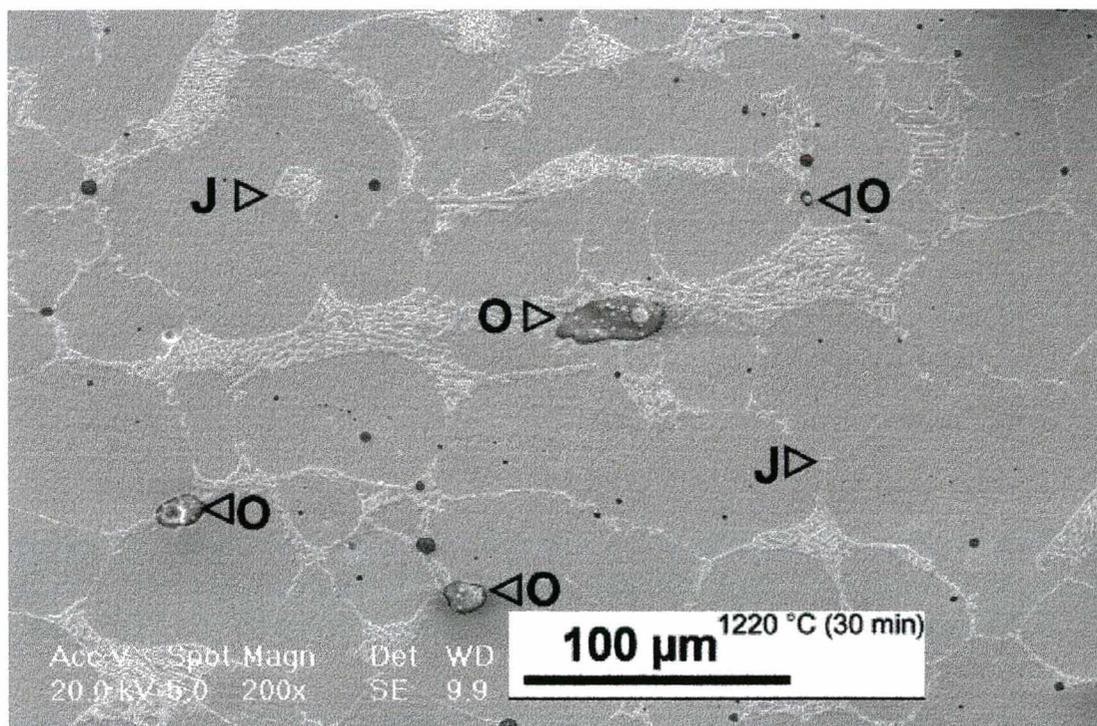


FIGURA 36 – Fe com 32 % de aditivo (38 horas de moagem em SPEX, $d_{50} = 20 \mu\text{m}$). Imagem MEV, sem ataque, 200X.

Observa-se que a quantidade de composto eutético foi reduzida em algumas regiões, constatando-se, porém, vestígios de lagos formados onde o tamanho de partícula de aditivo era grande. É interessante verificar que, em regiões de contato críticas como as assinaladas com J, aparecem poucos vestígios de porosidade secundária. Alguns poros, que pela sua localização poderiam ser considerados secundários, parecem ser originados por um

comportamento intrínseco ao aditivo. A Figura 37 mostra, com aumento de 800 vezes, uma região aparentemente livre de óxidos, de um corpo de prova atacado com nital.

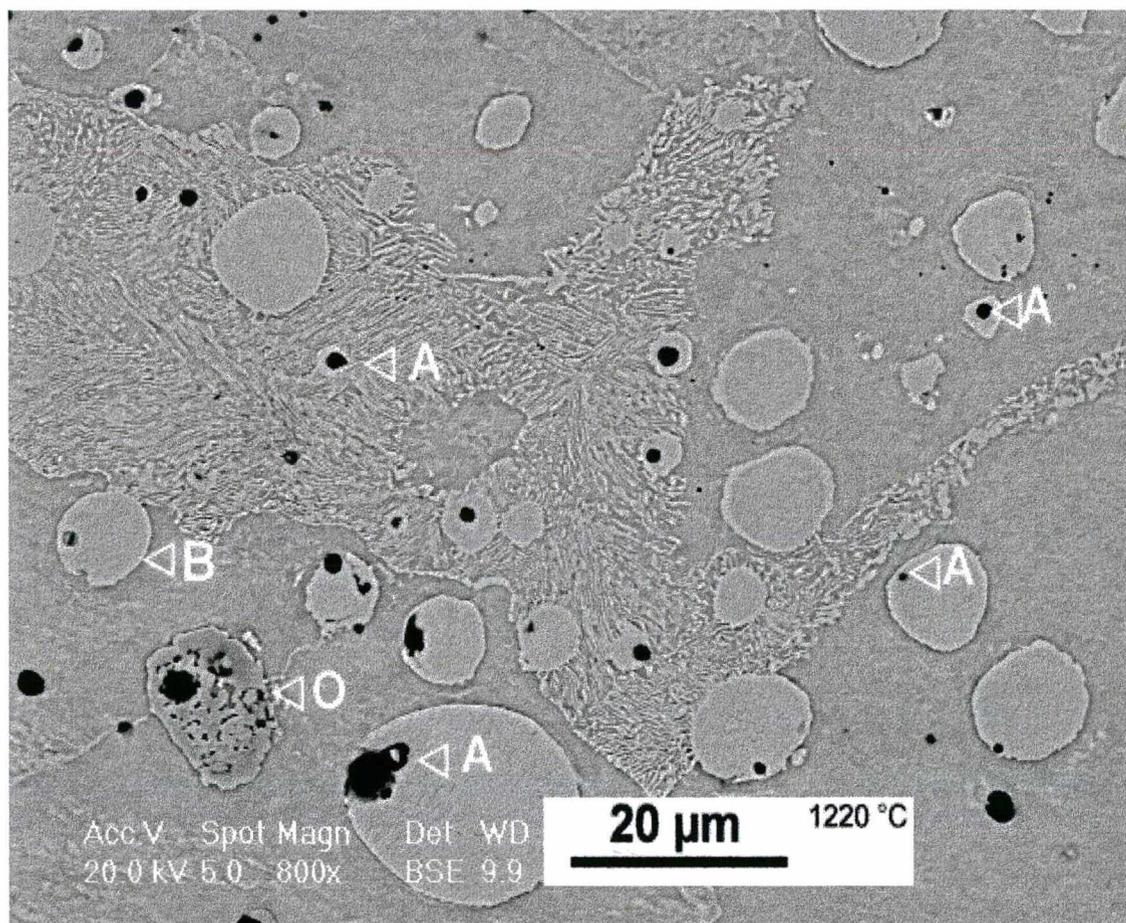


FIGURA 37 – Imagem MEV da microestrutura de Fe com 32 % de aditivo (38 horas de SPEX). Ataque: Nital (2 %), 800 X.

Observa-se que a formação de fase líquida leva todas as partículas do amorfo a adquirir a geometria esférica (de mínima energia), independentemente de seu tamanho. As setas com rótulo A apontam para alguns exemplos de partículas, onde é evidente um coalescimento de

poros, a partir de transferência de massa do próprio aditivo. Não há dúvida que a localização do sumidouro de vacâncias, onde se originam os poros, não é centrada na partícula. A difusão de soluto tem direções epitaxiais preferenciais. Um bom exemplo disso encontra-se apontado com o rótulo B. Com a formação de fase líquida e grande aumento da difusividade, uma fonte de vacâncias encontra as direções preferenciais de escoamento e, à medida que transfere massa, cria um sumidouro, que cresce em volume (coalescimento). Quando o tamanho de partícula é suficientemente pequeno, esse processo culmina com um poro isolado, dentro da formação eutética ou com um poro rodeado por uma coroa de Fe quase puro. A Figura 37 mostra também uma partícula que apresenta uma morfologia diferente (rótulo O).

4.1.5 Discussão

Mostrou-se, neste capítulo, que o aditivo em baixas temperaturas (até a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ da matriz) causa retração linear. A intensidade desse efeito é função da quantidade de aditivo e chega a 5,4 %, quando o teor de aditivo é de 32 %.

Os ensaios de dilatométrica mostraram que existe uma contribuição para a retração, que pode ser creditada a reação de cristalização do material amorfo. Mas também foi mostrado conforme descrito na Seção 4.1.1 que, mesmo em altos percentuais de aditivo, a contribuição por efeitos térmicos (aquecimento localizado) é muito pequena. Embora a rede cristalina, mais compacta por estar ordenada, seja mais densa, parece claro, todavia, que o efeito da cristalização não é suficiente para justificar a retração da fase α , como já foi calculado e mostrado na Seção 4.1.2. O mecanismo mais plausível, que pode explicar o comportamento

do agregado, em termos de retração e densificação até os 920 °C, passa pela expulsão de soluto em excesso e sua acomodação em contorno de grão.

É necessário dar atenção ao fato de que o boro é solúvel em contorno de grão e praticamente insolúvel na fase α [24]. Por outro lado não há registro de compostos Si-B. Verifica-se ainda na Figura 28 que a retração da fase α cresce com o teor de aditivo, ou seja, com o teor de boro na liga. De acordo com esta hipótese, este constituinte migra para o contorno de grão, onde provavelmente forma precipitados que podem ser do boreto Fe_2B . Esta fase foi detectada por difração de raios-X apenas nas amostras com 32 % em massa do aditivo dado a sua pequena fração volumétrica nas demais amostras (ver Figura 38).

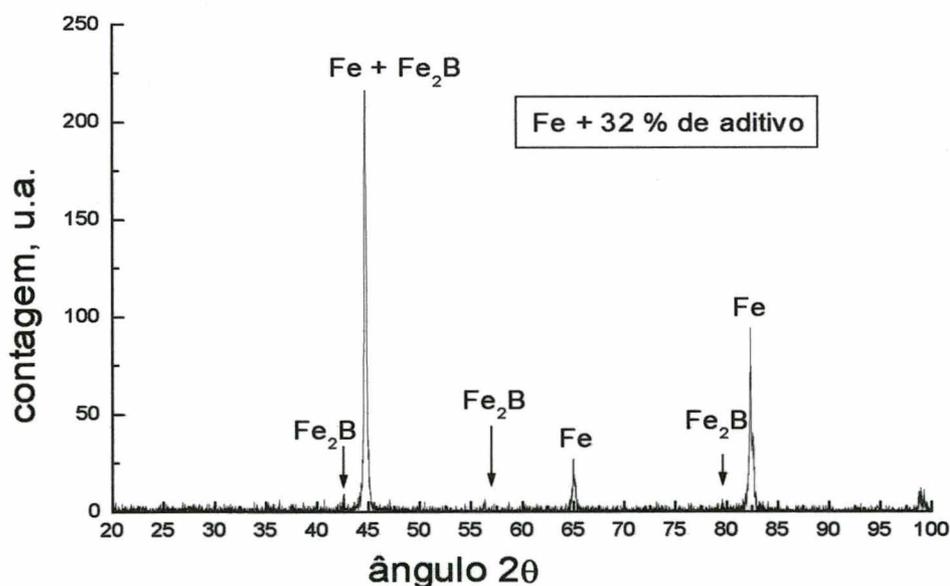
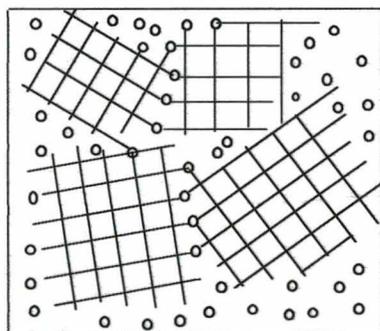


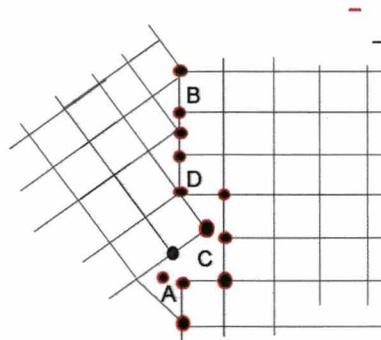
FIGURA 38 – Difractograma de corpo de prova com Fe + 32 % de aditivo.

No estado amorfo, o arranjo atômico é aleatório e não existe um modelo que seja satisfatório por completo. Adotando o modelo de microcristais em desordem (Lin e Duwez, 1969; Waseda e Masumoto, 1975) [25], pode-se esperar que a quantidade de contornos de microcristais seja muito grande. O modelo de microcristais em desordem propõe a existência de cristalitos de tamanho nano ou micrométrico, com contornos indefinidos, existindo unidades estruturadas a curta distância, mas não a longa distância. A Figura 39(a) mostra de forma esquemática o arranjo proposto por Waseda e Masumoto. A desordem em contorno de grão é modelada como indica a Figura 39(b). O limite de grão contém:

- a) átomos que pertencem a dois ou mais cristalitos (D);
- b) átomos que não pertencem a nenhum (A);
- c) zonas de compressão (B);
- d) regiões de tração (C).



(a)



(b)

FIGURA 39 – (a): esquema de arranjo atômico no estado amorfo e (b): modelo de limite de grão (Lin e Duwez, 1969; Waseda e Masumoto, 1975; Verhoeven, 1987) [25, 26].

Admitir que, após a cristalização do aditivo, o boro migra para os limites de grão é uma hipótese muito provável, uma vez que está provado que ele é solúvel, preferencialmente, em contorno de grão e que não é solúvel no α -Fe.

Assim, e considerando que dados sobre difusividade em materiais metálicos amorfos, praticamente não existem, pode-se seguir uma linha de raciocínio a partir dos seguintes fatos:

- a) o elemento Si é solúvel (substitucional) até 9,5 % atômico no Fe;
- b) o raio atômico do Si é menor que o raio atômico do Fe;
- c) o Si é estabilizador do α -Fe;
- d) no aditivo amorfo existe soluto em excesso;
- e) a solubilidade máxima do B no α -Fe é menor que 0,02 % atômico (a 915 °C);
- f) o elemento B apresenta solubilidade preferencial em contornos de grão;
- g) não existem compostos conhecidos Si-B.

No aditivo existe uma sobresaturação de soluto, isto é, os elementos Si e B estão misturados numa matriz de Fe sem ordem de longo alcance, razão do aspecto típico dos difractogramas desta classe de materiais, mostrado na Figura 40.

O elemento Si, sendo substitucional, altera o parâmetro de rede, mas não contribui com a forma (de sino) da curva. O difractograma teórico, determinado mediante um modelo de esferas rígidas (Figura 41), ajusta-se muito bem ao real, mostrado na Figura 40. É importante que isso ocorra, pois mostra que o elemento boro tem, neste sistema, um papel mais topológico, face a seu tamanho, que eletroquímico [27]. Também, que ele é o responsável

pela amorfização da liga, uma vez que a modelagem aleatória Fe-Si, sem boro, não resulta em amorfo (como era de se esperar por causa da solubilidade do Si no Fe).

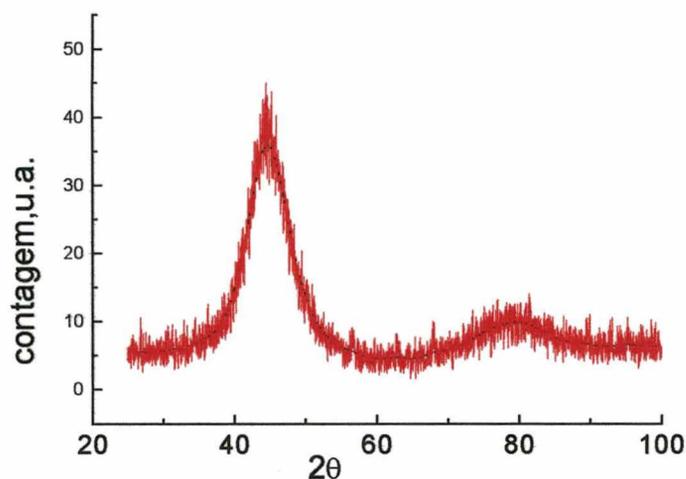


FIGURA 40 – Diffractograma do aditivo $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$. Fonte de Cu ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$).

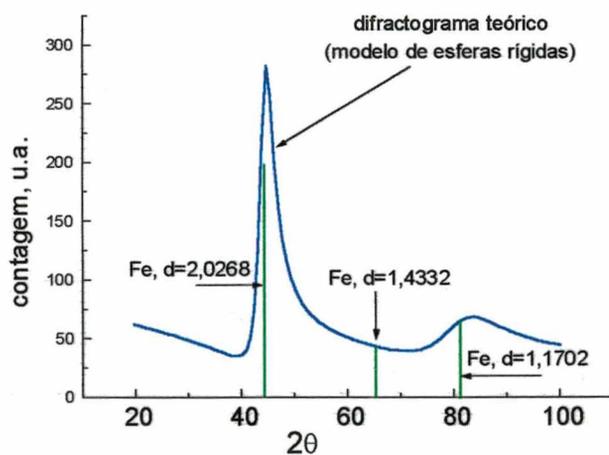


FIGURA 41 – Diffractograma teórico, obtido usando um modelo de esferas rígidas. Em linhas verdes os picos principais do Fe (comprimento proporcional a intensidade) [28].

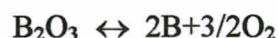
Admitida a hipótese de que o boro não apresente interações eletroquímicas importantes nestas ligas base Fe, um mecanismo plausível que explique a retração pode ser: o boro em excesso (inserido no Fe por causa da solidificação rápida), insolúvel na fase α , deve, necessariamente, ser expulso do solvente Fe. Com a ativação térmica e em função dos gradientes de concentração dos solutos, o elemento Si passa a ocupar lugares do Fe, diminuindo o parâmetro de rede. Entre as temperaturas ambiente e de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, o único fenômeno detectável da interação Fe-Si é a transformação magnética (Schatt, 1992) [29]. Na busca pelo equilíbrio nesse processo, o elemento B não tem lugar, pois, devido a seu tamanho, sua localização substitucional aumentaria a energia do sistema, contrariando a termodinâmica que requer sua minimização. O sistema como um todo tem que ir rumo ao equilíbrio. O primeiro estágio desse equilíbrio é a cristalização a 550 °C. A natureza dos cristais formados, pelo indicado no diagrama de equilíbrio, é Fe- α com cristais do composto Fe₂B. Uma vez que a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, na liga Fe₇₅Si₁₀B₁₅, acontece aos 780 °C (ponto G na Figura 30), o encolhimento do aditivo fica superposto aos fenômenos difusivos até a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ do agregado. Isso é consistente com os modelos (do estado amorfo) de desordem microcristalino de Waseda e Masumoto.

Após a cristalização, os experimentos realizados mostram que não há nenhuma transição microestrutural brusca. O contraste entre a microestrutura do ciclo C, obtida a 780 °C, e a do ciclo D (920 °C) evidencia, simplesmente, um crescimento dos precipitados. Pode-se constatar que após a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, o transporte de massa é diminuído drasticamente e só volta a se intensificar, com a formação de fase líquida, a 1150 °C (com base no diagrama ternário e nas análises DTA e de dilatométrica).

Quando o líquido aparece, os mecanismos de densificação são bem conhecidos: rearranjo de partículas e grande aumento da difusividade. Para o aditivo em estudo, observa-se um fenômeno (não esperado) relacionado com as diferenças de difusividade dos componentes do sistema. Formado o líquido, as partículas de aditivo adquirem forma esférica e, de forma nítida, apresentam direção epitaxial preferencial, para o transporte de massa. O sumidouro de vacâncias correspondente coalesce e se transforma em um macrodefeito (poro).

Nas Figuras 36 e 37 são assinaladas com O, partículas de compostos óxidos. Apesar de existir possibilidade do material do aditivo formar óxidos estáveis, como SiO_2 e B_2O_3 , a estimativa inicial era que, nas temperaturas de sinterização e com o tipo de gás utilizado, isso não fosse provável. A Figura 42 mostra, de maneira esquemática, o diagrama de Ellingham e a reta representativa do gás, de acordo com a certificação do fabricante, para a temperatura de sinterização usada.

Certamente, não é uma situação que ofereça conforto, uma vez que, para $1210\text{ }^\circ\text{C}$, a constante de equilíbrio para a reação:



encontra-se numa região que oferece pouca segurança. Assim, erros de medida da pureza do gás ou da temperatura durante o experimento, pode levar a falsas conclusões.

A verificação de regiões com diferenças de composição no material de partida (Figura 14b); a incerteza sobre a constante de equilíbrio e a possibilidade de contaminação em etapas intermediárias sugerem que é necessário proceder a uma pesquisa, onde alguns desses fatores fiquem isolados.

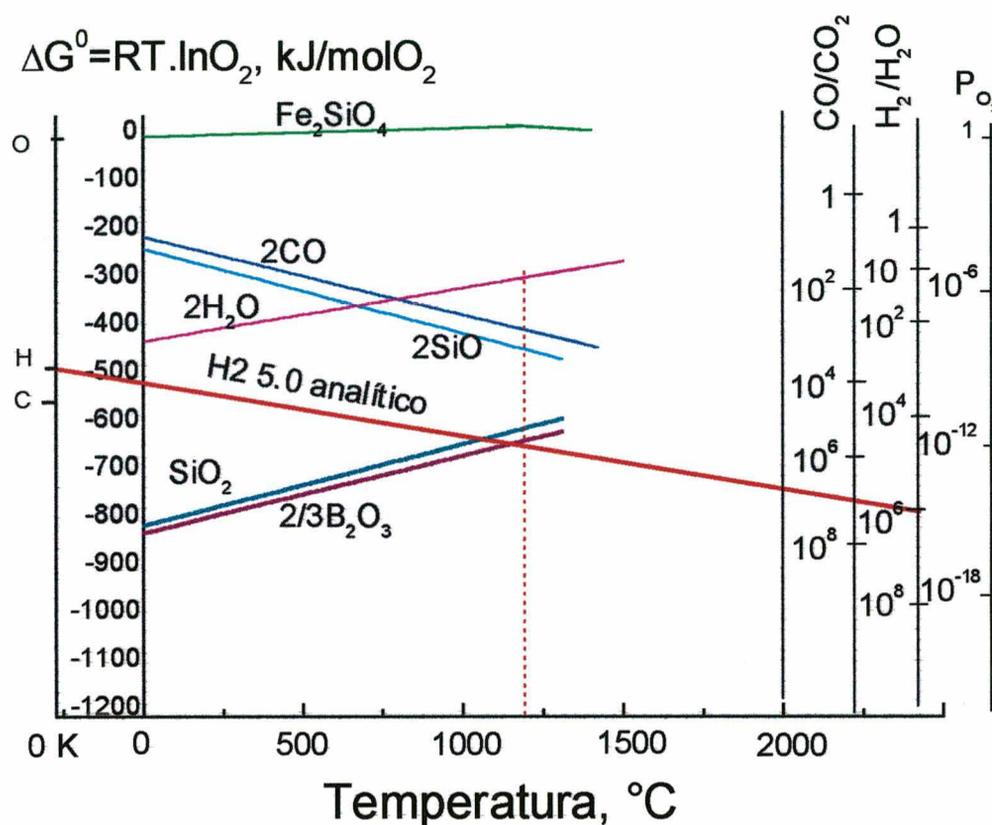


FIGURA 42 – Diagrama de Ellingham, contendo as reações mais prováveis e a interseção com o gás H₂ (analítico, tipo 5.0) na temperatura de sinterização [30].

Com esse objetivo, duas rotas de processamento foram adotadas:

- aumentar o potencial de carbono, mediante a adição de grafite ao agregado Fe-Fe₇₅Si₁₀B₁₅;
- inserir o aditivo na matriz de Fe usando técnicas de mechanical-alloying, isto é, por moagem (atritor), melhorando o contato interfacial matriz-aditivo.

A adição de carbono, em forma de grafite, foi arbitrada em 1 % em massa, uma vez que com essa quantidade o resultado possível era seu consumo em CO e CO₂ e, o endurecimento da matriz, com o carbono excedente. Quanto à inserção do aditivo na matriz, o procedimento adotado foi um delineamento experimental que cobrisse quatro fatores de estudo: a quantidade de aditivo, o tempo de moagem, a temperatura de sinterização e o tempo de permanência em patamar isotérmico. Os detalhes experimentais serão discutidos na seção 4.3.

4.2 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CARBONO

4.2.1 Variação do tamanho de partícula do aditivo

Foi visto, na Seção 4.1, que a tentativa de melhorar a distribuição de líquido, mediante a diminuição do tamanho de partícula do aditivo, resultou no aparecimento de alguns precipitados óxidos. Estas formações óxidas podem ocorrer por contaminação, pelo oxigênio, em várias etapas do processamento.

A mudança do tempo de moagem (em SPEX) de 2 horas para 38 horas é capaz de reduzir o tamanho de partícula (d_{50}) de 200 μm para 20 μm , em média. A redução de tamanho implica em aumento substancial da energia de superfície. Para a morfologia angular (Capítulo 3) do aditivo em estudo, um limite inferior desse aumento de energia deve ser superior a 100 vezes. Com isso o material tende a ficar muito reativo o que pode facilitar sua contaminação.

Quando se adiciona 1 % de carbono (na forma de grafite) em mistura com pó de Fe e aditivo, aumenta o potencial de carbono. Isso pode resultar em redução de compostos óxidos, desde que eles sejam óxidos mistos de baixa estabilidade. O diagrama de Ellingham, mostrado na Seção 4.1.3, mostra a impossibilidade de redução (pelo carbono) do SiO_2 e B_2O_3 .

Os ensaios realizados visaram o estudo dos efeitos da adição de carbono sobre a microestrutura. O procedimento de preparação de amostras, assim como os parâmetros de sinterização (taxa de aquecimento, atmosfera, temperatura e tempo de sinterização) foram mantidos constantes, como na Seção 4.1. A variação estudada foi a de tamanho de partícula

de aditivo, usando as partículas obtidas nos extremos de 2 horas de moagem em SPEX ($d_{50} = 200 \mu\text{m}$) e 38 horas ($d_{50} = 20 \mu\text{m}$).

A Figura 43 mostra duas regiões do material sinterizado com partículas de aditivo grandes (2 horas de moagem em SPEX). Observam-se zonas de formação perlítica, causadas pela adição do carbono (R); alguns precipitados de forma irregular (P) e precipitados nas bordas de poros secundários, indicado por uma seta.

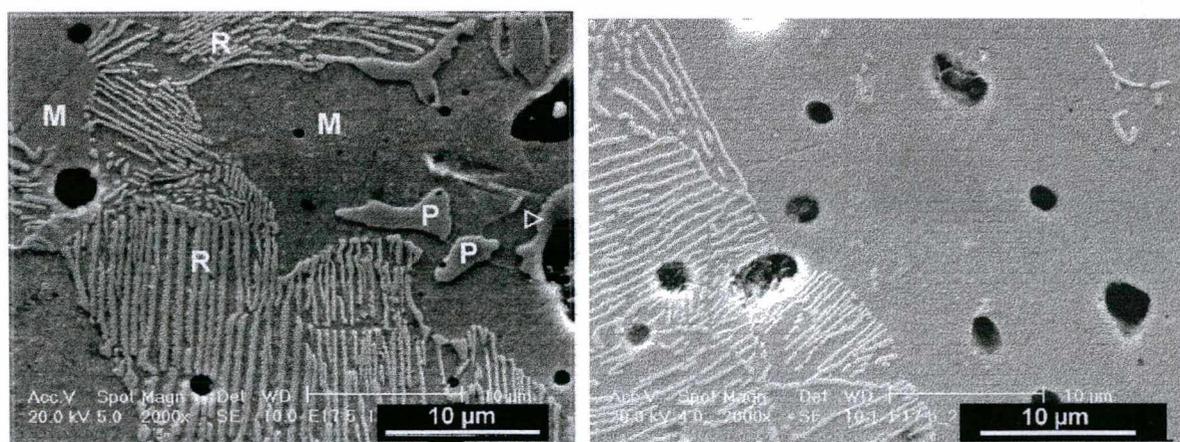


FIGURA 43 - Imagens MEV de Fe com 4 % de aditivo (2 horas de SPEX) e 1 % de carbono, sinterizadas a 1220 °C, 30 minutos. 2000X. ataque nital 2 %.

Os espectros de energia dispersiva da Figura 44, mostram a presença de Fe, carbono e um teor muito baixo de Si, na região perlítica. Já a matriz apresenta Fe com um pico de Si mais elevado enquanto os precipitados (P) acusam a presença dos elementos boro, Si e Fe. A análise quantitativa via EDAX para elementos leves, como carbono e boro, é sujeita a grandes erros [31] e, por isso, não é razoável aqui, realizar considerações que não sejam qualitativas. A regra prática [32] para a consideração de um pico não responde para os elementos boro e

carbono (sua contagem líquida não supera o número de contagens do background, mais 3 vezes sua raiz quadrada). Não foram encontradas concentrações de oxigênio em nenhuma região específica.

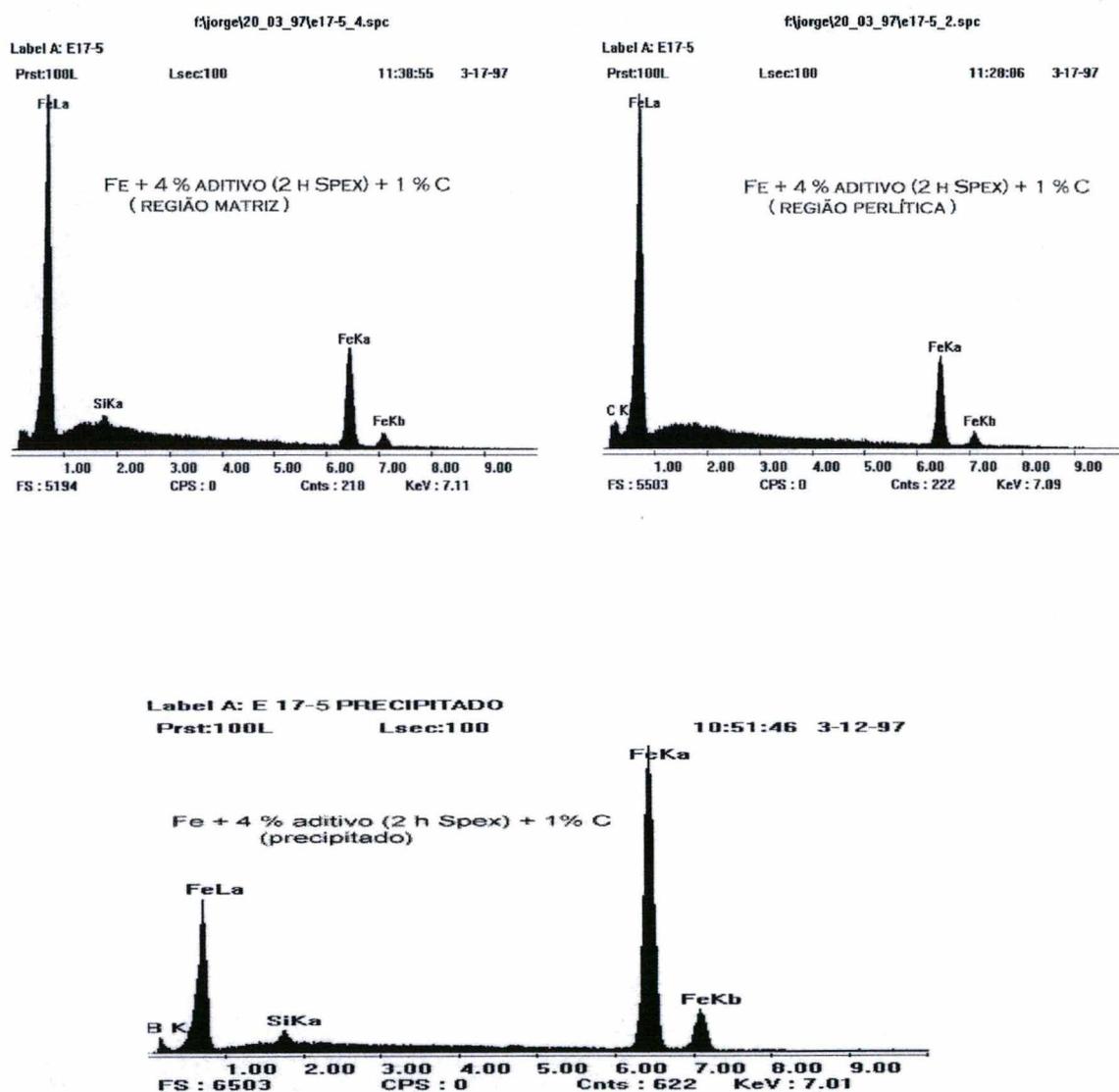


FIGURA 44 – Espectros de energia dispersiva para as regiões de matriz e perlítica (acima) e para os precipitados P (abaixo). Liga Fe + 4 % de aditivo (d₅₀ = 200 μm) + 1 % de carbono.

Quando as partículas de aditivo apresentam $d_{50} = 20 \mu\text{m}$ (obtidas após 38 horas de moagem em SPEX), o resultado da sinterização do agregado de Fe com 4 % de aditivo e 1 % de carbono mostra grandes diferenças microestruturais: aparecem nítidas formações de óxidos, assinalados com O na Figura 45. Em alguns lugares, o óxido, de morfologia mais ou menos esférica, parece incrustado na matriz. Em outros, onde existe ao seu redor superfície livre, parece sugerir que a formação óxida é resto da desintegração do aditivo.

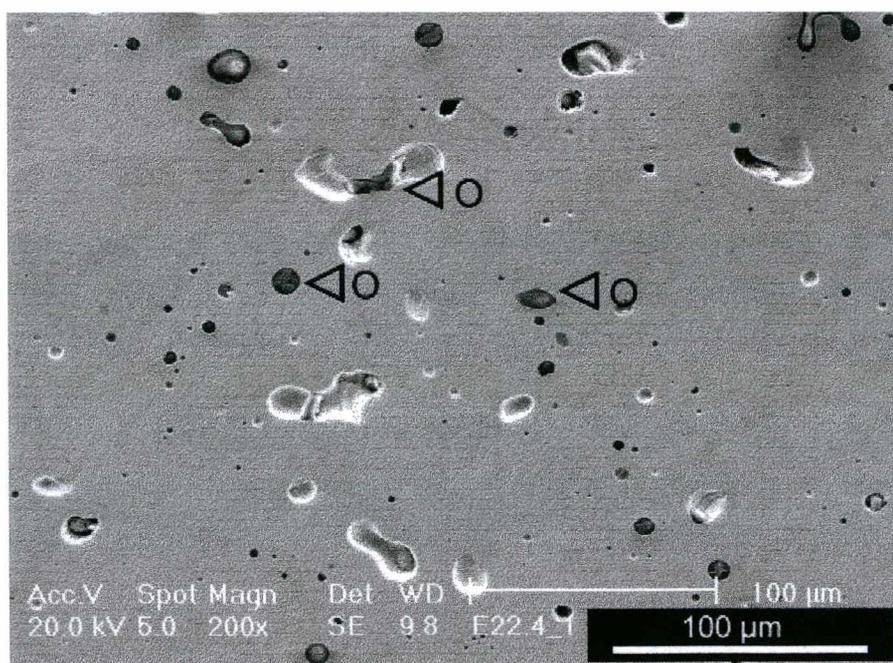


FIGURA 45 – Imagem MEV da liga Fe + 4 % de aditivo (38 h SPEX). 200X, sem ataque.

O espectro sobre o óxido é mostrado na Figura 46. Este é um caso típico de uma análise quantitativa por EDAX que deve ser discutido. Os dados da microanálise são mostrados na Tabela 8. Pode-se observar que a contagem, para os três elementos que apresentam picos no

espectro, é sempre muito superior aos valores de background somado com três vezes sua raiz quadrada. Assim, todos os elementos merecem ser considerados.

TABELA 8 – Valores obtidos na análise EDAX para óxido na amostra.

Element	K Ratio	Weigt %	Atomic %	Net Inten	Background
O K	0.3932	39.315	56.960	277.54	7.60
Si K	0.4352	43.516	35.914	809.22	9.82
Fe K	0.1717	17.169	7.126	58.02	4.97

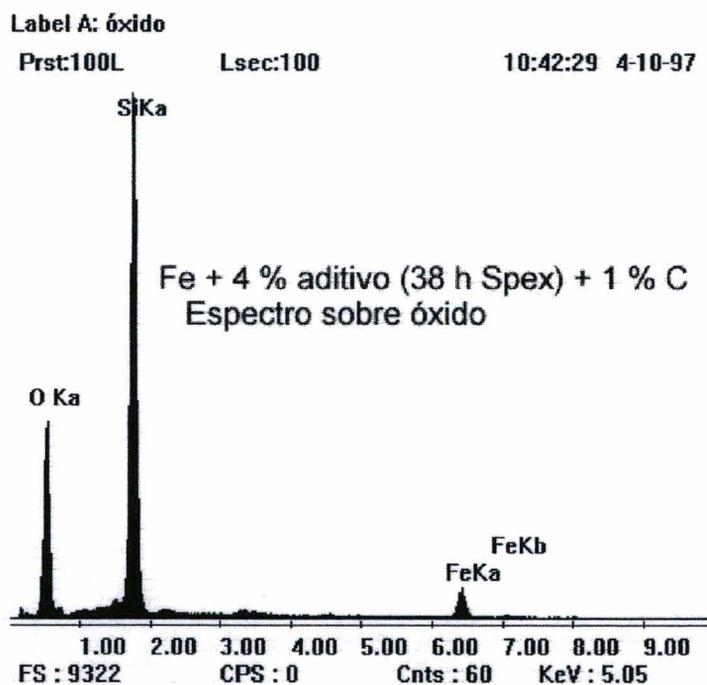


FIGURA 46 – Espectro de energia dispersiva para óxido incluso em amostras de Fe com 4 % de aditivo (38 horas de moagem em SPEX) + 1 % de carbono.

4.2.2 Discussão

As microestruturas, com inclusões de compostos óxidos, e os valores obtidos da análise EDAX parecem apontar para a formação de SiO_2 . Assumindo que alguma quantidade de energia dispersada pelo Fe seja proveniente de efeito de volume durante a microsondagem, a estequiometria sugere proximidade com a composição $\text{Si}_{1/3} \text{O}_{2/3}$ (atômico). Uma vez que esse é um dos compostos com grande probabilidade de formação, apesar de possuir estabilidade menor que o B_2O_3 , como mostra a bibliografia e o diagrama de Ellingham, é de se questionar se realmente o B_2O_3 não é formado, ou é formado e não é detectado. Ainda existe a possibilidade de que a contaminação tenha sua origem durante a moagem do aditivo para sua transformação de fitas, em partículas.

Quanto à seqüência dos efeitos constatados pelos ensaios de dilatométrica, na Seção 4.1, não é substancialmente alterada pela presença do carbono. Isto é, até a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, tudo se passa como se o carbono não estivesse presente. Aos 1080 °C acontece uma mudança de curvatura que não aparece nos agregados sem carbono, mas de pouca contribuição para a densificação. Outra característica do efeito da adição de carbono é a diminuição da temperatura de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$, durante o resfriamento. A Figura 47 mostra duas curvas típicas de dilatométrica desta série de ensaios. Não há nada que permita inferir que os óxidos encontrados na microestrutura sejam formados durante o processo de sinterização. A Figura 47 mostra, também, um comportamento geral dos corpos com adição de carbono: independentemente da densidade de partida (verde), a densidade final adquire um valor situado entre 88 % e 91 % da densidade teórica.

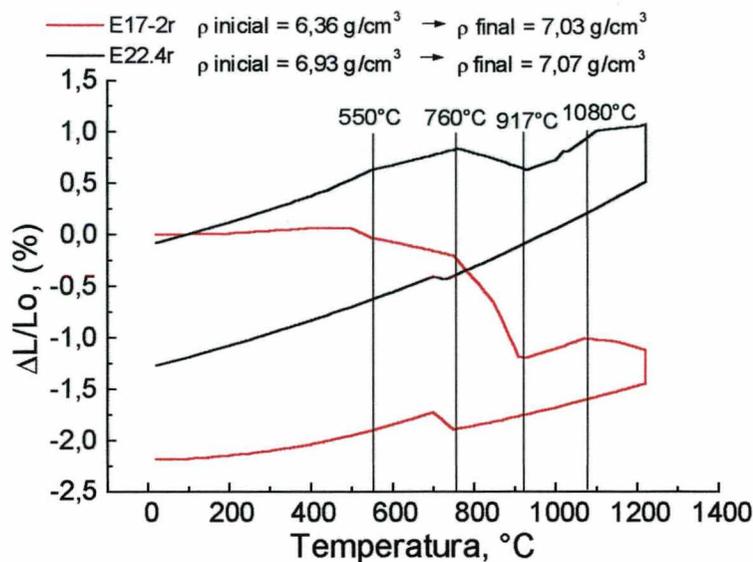


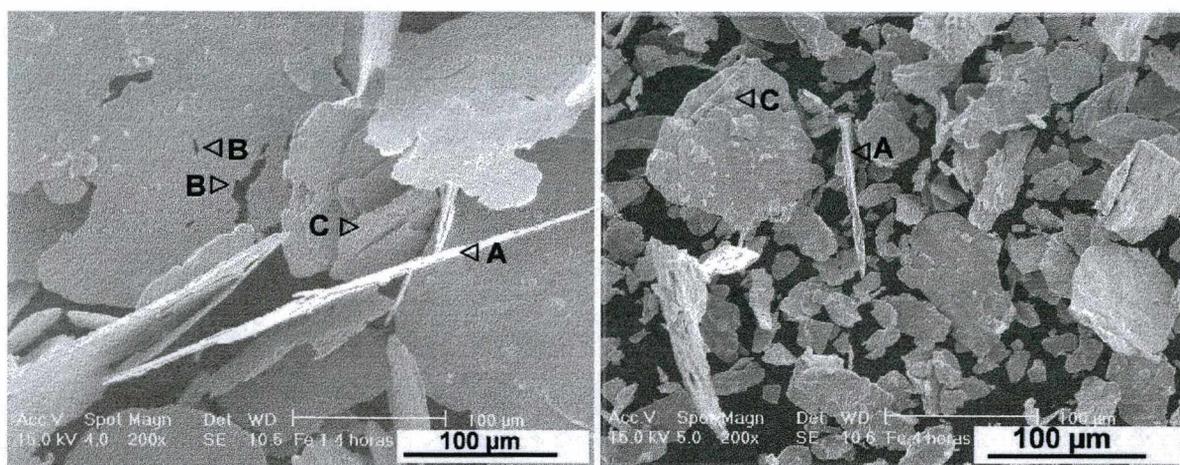
FIGURA 47 - Curvas de dilatométrica de corpos de prova, ensaiados com 4 % de aditivo e 1% de carbono. O aditivo da curva, em vermelho, foi moído em SPEX por 38 horas e o da curva, em preto, por 2 horas.

Parece razoável que o próximo passo seja a inserção das partículas de aditivo no seio da matriz, mediante moagem por atritor. O aditivo não é frágil e isso é uma desvantagem em termos de provocar efeitos positivos sobre o tamanho e distribuição da porosidade. Mas sua alta dureza deve favorecer, nos primeiros estágios da moagem, sua inserção mecânica no seio da matriz. É de se esperar, também, que o aditivo facilite a ruptura das partículas da matriz, após estado de encruamento avançado. Em função disso, o estudo envolvendo vários tempos de moagem, indica uma rota com maior poder de informação.

4.3 INFLUÊNCIA DA MOAGEM EM ATRITOR

4.3.1 COMPORTAMENTO DO Fe PURO

O material de partida - pó de Fe atomizado - de morfologia, tamanho, compactabilidade e dureza, como descrito no Capítulo 3, sofre drásticas mudanças quando submetido à ação de moagem em moinho atritor. As solicitações mecânicas são de tal natureza, que combinam o recalçamento e forças de atrito, similares às que atuam num processo de extrusão. O resultado é, por um lado, um forte encruamento do material que o leva ao colapso por ruptura, mesmo com pouco tempo de moagem, e por outro, uma mudança de morfologia para a forma de foliculos e aglomerados folhados, como mostram as Figuras 48 e 49 a seguir.

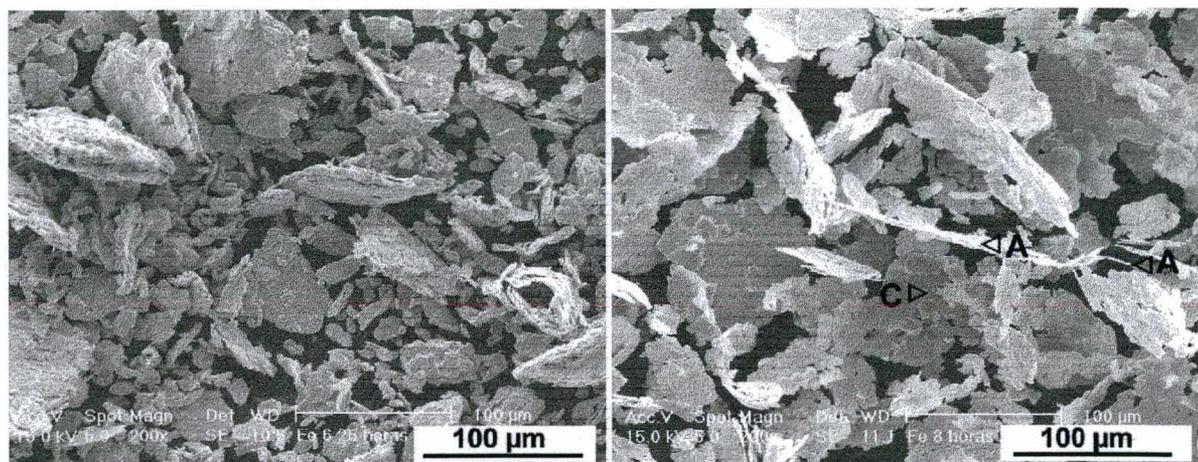


(a)

(b)

FIGURA 48 – a): Partículas de Fe 1000B após moagem por 1,6 horas; b): por 4 horas.

Imagem MEV, 200X.



(a)

(b)

FIGURA 49 – a): Partículas de Fe 1000B após moagem por 6,4 horas; b): por 8 horas. Imagem MEV, 200X.

A energia é passada do moinho para o material, de duas formas distintas: a) como energia de discordâncias mediante encruamento e b) como energia de superfície por quebra de partículas e aumento de superfície livre. As curvas obtidas, por análise térmica diferencial (DTA), são mostradas na Figura 50.

Pode-se observar que, independentemente do tamanho de partícula, o material permanece com as mesmas temperaturas de início e fim de reação, nos intervalos que vão de 100 °C a 164 °C e 567 °C a 584 °C. Entre 100 °C e 164 °C, a curva ascendente indica uma reação endotérmica que deve ser atribuída a eliminação de umidade. Quanto ao intervalo entre 567°C e 584 °C o que ocorre é explicado pela instabilidade do FeO a partir dos 500°C. Isto

foi discutido na Seção 4.1.1. O ponto de equilíbrio das três fases: Fe, FeO e Fe₃O₄ fica evidenciado, nestas curvas, pela mudança de derivada entre 567 °C e 584 °C. A coexistência das três fases acontece aos 570 °C.

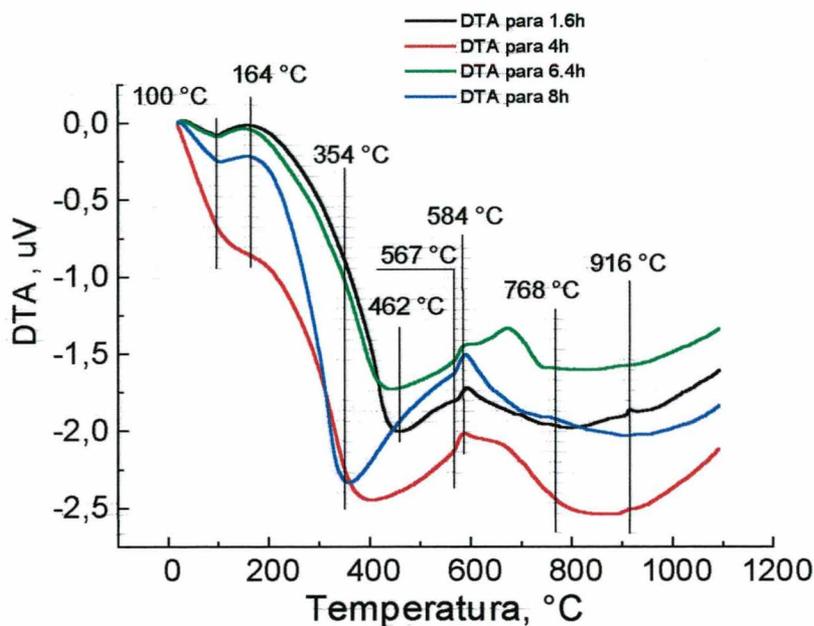


FIGURA 50 - Curvas de análise DTA de Fe (tipo 1000B) com 1,6 ; 4; 6,4 e 8 horas de moagem, em moinho tipo atritor (1000 rpm, meio líquido = tolueno, relação de carga = 10).

A passagem pela transição magnética aos 768 °C é apenas perceptível, assim como a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ aos 915 °C. Como era de se esperar, o início da temperatura em que começam os fenômenos de recuperação, nucleação e recristalização mudam, com o tempo de moagem. Quanto maior o tempo de moagem, menor a temperatura necessária para o amolecimento do material. Isso é de fundamental importância para aplicações, onde o

agregado Fe- aditivo amorfo, se recozido, não deva ultrapassar a temperatura de cristalização do aditivo. As curvas de análise DTA mostram que, mesmo para o limite inferior do tempo de moagem usado, seria satisfatório um recozimento em temperatura pouco acima dos 462 °C, longe da temperatura de cristalização do aditivo (550 °C).

A compactação do Fe, após moagem, apresenta dificuldades devido ao alto grau de encruamento adquirido. A irregularidade morfológica ajuda, porém, a conseguir compactados com as características indicadas na Tabela 9.

TABELA 9 - Ensaios realizados com Fe 1000B, com moagem, sem aditivo, sem aglomerante nem lubrificante, sinterizados a 1210 °C sem patamar isotérmico de permanência

(t_m = tempo de moagem, P_c = pressão de compactação, ψ = fator de densificação)

Nº de ordem	ensaio	t_m (horas)	P_c (MPa)	ρ_i (g/cm ³)	ρ_F (g/cm ³)	$\Delta L/L_0$ (%)	$\Delta\Phi/\Phi_0$ (%)	$\Delta V/V_0$ (%)	ψ (%)
1	E2-1	4	588	6,71	6,87	-2,40	-0,52	-3,44	14,68
2	E2-2	4	588	6,69	6,91	-3,12	-0,52	-4,16	19,65
3	E2-16	4	629	6,60	6,91	-3,78	-1,04	-5,87	26,13
4	E2-20	4	615	6,74	6,97	-3,13	-0,84	-4,80	21,77
5	E2-21	4	559	6,66	6,90	-3,08	-0,83	-4,75	21,43
6	E2-22	4	517	6,60	6,88	-3,78	-0,83	-5,45	23,56
7	E2-23	4	475	6,51	6,95	-4,84	-1,15	-7,14	33,92
8	E3-5	8	698	6,18	6,83	-7,06	-2,51	-12,08	40,59
9	E3-6	8	835	6,29	6,95	-6,75	-2,61	-11,98	43,85
10	E3-7	8	891	6,39	6,91	-5,27	-2,19	-9,66	36,84
11	E3-10	6,4	837	6,52	6,86	-2,99	-1,46	-5,92	26,57

É importante salientar que os diversos graus de encruamento e de tamanho de partículas, resultam em diferentes densidades a verde, para pressão de compactação constante. Esse efeito é ilustrado na Figura 51, contrastado com os valores das densidade finais.

Esse contraste mostra um resultado importante: a energia transferida para as partículas, mediante a moagem, é devolvida para o sistema independentemente do ponto de partida, em termos de densidade a verde. Este resultado pode ser um indicativo de que, os produtos obtidos após moagem em atritor, poderiam prescindir do tratamento intermediário de recozimento, desde que exista um aglomerante que garanta a integridade da forma compactada.

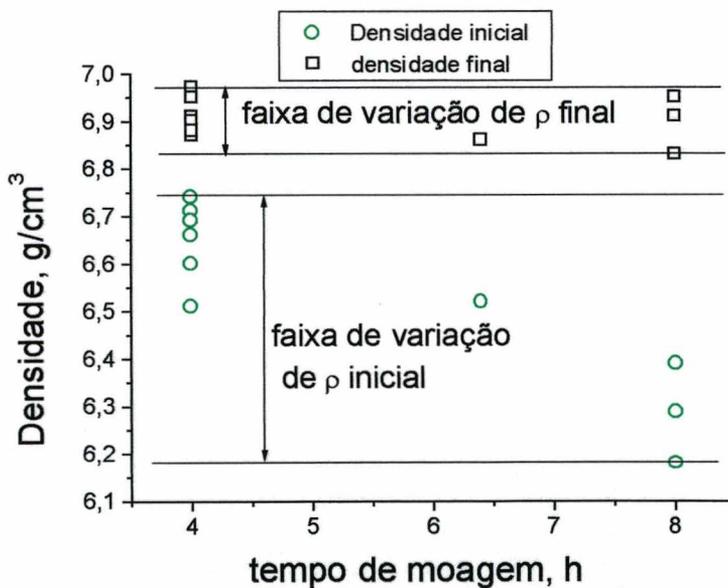


FIGURA 51 – Mudanças de densificação (densidade a verde → final) para sinterização de corpos de prova de Fe 1000B sem aditivo, com 4, 6,4 e 8 horas de moagem.

Pode-se constatar que não há um relacionamento direto entre a pressão de compactação e a densidade final. A dispersão de valores da densidade a verde é muito maior que a dispersão de densidades finais. Logo, pode-se deduzir que a força motora da densificação está muito mais relacionada com a energia interna do material, que com o valor absoluto da densidade de partida. Mesmo com o grande intervalo de variação da pressão de compactação (475 MPa até 891 MPa), o cálculo dá um desvio padrão de 0,1813, para a densidade a verde e 0,0423 para a densidade final. Isso mostra que, sob hipótese de distribuição normal, usando como parâmetros a média e o desvio padrão calculados do conjunto de amostras, 99,73 % dos resultados seriam encontrados em:

a) densidade a verde: $\rho_V = 6,535 \pm 3. 0,181$;

b) densidade final: $\rho_S = 6,903 \pm 3. 0,042$.

Esses resultados, principalmente o valor estimado do desvio padrão para a densidade final, não deixam dúvidas de que, para a retração por sinterização, o valor da densidade de partida não é fundamental. Importante é a quantidade de energia armazenada que o material possui para liberar, durante o processo de ativação térmica.

As curvas dos ensaios de dilatométrica, obtidas dos compactados com 4, 6,4 e 8 horas de moagem encontradas na Figura 52, mostram que, apesar de duplicar a retração por sinterização, a densidade final tende a um limite assintótico definido.

4.3.2 ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE Fe COM MOAGEM MAIS

ADITIVO

Quando partículas de pó de Fe são submetidas a moagem, em moinho atritor, e posteriormente, por simples mistura, é adicionada uma certa quantidade de aditivo, ocorre um aumento da densidade final. Assim, para os quatro ensaios realizados com 2,4 horas de moagem de Fe puro e adição de 2 % de partículas de $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$, são obtidos os valores da Tabela 10.

TABELA 10 - Ensaios realizados com Fe 1000B com moagem e com 2 % de aditivo sinterizados a 1210 °C sem patamar de permanência isotérmico.

(t_m = tempo de moagem, P_c = pressão de compactação, ψ = fator de densificação)

Nº de ordem	ensaio	t_m (horas)	P_c (MPa)	ρ_i (g/cm ³)	ρ_F (g/cm ³)	$\Delta L/L_0$ (%)	$\Delta \Phi/\Phi_0$ (%)	$\Delta V/V_0$ (%)	ψ (%)
1	E2-8	2,4	559	6,62	7,07	-5,50	-0,94	-7,38	38,13
2	E2-9	2,4	587	6,66	7,11	-5,52	-0,94	-7,40	39,47
3	E2-10	2,4	629	6,61	7,08	-5,48	-1,04	-7,57	39,49
11	E2-12	2,4	558	6,61	7,06	-5,59	-1,04	-7,67	37,81

Nesta série de ensaios, houve o cuidado de partir com corpos de densidade a verde, com mínima dispersão, facilitado pelo uso de um só tempo de moagem. Observa-se que todas as respostas também apresentam pouca dispersão, incluindo a densidade final. Os valores calculados (médias e estimativa do desvio padrão) das densidades a verde e final são:

$$\rho_v = 6,625 \pm 3. 0,0238$$

$$\rho_s = 7,08 \pm 3. 0,0216$$

isto é, a massa específica final aparente tem diferença significativa em relação ao material que foi sinterizado sem aditivo. Entretanto, deve-se salientar que a densificação total, mesmo com 1210 °C, não passa dos 90 -91 % da densidade teórica.

Considerando que, com moagem em atritor e com a adição de 2 % de amorfo, houve melhora de densificação é conveniente obter-se maior volume de informações sobre o comportamento do sistema quando esses fatores variam.

Pelo que foi encontrado na literatura, parece claro que a moagem em atritor deve diminuir os riscos de contaminação, uma vez que a inserção do aditivo na matriz, deve melhorar o contato interfacial. Deve melhorar também a distribuição do aditivo na matriz de Fe com efeitos benéficos sobre a densificação. Isso foi mostrado por Gutfeld et al. [33] para o aditivo Fe₃P. Um reforço nesse sentido são as observações de Balakrishna [34] ao artigo de Miura e Toyumaga [35].

4.4 ESTUDO DO SISTEMA Fe-Fe₇₅Si₁₀B₁₅ COM MOAGEM CONJUNTA EM MOINHO ATRITOR

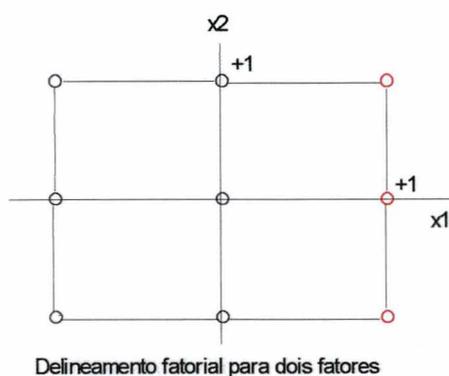
4.4.1 Delineamento experimental

O estudo conjunto da influência das variáveis, consideradas de importância, em ligas de Fe com aditivos amorfos, foi realizado mediante o emprego de um planejamento experimental. As variáveis investigadas, escolhidas pela importância relativa, foram: o percentual de aditivo, o tempo de moagem, a temperatura de sinterização e o tempo de permanência em patamar isotérmico. Como resposta, foram estudadas: as retrações linear, diametral e volumétrica, e o fator de densificação.

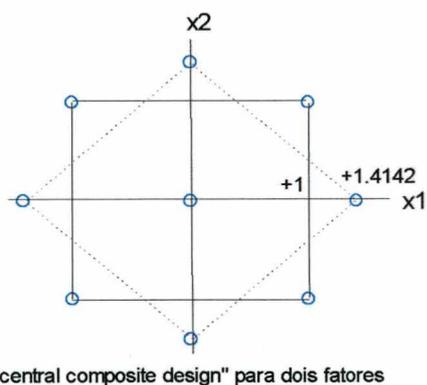
Dentre os delineamentos experimentais, têm merecido especial atenção dos pesquisadores, os que estimam uma superfície de resposta. Estes métodos permitem extrair mais informações com menor número de experimentos. Na década de 50, quando Box lançou as bases da atual teoria (Box, 1954, Box and Hunter, 1957) [36, 37] , os experimentos fatoriais eram a principal ferramenta de investigação. Um dos avanços, mantendo a estrutura básica fatorial, foram os projetos compostos de segunda ordem (“central composites”). Este tipo de delineamento satisfaz os requerimentos gerais dos projetos de superfície de resposta:

- a) os parâmetros do modelo a ser ajustado podem ser estimados;
- b) o número de tratamentos não é excessivamente grande;
- c) as observações são bem espalhadas na região de interesse.

Esta última característica é muito importante, mas é difícil de apreciá-la quando se trata do espalhamento em espaços n-dimensionais. Na Figura 53 mostram-se, para dois fatores X1 e X2, os arranjos experimentais correspondentes a um projeto fatorial (a) e um composto de segunda ordem (b). Os pontos experimentais são codificados, a partir de fórmulas determinadas pelo experimentador, em função do objeto de estudo. Essa codificação tem por finalidade uniformizar o cálculo dos parâmetros estatísticos. Assim, o valor codificado +1 deve corresponder ao máximo valor real do fator a ser variado em um projeto fatorial. Se o projeto for um composto, como o da Figura 53(b), esse valor real máximo (distância axial), deve corresponder a $2^{1/2}$ num projeto com dois fatores. A distância axial depende do número de níveis e do número de fatores. Para 4 fatores e três níveis, seu valor é $2^{3/4}$. Estabelecido o valor máximo e mínimo, a origem (ou ponto central) está determinada. Não há restrições, salvo as de caráter técnico, para o estabelecimento dos intervalos de pesquisa.



(a)



(b)

FIGURA 53 - Arranjos para dois fatores: (a): fatorial; (b): composto de segunda ordem com pontos centrais ("central composite").

Um inconveniente dos projetos compostos (e também dos projetos fatoriais fracionários) é que a resposta pode estar influenciada por mais de um fator, requerendo uma análise estatística mais complexa (às vezes experimentos suplementares), para interpretar os resultados adequadamente. Quando isso acontece, se diz que o projeto experimental apresenta “confundimento”. Para evitar esse problema, mas continuar com possibilidade de estender o campo de investigação, optou-se por um projeto fatorial completo, a dois níveis, com pontos centrais, escolhendo-se, porém, o ponto central e os limites de experimentação de modo a viabilizar essa extensão.

O delineamento escolhido foi um fatorial completo, a dois níveis, dividido em dois blocos, com dois pontos centrais em cada bloco. Esse projeto (20 experimentos), não apresenta confundimento e permite estabelecer um modelo confiável da variação dos fatores, sobre a resposta. Os critérios de escolha dos níveis foram determinados por considerações empíricas. O ponto central foi arbitrado em 2 % de aditivo amorfo, 4 horas de moagem, 1150 °C de temperatura de sinterização e 90 minutos de permanência em patamar isotérmico.

A escolha desse ponto central, junto com um criterioso intervalo de investigação dos fatores, determina o sucesso ou o fracasso do experimento. Considerando-se que ligas Fe-M-C-B (M=metal) têm um máximo de 0,8 wt.% de B [Acosta *et al.*, 1996] e, em média, não superam os 0,2 wt.% de B [German *et al.*, 1987, Rooskamp *et al.*, 1996], foi considerado prudente estabelecer o nível de 3,2 wt.% de aditivo como +1, dando espaço, ainda, à possibilidade de aumento para até 5,7 wt.% de aditivo (0,199 wt.% B, 0,347 wt.% Si), sem sair dos valores médios usados em pesquisas consultadas.

O tempo de moagem de 4 horas, no ponto central, é metade do tempo encontrado por Gutfeld, para otimização de microestruturas de fases dispersas (inertes), em matriz de Fe. Num delineamento composto, isso leva a 8 horas de moagem como valor real correspondente a um giro entorno do ponto central, resultando 6,4 horas para o ponto +1.

A origem para a temperatura em 1150 °C corresponde à temperatura de formação de fase líquida medida por DTA e confirmada nos ensaios de dilatométrica. Para contraste com investigações prévias de ligas Fe-Si [Schatt, 1992], Fe-B-Mo [German *et al.*, 1987], Fe-Fe₃P-NbC [Gutfeld, 1991] e Fe-B-C-Mo [Rooskamp *et al.*, 1996], foi considerado conveniente estabelecer o nível +1, como 1210 °C. Essa temperatura, de acordo com o visto na Seção 4.1 é o suficientemente alta para chegar a um vasto campo líquido.

O tempo de permanência em patamar isotérmico, 90 minutos no ponto central, foi definido considerando-se estudos prévios de Schatt em ligas Fe-Si (patamares de até 120 minutos). Para efeitos de comparação com níveis baixos (códigos = -1) de temperatura, optou-se por três horas, para o nível máximo de um delineamento composto, resultando em 143 minutos para o nível de tempo correspondente a +1.

Dessa maneira, sejam X1, X2, X3 e X4 os valores, codificados, dos fatores que correspondem a Q, t_m, T_s e t_s (valores reais de ensaio) para: quantidade de aditivo amorfo (% em peso); tempo de moagem (horas); temperatura de sinterização (°C) e o tempo de permanência em patamar isotérmico (minutos), respectivamente. As fórmulas de codificação resultam:

$$X1 = (Q - 2) * (2)^{-1/4} \quad (1)$$

$$X2 = (tm - 4) * (2)^{-5/4} \quad (2)$$

$$X3 = (Ts - 1150) * (2)^{3/4} / (100) \quad (3)$$

$$X4 = (ts - 90) * (2)^{3/4} / (90) \quad (4)$$

Desse modo, os valores reais de experimentação para os níveis codificados +1, 0 e -1 são os constantes na Tabela 11.

TABELA 11 – Correspondência por nível entre valores reais e codificados.

Nível codificado	teor de aditivo (%)	tempo de moagem (h)	Temperatura (°C)	tempo (min)
+1	3,2	6,4	1210	143
0	2	4	1150	90
-1	0,8	1,6	1090	36

4.4.2 Resultados obtidos

As Tabelas 12a e 12b apresentam os valores codificados e reais respectivamente, dos fatores e os resultados obtidos em termos de quatro respostas: retração linear (Y1), retração diametral (Y2), retração volumétrica (Y3) e fator de densificação (Y4 = Ψ). Todas essas respostas são dadas em forma percentual. A retração volumétrica foi determinada por cálculo a partir das retrações linear e diametral.

TABELA 12a – Fatores codificados (Xi) e respostas (Yi) por bloco e experimento.

Experi- mento ⁽¹⁾	Bloco	X1	X2	X3	X4	Y1	Y2	Y3 ⁽²⁾	Y4 ⁽³⁾
						($\Delta L/L_0$, %)	($\Delta\Phi/\Phi_0$, %)	($\Delta V/V_0$, %)	(Ψ , %)
1(11)	1	0	0	0	0	-5,90	-1,88	-9,66	55,88
2(4)	1	1	-1	-1	-1	-3,19	-0,42	-4,19	34,17
3(12)	1	1	1	1	-1	-12,67	-5,61	-23,89	68,55
4(17)	1	-1	-1	1	-1	-2,25	-0,42	-3,09	30,50
5(18)	1	-1	1	1	1	-4,51	-3,03	-10,58	62,42
6(14)	1	1	-1	1	1	-3,35	-0,63	-4,60	44,57
7(6)	1	-1	1	-1	-1	-8,08	-2,72	-10,80	52,86
8(2)	1	1	1	-1	1	-9,67	-4,90	-18,80	71,60
9(8)	1	-1	-1	-1	1	-2,44	-0,31	-3,07	33,84
10(20)	1	0	0	0	0	-5,85	-1,88	-9,62	57,14
11(9)	2	0	0	0	0	-4,76	-1,98	-6,28	32,45
12(5)	2	-1	1	1	-1	-4,44	-2,93	-10,09	37,50
13(1)	2	1	1	1	1	-12,06	-5,62	-22,13	69,13
14(13)	2	1	1	-1	-1	-11,31	-4,79	-20,90	68,88
15(15)	2	-1	1	-1	1	-6,93	-2,93	-12,79	67,30
16(16)	2	1	-1	-1	1	-2,96	-0,52	-4,00	43,03
17(3)	2	1	-1	1	-1	-3,00	-0,52	-4,04	27,58
18(19)	2	-1	-1	-1	-1	-2,22	-0,42	-3,05	42,18
19(7)	2	-1	-1	1	1	-2,47	-0,42	-3,31	30,51
20(10)	2	0	0	0	0	-5,33	-1,98	-8,89	55,72

Notas: ⁽¹⁾ Entre parênteses a ordem de execução do experimento;

⁽²⁾ valor calculado: $\Delta V/V_0 = 2\Delta\Phi/\Phi_0 + \Delta L/L_0$;

⁽³⁾ calculado mediante: $\Psi = 100 * (\rho_s - \rho_v) / (\rho_t - \rho_v)$;

⁽⁴⁾ X1, X2, X3 e X4 = % de aditivo, tempo de moagem, temperatura, tempo de permanência (codificados), respectivamente.

TABELA 12b – Valores reais dos fatores (A= % de aditivo, B= tempo de moagem, C= Temperatura de sinterização, D= tempo de permanência em patamar isotérmico) e respostas (retração linear, diametral, volumétrica e fator de densificação) por bloco e experimento.

Experi- mento ⁽¹⁾	Bloco	A (%)	B (h)	C (°C)	D (min)	$\Delta L/L_0$ (%)	$\Delta\Phi/\Phi_0$ (%)	$\Delta V/V_0$ ⁽²⁾ (%)	Ψ ⁽³⁾ (%)
1(11)	1	2	4	1150	90	-5,90	-1,88	-9,66	55,88
2(4)	1	3,2	1,6	1090	36	-3,19	-0,42	-4,19	34,17
3(12)	1	3,2	6,4	1210	36	-12,67	-5,61	-23,89	68,55
4(17)	1	0,8	1,6	1210	36	-2,25	-0,42	-3,09	30,50
5(18)	1	0,8	6,4	1210	143	-4,51	-3,03	-10,58	62,42
6(14)	1	3,2	1,6	1210	143	-3,35	-0,63	-4,60	44,57
7(6)	1	0,8	6,4	1090	36	-8,08	-2,72	-10,80	52,86
8(2)	1	3,2	6,4	1090	143	-9,67	-4,90	-18,80	71,60
9(8)	1	0,8	1,6	1090	143	-2,44	-0,31	-3,07	33,84
10(20)	1	2	4	1150	90	-5,85	-1,88	-9,62	57,14
11(9)	2	2	4	1150	90	-4,76	-1,98	-6,28	32,45
12(5)	2	0,8	6,4	1210	36	-4,44	-2,93	-10,09	37,50
13(1)	2	3,2	6,4	1210	143	-12,06	-5,62	-22,13	69,13
14(13)	2	3,2	6,4	1090	36	-11,31	-4,79	-20,90	68,88
15(15)	2	0,8	6,4	1090	143	-6,93	-2,93	-12,79	67,30
16(16)	2	3,2	1,6	1090	143	-2,96	-0,52	-4,00	43,03
17(3)	2	3,2	1,6	1210	36	-3,00	-0,52	-4,04	27,58
18(19)	2	0,8	1,6	1090	36	-2,22	-0,42	-3,05	42,18
19(7)	2	0,8	1,6	1210	143	-2,47	-0,42	-3,31	30,51
20(10)	2	2	4	1150	90	-5,33	-1,98	-8,89	55,72

Notas: ⁽¹⁾ Entre parênteses a ordem de execução do experimento;

⁽²⁾ valor calculado: $\Delta V/V_0 = 2\Delta\Phi/\Phi_0 + \Delta L/L_0$;

⁽³⁾ calculado mediante: $\Psi = 100 * (\rho_s - \rho_v) / (\rho_t - \rho_v)$;

4.4.3 Análise estatístico e modelagem

Numa primeira observação dos dados da Tabela 12 constata-se que existe forte correlação entre a retração linear e a diametral. Isso é um indicador de que os erros experimentais não têm magnitude capaz de distorcer os valores medidos das respostas. A Figura 54 mostra, graficamente, as três respostas, em função do número do experimento.

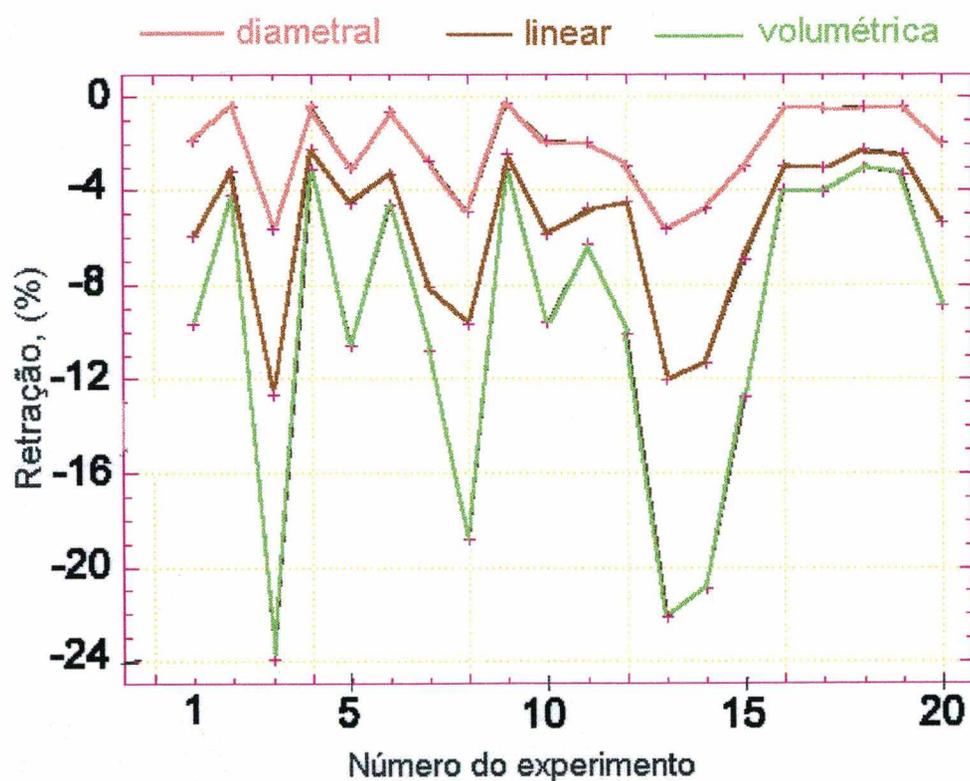


FIGURA 54 - Retração linear, diametral e volumétrica para os 20 experimentos do delineamento experimental

Destaca-se que não existe um acompanhamento perfeito entre as retrações linear e a diametral, mostrando que a retração volumétrica não acontece de maneira uniforme. Isto não é

surpresa em sinterizados compactados uniaxialmente. Neste caso, isso é agravado em consequência da morfologia (placas angulares) e a alta dureza do aditivo.

Quatro fatores, em arranjo fatorial, determinam seis modelos de superfície de resposta ($R = f(X_i, X_j)$, $i \neq j$). A análise de variância (ANOVA) mostra diferenças entre elas. A retração volumétrica, sendo calculada a partir da retração linear e da diametral, é um misto, ponderado daquelas. Entretanto, não há dúvida de que, dos quatro fatores examinados e nos intervalos investigados, o teor de aditivo e o tempo de moagem são os mais significativos. Aparece também no modelo quadrático, um termo de interação entre esses dois fatores. Isso é uma evidência da melhora das interfaces matriz-aditivo. Os resultados das ANOVAS e o gráfico de Pareto, para a resposta retração linear, são apresentados na Tabela 13 e Figura 55.

TABELA 13 – Tabela ANOVA para retração linear como obtido do STATGRAF.

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:amorfo	38.657306	1	38.65731	44.90	.0002
B:tempoM	142.742756	1	142.74276	165.81	.0000
C:Temper	.262656	1	.26266	.31	.6015
D:patamar	.479556	1	.47956	.56	.4845
AB	21.692306	1	21.69231	25.20	.0010
AC	6.187656	1	6.18766	7.19	.0279
AD	.138756	1	.13876	.16	.7027
BC	.412806	1	.41281	.48	.5154
BD	.945756	1	.94576	1.10	.3252
CD	.500556	1	.50056	.58	.4755
block	.295245	1	.29524	.34	.5803
Total error	6.887137	8	.86089		

Total (corr.) 219.202495 19

R-squared = 0.968581

R-squared (adj. for d.f.) = 0.92538

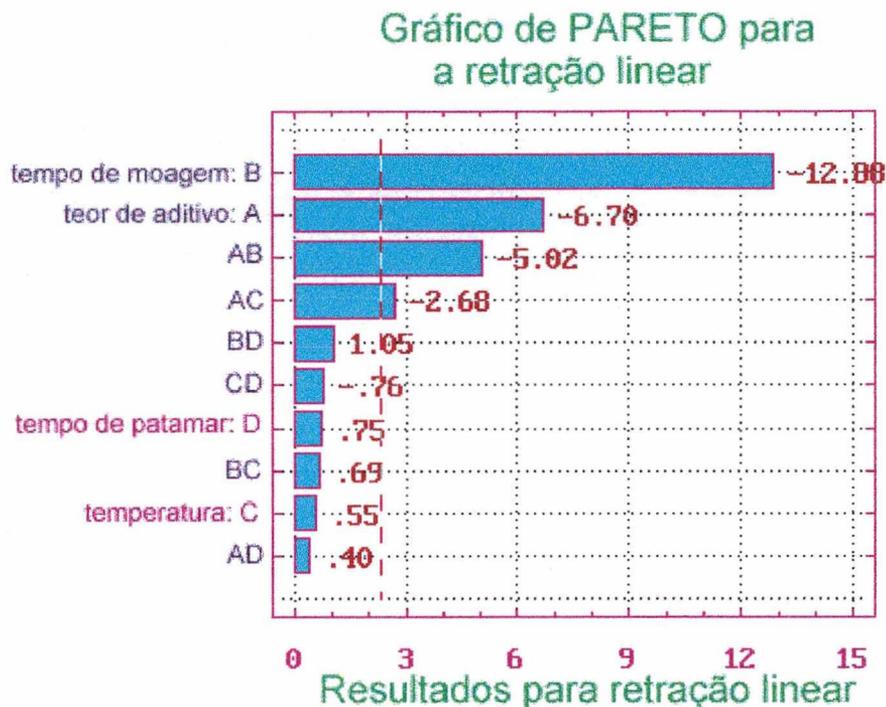


FIGURA 55 – Análise de Pareto para retração linear.

Observa-se que mais de 96 % das variações são explicadas ($R\text{-squared} = 0,9685$). Das interações AB (% de aditivo - tempo de moagem) e AC (% de aditivo - temperatura de sinterização) comprova-se que a primeira apresenta uma importância maior (P-values correspondentes a 99,9 % contra 97,21 %). Uma vez que não existe confundimento, pode-se assumir o modelo da equação 5 (níveis codificados) com três variáveis.

$$\% \text{ de retração linear} = -5,66 - 1,55X_1 - 2,98X_2 - 1,16X_1X_2 - 0,62X_1X_3 \quad (5)$$

ou: $\% \text{ de retração linear} = -21,34 - 0,43.t_m + 10,3.Q + 0,0174.T_s - 0,41.Q.t_m - 0,0087Q.T_s$
para valores reais, dentro do intervalo de validade do modelo. O modelo que mostra a variação da resposta em função dos níveis de variação dos fatores e mostrado na Figura 56.

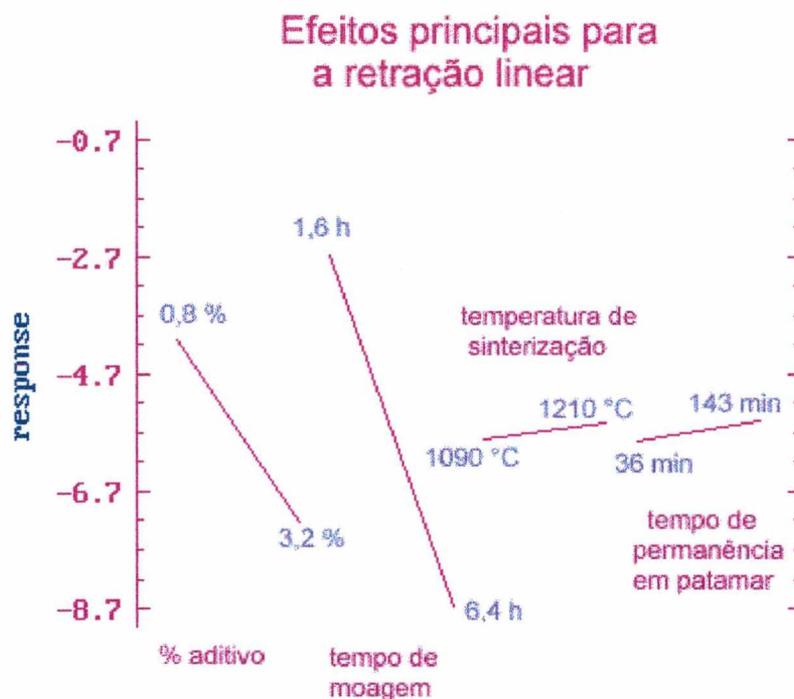


FIGURA 56 – Influência da variação dos fatores sobre a retração linear prevista pelo modelo.

Observa-se, pelo coeficiente angular das retas entre os níveis +1 e -1, a forte influência do tempo de moagem e do teor de aditivo. Quanto a temperatura de sinterização e o tempo de permanência em patamar isotérmico, o modelo mostra o que a tabela ANOVA e o gráfico de Pareto evidenciaram: entre 1090 °C e 1210 °C, mesmo com formação de fase líquida, a contribuição para a densificação é desprezível. Isto é explicado pela pouca quantidade de fase líquida formada. Em termos de tempo de permanência em patamar isotérmico, o fenômeno é similar: o nível mínimo (-1= 36 minutos), é suficiente para equalizar a temperatura em todo o corpo e permitir grande parte da homogeneização, por difusividade, dos componentes da liga.

A superfície de resposta mostrada na Figura 57, em forma de curvas de nível, indica que a contribuição do tempo de moagem é maior (aproximadamente o dobro) que a do teor de aditivo. Entretanto, verifica-se que não existe máximo ou mínimo relativo. O máximo absoluto de retração é encontrado com máximo tempo de moagem e máximo teor de aditivo. Esses resultados comprovam que o aditivo ativa a sinterização.

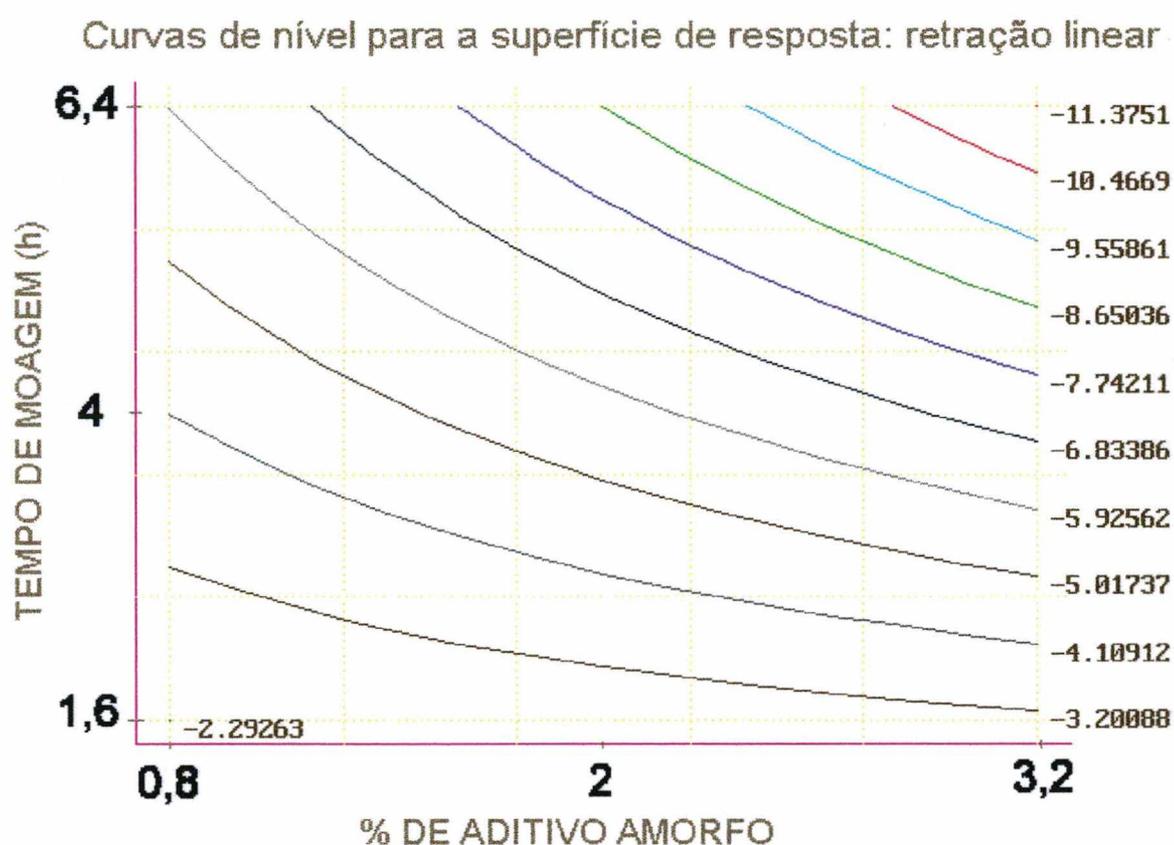
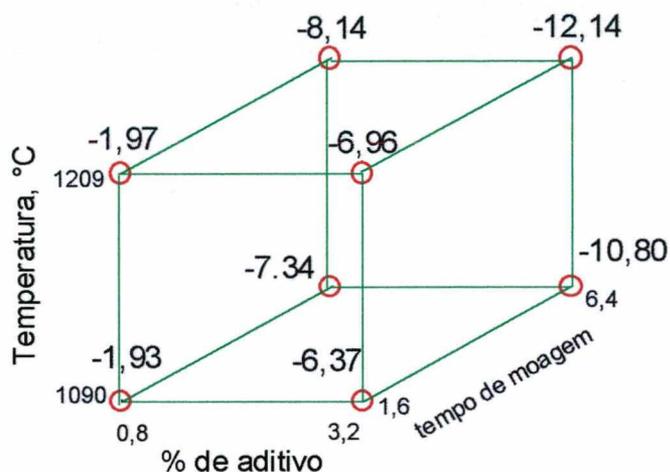


FIGURA 57 - Curvas de nível, da superfície de resposta para retração linear, em função do teor de aditivo (abscissas) e do tempo de moagem (ordenadas).

Uma visualização de como o modelo estima a retração linear, entre os níveis ± 1 , é mostrada na Figura 58, mediante uma representação cúbica, com três variáveis. Verifica-se que existe pouca influência da temperatura, no intervalo de observação que vai de 1090 °C a

1210 °C. Fica claro, também, a importância do tempo de moagem e do teor de aditivo, como principais fatores de contribuição à retração.

Representação cúbica no espaço Q, t_m , T



Representação cúbica no espaço Q, t_m , t_s

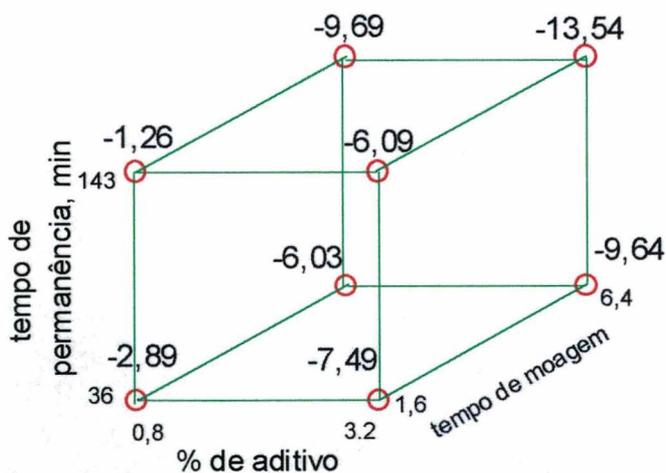


FIGURA 58 - Representação cúbica das respostas previstas pelo modelo no espaço Q, t_m , T (acima) e no espaço Q, t_m , t_s (abaixo), dentro dos intervalos correspondentes aos níveis ± 1 .

É inesperado constatar que, com baixo tempo de moagem, o aumento do tempo de permanência em patamar isotérmico resulta em menor densificação. Isso ocorre independentemente da quantidade de aditivo. Quando a quantidade de aditivo aumenta, esse efeito de expansão perde importância relativa, mas, para pouca quantidade de aditivo (0,8 %), o resultado é uma retração significativamente menor.

Quando a resposta em análise é a retração diametral, o fator temperatura deixa de ser estatisticamente significativo. A Tabela 14 e o gráfico de Pareto (Figura 59) mostram isso.

TABELA 14 - ANOVA para retração diametral

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:amorfo	6.0393063	1	6.039306	104.63	.0000
B:tempoM	52.0923062	1	52.092306	902.47	.0000
C:Temper	.2943063	1	.294306	5.10	.0539
D:patamar	.0175563	1	.017556	.30	.6021
AB	4.8290063	1	4.829006	83.66	.0000
AC	.1105562	1	.110556	1.92	.2038
AD	.0010563	1	.001056	.02	.8971
BC	.1463062	1	.146306	2.53	.1500
BD	.0068063	1	.006806	.12	.7437
CD	.0005063	1	.000506	.01	.9287
block	.0048050	1	.004805	.08	.7833
Total error	.4617775	8	.057722		
Total (corr.)	64.0042950	19			

R-squared = 0.992785

R-squared (adj. for d.f.) = 0.982865

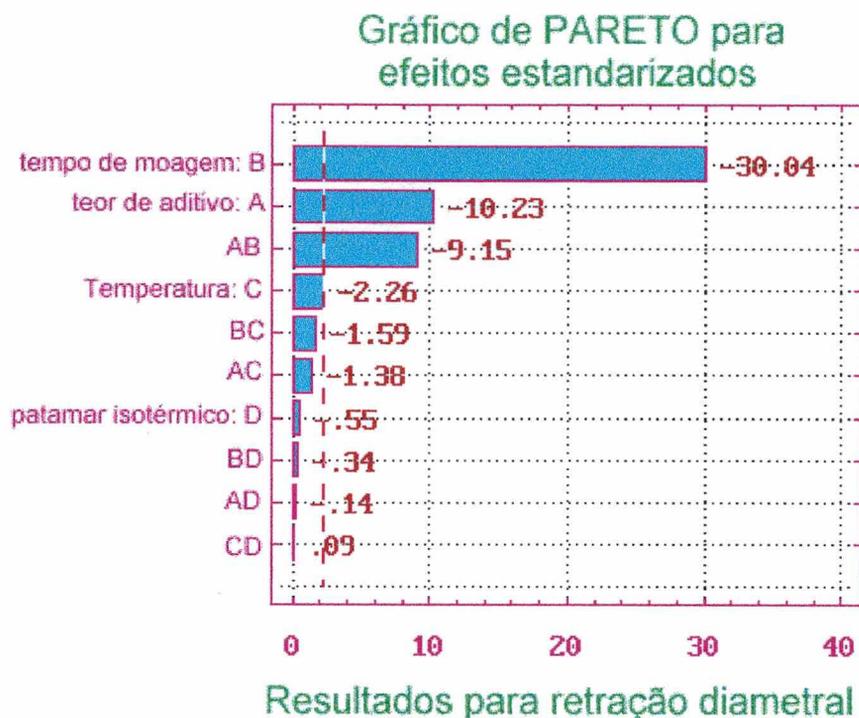


FIGURA 59 – Análise de Pareto para retração diametral.

A Tabela ANOVA para a retração diametral apresenta os P-values com valores de zero até a quarta casa decimal para o teor de aditivo, para o tempo de moagem e para a interação AB (X1X2). O poder de explicação (R-squared) é superior a 99,99 %, maior que o da retração linear e, diferentemente desta, não apresenta significância, nem a nível de 95 % de probabilidade, para a interação AC. Isso prova, mais uma vez, que a densificação não ocorre de maneira uniforme. O modelo, para este caso, é a expressão 6 (valores codificados).

$$\% \text{ de retração diametral} = -2,19 - 0,61X_1 - 1,80X_2 - 0,55.X_1.X_2 \quad (6)$$

ou $\% \text{ de retração diametral} = 0,308 + 0,263.Q - 0,368.tm - 0,194.Q.tm$

para valores reais. A Figura 60 de forma gráfica, como os efeitos manifestam-se sobre a resposta: retração diametral. A Figura 61 as curvas de nível da superfície de resposta.

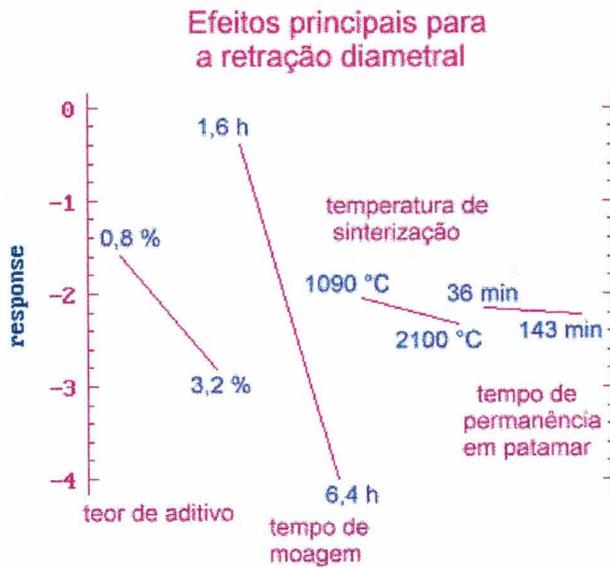


FIGURA 60 – Efeitos sobre a retração diametral previstos pelo modelo.

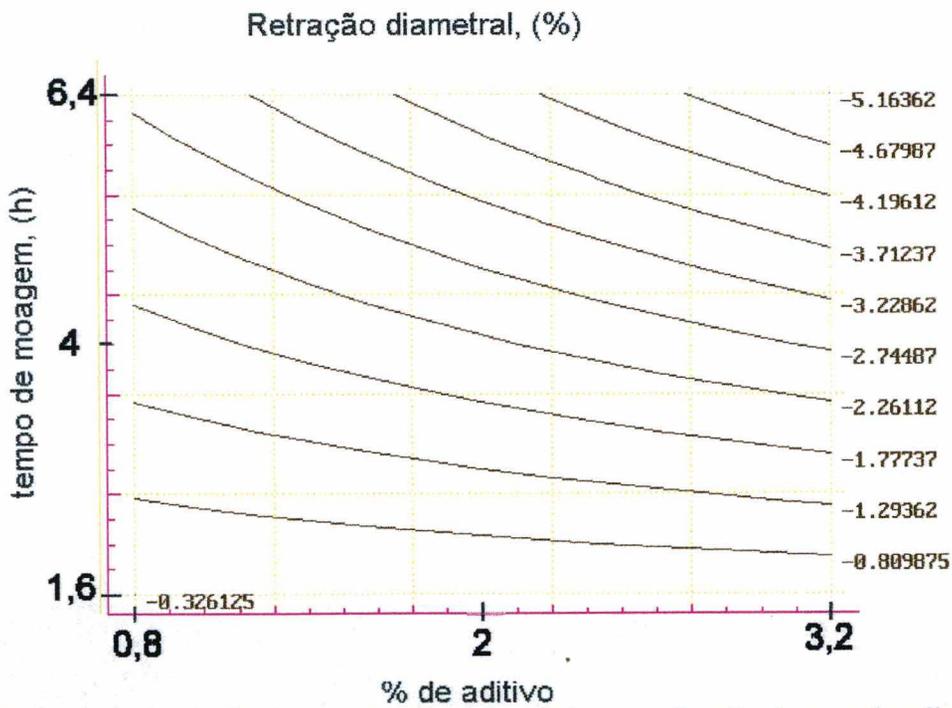


FIGURA 61 - Curvas de nível, para a retração volumétrica, em função do teor de aditivo e do tempo de moagem.

Pode-se ver que o comportamento geral é similar, mas de melhor ajuste (por causa dos 99,99 % de variações explicadas, contra 96,85 %) ao obtido no modelo de retração linear.

4.4.4 Discussão

Tendo em vista os resultados das tabelas de análise de variância, não há dúvida que o modelo com a retração diametral como resposta é, do ponto de vista estatístico, muito bem ajustado e confiável. Do ponto de vista físico, esse modelo com duas variáveis, teor de aditivo e tempo de moagem, é coerente com os ensaios de dilatométrica. Deve-se considerar que a quantidade máxima de aditivo experimentada (3,2 %) provoca pouca formação de fase líquida, nos níveis altos (1210 °C) de temperatura. Nos níveis baixos de temperatura (1090 °C), não há líquido nenhum. Assim, conclui-se que a pouca significância estatística da temperatura sobre a retração linear e a insignificância, na diametral, pode ser considerado um fato previsível. O fato de aparecer no modelo uma interação de segunda ordem ($X_1.X_2$) é, do ponto de vista da metalurgia do pó, explicado por:

- a) um aumento da qualidade do contato interfacial entre o aditivo e a matriz por causa da inserção forçada do aditivo;
- b) uma diminuição do tamanho médio de partícula da matriz propiciando maior número de contatos matriz-aditivo.

Apesar da interação comprovada entre o teor de aditivo e o tempo de moagem, a densificação final não passa de uma média, para os 20 experimentos, de 7,22 g/cm³ com variância de 0,0200 e desvio padrão de 0,1414. A Tabela ANOVA para densidade final apresenta um único fator significativo com P-value de 0,0023 para o tempo de moagem. Isso pode ser explicado mediante a análise dos experimentos por número de ordem como mostra a figura 62. Os experimentos no ponto central mostram uma densidade final próxima. Mas é

interessante destacar que alguns experimentos, que estão fora do centro, apresentam densidade final muito próxima.



FIGURA 62 – Densidade final para os 20 experimentos do delineamento experimental.

Densidades a verde obtidas com pressão de compactação constante de 845 MPa.

Perto da média $7,22 \text{ g/cm}^3$ são encontrados os experimentos de número 1, 5, 7, 9, 17 e 20. A Tabela 15 indica a nomenclatura dos experimentos e os níveis codificados de experimentação respectivos. Foram também incluídos os ensaios com máxima e mínima densidade final (4 e 12 respectivamente).

TABELA 15 – Alguns resultados de destaque do delineamento experimental.

Ordem	Nome	X1	X2	X3	X4	$\rho(\text{final, g/cm}^3)$	$\rho(\text{inicial, g/cm}^3)$	ψ (%)
1	E1B1-1	0	0	0	0	7,20	6,44	55,88
5	E1B1-8	-1	1	1	1	7,21	6,23	62,42
7	E1B2-6	-1	1	-1	-1	7,20	6,23	52,86
10	E1B1-10	0	0	0	0	7,23	6,47	57,14
17	E1B2-3	1	-1	1	-1	7,16	6,93	27,58
20	E1B2-10	0	0	0	0	7,22	6,49	55,72
4	E1B1-7	-1	-1	1	-1	7,47	7,21	30,50
12	E1B2-5	-1	1	1	-1	6,90	6,28	37,5

Percebe-se claramente que níveis baixos de aditivo e altos de moagem resultam em densidades a verde menores, maior retração e densidade final equivalente à do ponto central (0, 0, 0, 0). O melhor resultado da densidade final é obtido com os níveis baixos de teor de aditivo e tempo de moagem. E, o que não era esperado, o pior resultado acontece com nível baixo de aditivo e altos de moagem e temperatura de sinterização.

A investigação microestrutural mostra alguns aspectos interessantes. Constata-se que o compactado, em qualquer das condições de sinterização experimentadas, apresenta formações de óxidos. A Figura 63 mostra imagens gerais das microestruturas dos experimento E1B2-5 e E1B2-10, com níveis (-, +, +, -) e (0, 0, 0, 0) respectivamente. Observa-se, além dos

compostos óxidos, indicados com setas A e B, uma porosidade dentro de grãos sugerindo um fenômeno similar à sobresinterização (“oversintering”). Dada a proximidade com alguns contornos de grão, é provável que boa parte destes poros seriam eliminados sinterizando a maiores temperaturas que a correspondente ao nível zero (1150 °C). Mas o que se observa com o E1B2-5, sinterizado com o nível +1 (1210 °C) é típico caso de sobresinterização. Isso é mostrado no detalhe da Figura 64 onde é destacado também uma formação óxida em toda a superfície interna de um poro bem localizado em contorno de grão.

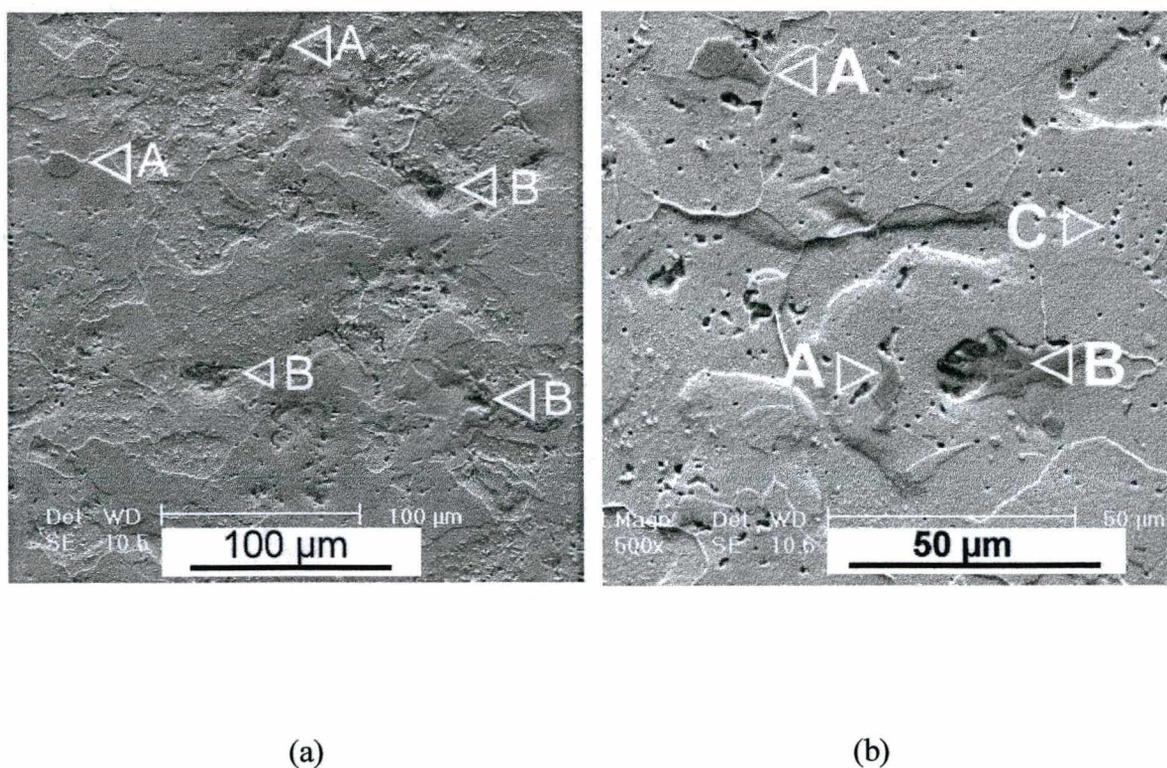


FIGURA 63 – Vista geral das microestruturas dos corpos sinterizado a): E1B2-5 (-, +, +, -) e b): E1B2-10 (0, 0, 0, 0). As setas apontam para formações óxidas (A e B) e porosidade C.

A Figura 65 mostra, com maior aumento, a morfologia dos óxidos que foram alvo de microsondagem EDS. As Figuras 66 e 67 e a Tabela 16 mostram os espectros EDS e os dados da análise quantitativa EDAX, respectivamente.

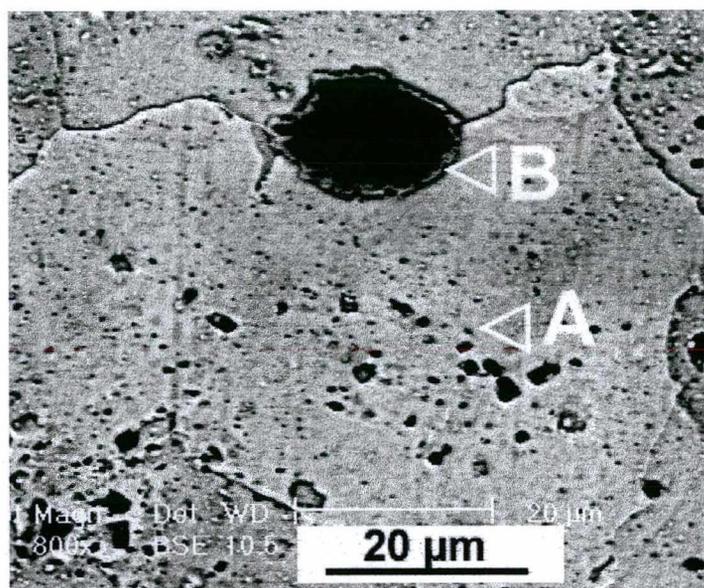
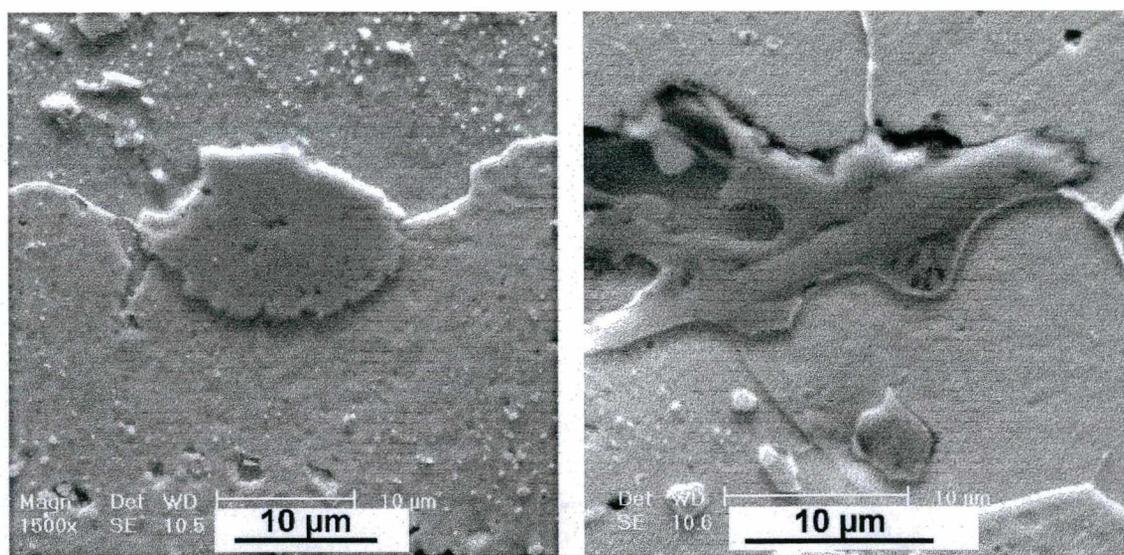


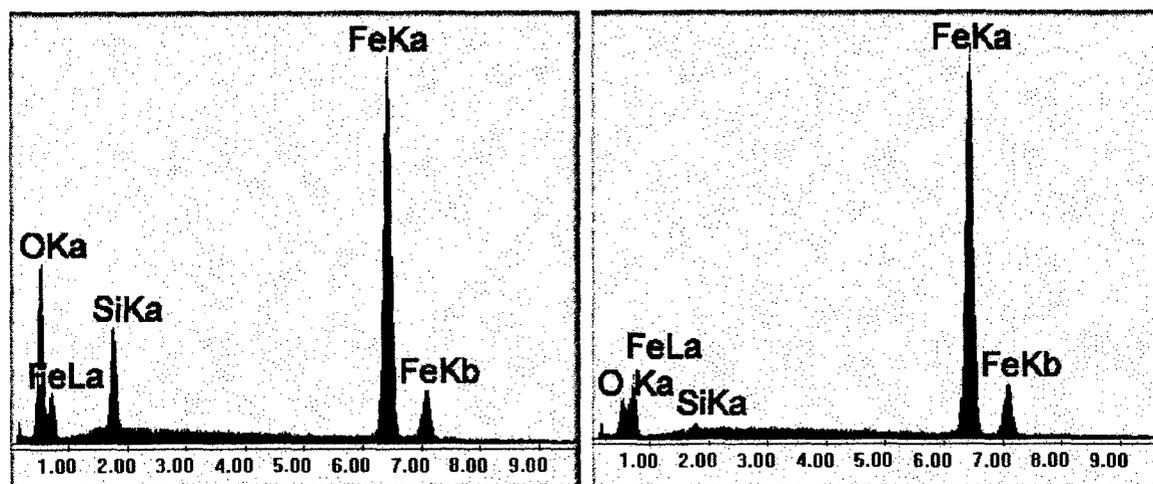
FIGURA 64 – Detalhe com 800X de porosidade dentro de grão (A) e poro em contorno de grãos com formações óxidas em seu interior E1B2-5 (-, +, +, -).



(a)

(b)

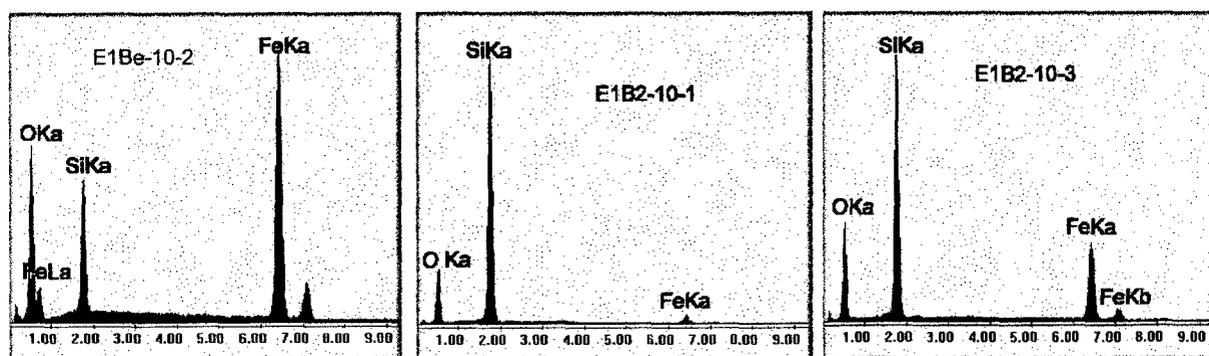
FIGURA 65 – Morfologia dos óxidos selecionados para investigação de composição. a): E1B2-5 (-, +, +, -); b): E1B2-10 (0, 0, 0, 0).



(a)

(b)

FIGURA 66 – Espectros EDS de óxidos no experimento E1B2-5. a): Centro da partícula; b): interface com a matriz.



(a)

(b)

(c)

FIGURA 67 - Espectros EDS de óxidos no experimento E1B2-10 a): Centro da partícula; b): região clara da fase óxida; c): região escura.

A Tabela 16 mostra os valores obtidos na análise quantitativa para cinco espectros mostrados acima.

TABELA 16 – Valores medidos por EDS-EDAX para E1B2-5 e E1B2-10 (% at.).

Experimento	E1B2-5-1	E1B2-5-2	E1B2-10-1	E1B2-10-2	E1B2-10-3
O K	47,80	19,98	46,66	52,97	54,27
Si K	8,98	1,04	13,60	11,75	30,21
Fe K	43,22	78,98	39,75	35,28	15,52

Pode-se ver que a composição da região mais escura da formação óxida do corpo E1B2-10 (E1B2-10-3, na Tabela), apresenta forte probabilidade de conter grande quantidade de SiO_2 . Se esse for o caso, a redução desse óxido, na temperatura usada no ponto central (1150 °C), é impossível. É conveniente ressaltar que os dados quantitativos medidos através de EDS-EDAX devem ser considerados com cautela quando se trata de elementos leves como o oxigênio.

Pode-se concluir desta Seção que:

1. a adição de partículas de aditivo obtido por moagem em SPEX durante 38 horas, com tamanho médio de 20 μm , deixa na microestrutura restos de composto óxidos;
2. esses compostos são estáveis e, mesmo em temperaturas de 1210 °C (nível +1), não apresentam sinais de redução;
3. em termos de retração linear e diametral, o comportamento é similar ao estudado com aditivo de maior tamanho de partícula;
4. considerada a densidade final como resposta, o único fator significativo, com 99,9 de poder de explicação das variações, é o tempo de moagem.

5 PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS

As fitas do aditivo amorfo $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ podem ser transformadas em pós de morfologia angular, mediante moagem em moinho SPEX 8000, usando meio líquido como refrigerante e limitador da temperatura. O tamanho médio de partícula segue uma curva com decaimento exponencial em função do tempo de moagem. A cominuição do material acontece por propagação de trincas e o estado amorfo do material não é alterado pela moagem.

A densidade a verde dos compactados de Fe com aditivo $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, diminui quando aumenta o teor de aditivo, aumentando a retração linear, diametral e volumétrica dos compactados na sinterização. Esta retração não é justificada apenas pela diferença de densidades entre a liga $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ em estado amorfo e cristalino, mas, também pela reação exotérmica que ocorre quando o compactado passa pela temperatura de cristalização do aditivo.

Uma redução de óxidos de Fe, ao redor dos 570 °C, contribui para a densificação. Após a cristalização do aditivo, há uma precipitação de cristais sub-micrométricos que crescem com o aumento da temperatura. Esses cristais continuam sendo sub-micrométricos até a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$.

Quanto ao efeito do elemento boro na liga, verificou-se que a difractometria da liga amorfa $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, obtida através de um modelo teórico (com esferas rígidas), ajusta-se muito bem ao medido por difractometria de raios X.

Ao contrário do que se esperava, não existe formação de fase líquida em temperaturas inferiores às indicadas pelo diagrama de equilíbrio Fe-Si-B, como acontece com as ligas Fe-P quando solidificadas rapidamente. A partir de 16 % de aditivo, em aproximadamente 1150 °C, forma-se uma quantidade de líquido (eutético Fe- Fe_2B) que acelera o processo de densificação e o compactado evolui para densidades relativas de 94 % da teórica.

Quando o aditivo é adicionado com tamanho de partícula mais grosseiro (por exemplo como obtido com duas horas de moagem, de $\cong 200 \mu\text{m}$) a fase líquida formada não é bem distribuída, formando lagos de eutético concentrados em regiões interpartícula da matriz. Nessas condições (tamanho médio de partículas grande e com grande formação de fase líquida), não há evidências de formação de óxidos e os poros residuais são bem arredondados e de pequeno tamanho. Há evidências de que a uniformidade do tamanho de partícula do aditivo e a diminuição do tamanho de partícula da matriz devem melhorar a microestrutura.

Quando o tamanho médio de partícula do aditivo é de 20 μm , ocorre melhor distribuição da fase líquida, com diminuição dos lagos de formações eutéticas. Não são observáveis poros secundários na microestrutura mas são detectadas formações óxidas

esparsas, com duas morfologias e texturas distintas. Os indícios sugerem pertencerem aos sistemas SiO_2 e B_2O_3 cuja origem é o aditivo.

O líquido formado durante a sinterização parece ter alta molhabilidade. O aditivo acumula excesso de vacâncias e forma poros secundários em seu interior. Ao fim do processo, a distribuição do Si é uniforme em toda a microestrutura.

A adição de 1 % de carbono contribui para a retração dos compactados provocando uma pequena retração a partir dos 1080 °C. No entanto, quando o aditivo é grosseiro, não é perceptível mudança microestrutural significativa (salvo as relacionadas ao sistema Fe-C, em função da adição de carbono). Quando é adicionado aditivo de tamanho pequeno, por exemplo como o obtido com 38 horas de moagem em SPEX, observam-se incrustações óxidas similares às obtidas sem a adição de carbono. A fração volumétrica desses óxidos é muito pequena e sua identificação por raios X não é possível, mas a análise EDS-EDAX indica composição próxima do SiO_2 .

A moagem do pó de Fe puro, em atritor, muda a sua morfologia e o seu tamanho de partícula. A temperatura de início de recristalização dos compactados de Fe puro, varia em função do tempo de moagem diminuindo quando o tempo de moagem aumenta. Entre 1,6 horas e 8 horas de moagem a temperatura de início de recristalização varia entre 462 °C e 354 °C, respectivamente.

Mesmo após moagem do pó de Fe em tempos de até 8 horas, é possível obter um compactado com resistência a verde suficiente para o manuseio; contudo, a densidade a verde é reduzida em razão inversa do tempo de moagem, com grande dispersão nos resultados. A densidade final, após a sinterização, tende a um intervalo de dispersão mínima.

Quando se adiciona ao pó de Fe puro moído 2 % de aditivo, pela técnica de simples mistura, a densidade final aumenta. O estudo feito por meio de um delineamento experimental (com quatro fatores a dois níveis mais ponto central), mostra que o tempo de moagem e o teor de aditivo são os únicos fatores significativos e que, dentro dos intervalos ensaiados, existe uma interação de segunda ordem entre o tempo de moagem e o teor de aditivo, significativa ao nível de 99 % de probabilidade.

6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos (ver Cap. 5) chegou-se às seguintes conclusões:

1. A moagem em moinho SPEX 8000, permite a cominuição de fitas do aditivo $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, sem degradar as características do estado amorfo do material.
2. A reação exotérmica de cristalização do aditivo provoca aquecimento local na interface matriz-aditivo contribuindo para à densificação.
3. Na fase α , o efeito do elemento boro na retração tem um caracter essencialmente topológico no contorno de grão. Não é possível detectar, por meio das técnicas experimentais usadas, interações eletroquímicas exceto a formação de Fe_2B .
4. Contrariamente ao efeito da solidificação rápida no sistema Fe-P, o estado amorfo do aditivo não modifica a temperatura do eutético.
5. Para uma densificação de 94 % da teórica com fase líquida é necessário no mínimo 16 % de aditivo.
6. Existe um tamanho de partícula do aditivo que pode otimizar a microestrutura, independentemente do teor na liga final.

7. A diminuição do tamanho de partícula do aditivo, aumenta sua reatividade e nível de oxidação da liga. Isto é consequência natural da forma de obtenção do mesmo.
8. O aditivo ativa a sinterização por formação de fase líquida, acelerando a densificação na matriz.
9. A adição de 1 % de carbono não traz nenhum resultado detectável na redução de óxidos, se estes são estáveis e oriundos do aditivo.
10. É possível moer Fe e aditivo em meio líquido e posteriormente recozer o material, sem usar temperaturas de recozimento que levem a cristalização do aditivo.
11. O armazenamento de energia obtida durante o processo de moagem contribui para a densificação na sinterização, mas reduz a densidade a verde do compactado; desta forma o ganho na densidade final não compensa.
12. O aditivo é um ativador da sinterização, tanto na fase alfa quanto nas temperaturas onde forma fase líquida. Por sinterização, não é possível o aproveitamento dos efeitos microestruturais na fase alfa. A sinterização com fase líquida pode ser aproveitada com interessantes perspectivas de aplicação.

RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Este trabalho resultou em uma contribuição para melhorar a compreensão dos efeitos da sinterização em ligas de Fe com $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, em estado amorfo. Ficou provado que a cominuição das fitas em moinho SPEX, usando-se um meio líquido como limitador da temperatura, causa formação de óxidos estáveis (SiO_2 e B_2O_3), quando o tempo de moagem é grande. Essa formação de óxidos ocorre pelo aumento da reatividade do material, à medida que sua superfície livre cresce. Parece, pois, adequado que a continuidade das pesquisas sejam orientadas no sentido de cobrir os seguintes aspectos:

1. fabricar o aditivo, em igual composição e obter o pó diretamente por pulverização centrífuga ou no equipamento INROWASP (In Rotating Water Spinning Process);
2. investigar a microestrutura na fase alfa, após ciclos de presinterização-laminação-sinterização;
3. investigar a microestrutura com formação de fase líquida de misturas Fe-aditivo, com moagem conjunta em atritor, mas com aditivo fabricado conforme alínea c);
4. após um planejamento de experimentos global, investigar as respostas com níveis de aditivo de 8 %, 16% e 32 % em interação com os tempos de moagem de 2, 4 e 8 horas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DUWEZ, P., WILLENS, R.H. and KLEMENT, W., 1960, *Nature (London)* **187**, 869; *J. Appl. Phys.* 31, p.1136-1500.
2. WEERTMAN, J. and WEERTMAN J.R. In. *Mechanical Properties Mildly Temperature Dependent, Physical Metallurgy*. CAHN, R.W. and HAASEN, P. (Ed.). North-Holland physics publishing. Netherlands: 1983. v. 2 , p. 1299.
3. DUBOIS, J.M. *Préparation, propriétés et exploitation des verres métalliques*, Les Editions de Physique, Paris, 1983.
4. DAS, S. K., BYE, R. L. and GILMAN, P.S. "Large scale manufacturing of rapidly solidified aluminum alloys", *Materials Science and Engineering*, A134 (1991), p.1103-1106.
5. KAWAMURA, Y., INOUE, A . *et al.* "Densification behavior of amorphous and nanocrystalline Fe₈₈Zr₇B₃Ni₂ powders under uniaxial hot-pressing"
6. IACocca, R. G. "The effect of thermal Cycle on the microstructural developement of a powder metallurgy superalloy braze materials", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.27A, january 1996, p.145-153.
7. MOLINARI, A., KAZIOR, J. *et al.* " Sintering mechanisms of boron alloyed AISI 316L stainless steel", *Powder Metallurgy*, 1994, v.37, n.2, p.115-122.
8. McLELLAN, R.B., "Interstitial solid solution of Iron" in: *Chemical Metallurgy of Iron and Steel*, The Iron and Steel Institute, London, 1973, p.337-343.
9. GERMAN, R.M. *Powder metallurgy science*. PMIF, Princeton, 1994.
10. KAWAMURA, Yoshihito, KATO, Hidemi *et al.* "Fabrication of Bulk Amorphous Alloys by Powder Consolidation" , *The International Journal of Powder Metallurgy* , vol. 33, No. 2, 1997.
11. KOBAYASHI, S., SHIRO, O .S. and ALTAN, T. In: *Metal Forming and the finite-element method*, Oxford University Press, Oxford, USA, 1989.
12. ACOSTA P. *et al.* "Microstructural characterization of a ultrahigh carbon and boron tool steel processed by different routes" , *Materials Science and Engineering*, A206 (1996), p.194-200.

13. SUZUKI, K. *et al.*, Mater. Trans. JIM 31 (1991), p.961.
14. VARDIMAN, R.G., AYERS, J.D. and JONES, H.N. "Effects of Cu on the crystallization behaviour of amorphous $Fe_{71}Cr_{15}Mo_4B_{10}$ ", **Journal of Materials Science**, vol. 30, pg. 5711-5715, 1995.
15. AYERS, J. D., HARRIS, V. G., SPRAGUE, J. A., and ELAM, W. T., Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 974.
16. GERMAN, R.M., HWANG, K.S. and MADAM, D.S. "Analysis of Fe-Mo-B Sintered Alloys", **Powder Metallurgy International**, vol. 19, n.2, 1987.
17. T.G. CHART, Rep. EUR. N° 7820, CEE, Luxembourg, 1983.
18. PELLETIER, S., GÉLINAS, C. and ANGERS, R. "Production of Metal Powder by Pulverization of Rapidly Solidified Ribbons", **The International Journal of Powder Metallurgy**, v.26, n.1, p.51-54, 1990.
19. ARAÚJO, EDVAL, G. Comunicação Pessoal, 1997.
20. CAI, L. and GERMAN, R.M. "Compaction and Sintering of Iron Aluminide Powders", Anais do IPMF, v.5-139/5-158.
21. IGHARO, M. and WOOD, J.V. "Design of sintered high speed steel alloy powders for wear applications", **Powder Metallurgy**, 1990, v.33, n.4, p.313-320
22. HANSEN, M. **Constitution of Binary alloys**, McGraw-Hill Book Company, N.Y., 1958, p.692-693.
23. ROSENQVIST, T. **Principles of extractive Metallurgy**, McGraw-Hill Book Company, Tokyo, 1958, p.62-63.
24. HORNBOGEN, E. In Physical metallurgy of steels, **Physical Metallurgy**. CAHN, R.W. and HAASEN, P. (Ed.). North-Holland physics publishing. Netherlands: 1983. v. 2, p.1076-1090.
25. VANDE SANDE, J.D. and FREED, R.L. In Metallic Glasses. **Science and Technology**. Academic Press (Ed.), N.Y., v.1, p.365-402.
26. VERHOEVEN, J.D. **Fundamentos de Metalurgia Física**, Limusa, México, 1987, p.189-233.
27. GUEDES DE LIMA, S.J. **Etude D'alliages Amorphes appartenant aux systemes Fe-B-C et Fe-B-Al**, Nancy (France), 1985, Tese (Docteur Ingénieur), Instituto National Polytechnique de Lorraine, France.

28. CARDOSO DE LIMA, J. , **Hard spheres packing computational program**, (Unpublished), 1987.
29. SCHATT, W., **Sintervorgänge- grundlagen**, Düsseldorf :VDI-Verlag GmbH, 1992.
30. COTTREL, A .H. Introdução à Metalurgia, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 3^a Ed., 1976. Cap.VII.
31. PADILHA, A . F. e AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestrutural**, Hemus Editora, São Paulo, 1985.
32. VASCONCELLOS, M. Comunicação pessoal, 1997.
33. GUTSFELD, Ch. **Herstellung und Eigenschaften mechanisch legierter Sinterestähle mit hartstoffeinlagerungen**. Karlsruhe, 1991 Dissertation (Doktors der Ingenieurwissenschaften) - Fakultät für Maschinenbau, Universität Karlsruhe.
34. BALAKRISHNA, P. Comment on the paper “The Effect of Phosphorous Additions on the Structure and Mechanical Properties of Sintered Iron Compacts” ,**The International Journal of Powder Metallurgy**, v.22, n.3, p.175-176, 1986.
35. MIURA, H. and TOYUNAGA, Y. “The Effect of Phosphorous Additions on the Structure and Mechanical Properties of Sintered Iron Compacts” ,**The International Journal of Powder Metallurgy**, v.21, n.4, p.269, 1985.
36. COOPER K.P. AND WHITMAN, C.I. “Melt atomization: multiple regression analysis” , **The International Journal of Powder Metallurgy**, v.33, n.7, p.51-63, 1997.
37. BERGQUIST, B. “Property variation in sintered steel: Design of Experiments” , **The International Journal of Powder Metallurgy**, v.33, n.2, p.30-40, 1997.
38. WHITMAN, C.I. “Speeding Technical Solutions in Oarticulate Technology with Design of Experiments and Related Statistical Methods” , **The International Journal of Powder Metallurgy**, v.30, n.1, p.31-45, 1994.
39. WU, R. , FEEMAN, A. J. and Olson, G.B. “First Principles Determination of the Effects of Phosphorous and Boron on Iron Grain Boundary Cohesion” , **Science**, v.265, p.376-380, 1994.
40. NISHIDA, T. , YAMAZAKI, T. , CHIDA, S. and YAMAMIYA, M. “Effect of B on the densification and the mechanical properties of sintered iron powder compacts” , **Journal of the Japan Institute of Metals**, v.54, n.10, p.1147-1153, 1990.