

**Homogeneização de Compactados
de Misturas de Pós :
Estudo da Cinética,
Modelação e
Determinação Experimental**

Ingeborg Kühn Arroyo

**Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica**

**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis - Santa Catarina - Brasil
Setembro de 1992**

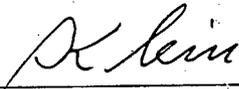
HOMOGENEIZAÇÃO DE COMPACTADOS DE MISTURAS DE PÓS:
ESTUDO DA CINÉTICA, MODELAÇÃO E
DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL

INGEBORG KUHN ARROYO

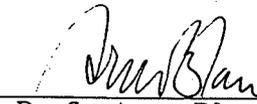
ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

DOUTOR EM ENGENHARIA MECANICA

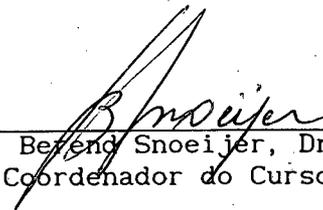
NA ÁREA DE CONCENTRAÇÃO SÓLIDOS, E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO CURSO
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA



Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr. Ing.
Orientador



Prof. Arno Blass, Ph.D.
Co-Orientador



Prof. Bernd Snoeijer, Dr. Ing
Coordenador do Curso

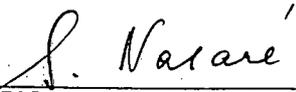
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr. Ing.
Presidente



Prof. Arno Blass, Ph.D.



Prof. Silvestre Nazaré, Dr. Ing.



Prof. José Octávio A. Paschoal, Dr. Ing.



Prof. Orestes E. Alarcón, Dr. Eng. Mec.

Aos meus pais

Herbert e Irma

A minha irmã

Maria Leonor

As minhas filhas

Irma, Márcia e Ana Lúcia

A G R A D E C I M E N T O S

Agradeço ao meu orientador, Prof. Aloísio Nelmo Klein, e ao meu co-orientador, Prof. Arno Blass, pelo amplo apoio ao longo deste trabalho. Suas sugestões sempre foram valiosas e seu incentivo relevante.

Durante a realização dos experimentos, colaboraram, de forma decisiva, o então aluno de graduação Mário José de Albuquerque na fabricação de pó de níquel, o aluno de mestrado Sérgio Carlos Ehlert auxiliando nas sinterizações, e Liana e Eduardo, do IPEN/SP, na coleta dos perfis de concentração. A eles o meu muito obrigada.

RESUMO

Neste trabalho é estudada a cinética do processo de homogeneização durante a sinterização de compactados de pós comerciais. São realizados diversos experimentos com ligas Fe-Ni e Fe-Mn, onde é analisada a influência dos parâmetros composição química da liga, temperatura e tempo de sinterização, velocidade de aquecimento até a temperatura de sinterização e tamanho de partícula de pó.

Com base nos estudos realizados, é proposto um modelo geométrico para a análise do processo de homogeneização, onde o compactado é descrito por um conjunto de lamelas alternadas de tamanho e distribuição não uniformes. Sobre este modelo são propostas soluções numéricas, baseadas nos métodos de diferenças finitas e elementos finitos, da equação da segunda lei de Fick, obtendo-se curvas da variação do grau de homogeneização ao longo do tempo de sinterização, dependentes da composição média da liga, do coeficiente de interdifusão inerente ao sistema em análise e do tamanho e distribuição das partículas de pó no compactado.

Um modelo alternativo para a previsão do grau de homogeneização quando da presença de fase líquida transiente é ainda proposto, obtendo-se resultados similares.

São feitas comparações entre os resultados numéricos e os de dados experimentais, próprios e de outros autores, obtendo-se boa concordância em todos os casos.

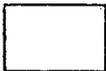
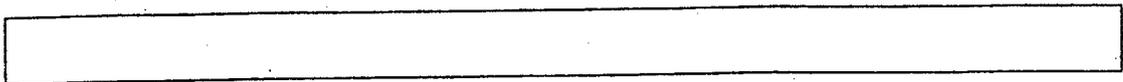
ABSTRACT

The kinetics of the homogenization process during sintering of commercial powder compacts is studied. Several experiments were performed, using Fe-Ni and Fe-Mn alloys. The influence of parameters as the alloy's chemical composition, sintering temperature and time, heating rate to the sintering temperature and powder particle size is analysed.

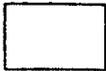
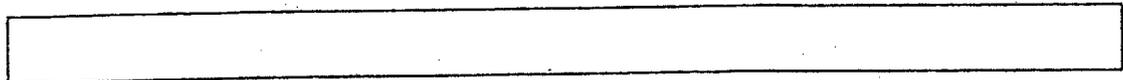
Based on the obtained results, a geometrical model is proposed for the analysis of the homogenization process, in which the compact is described as a sequence of alternated lamellae, with nonuniform thicknesses and distributions. Numerical solutions of Fick's second law, using the finite differences and the finite elements methods, are proposed for this model. Curves are obtained for the evolution of the degree of homogenization during sintering time, depending on the average alloy composition, on the analysed system's inherent interdiffusion coefficient, and of the powder particle's size and distribution.

An alternative model is also proposed, in order to preview the degree of homogenization in the presence of a transient liquid phase, similar results being obtained.

Comparisons are made between the numerical results and experimental data, both own and from the literature. Good agreement is obtained in all cases.



ÍNDICE



SIMBOLOGIA x

FIGURAS E TABELAS xii

1. INTRODUÇÃO 1

2. FABRICAÇÃO DE COMPONENTES A PARTIR DO PÓ 4

 2.1 Obtenção dos pós 4

 2.2 Condicionamento ou Preparação dos Pós para a Compactação 6

 2.3 Compactação ou Conformação dos Pós 10

 2.4 Sinterização 13

3. SINTERIZAÇÃO NA METALURGIA DO PÓ 15

 3.1 Sinterização no Estado Sólido - Sistemas Monocomponentes 16

 3.1.1 Mecanismos de Sinterização 17

 3.2 Sinterização com Fase Líquida 20

 3.3 Sinterização e Homogeneização de Sistemas Heterogêneos 22

4. HOMOGENEIZAÇÃO 25

 4.1 Difusão no Estado Sólido 27

4.2	Origem Física do Conceito de Difusão	29
4.3	O Efeito Kirkendall	30
4.4	Fatores de Influência	31
4.4.1	Parâmetros Relacionados aos Pós	31
4.4.2	Parâmetros de Processamento	32
4.4.3	Parâmetros Relacionados ao Sistema de Liga	33
4.5	Modelamento do Processo de Homogeneização	34
4.6	Medida do Grau de Homogeneização em Compactados	38
4.6.1	Medidas de Microsonda	38
4.6.2	Difração de Raio X	42
4.6.3	Metalografia Quantitativa	44
5.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA DE ANÁLISE.....	46
5.1	Seleção dos Sistemas de Liga e dos Parâmetros de Estudo	47
5.2	Procedimento Experimental	50
5.2.1	Sistema Fe-Ni	50
5.2.2	Sistema Fe-Mn	53
5.3	Metodologia de Análise	55
5.3.1	Problemas Básicos da Análise Quantitativa por Microsonda Eletrônica	55
5.3.2	Método Alternativo de Análise	57
5.3.3	Perfis de Concentração e Grau de Homogenei- zação via Sistema Especialista	60
6.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	68
6.1	Medida do Grau de Homogeneização	68
6.1.1	Composição Química	71
6.1.2	Tempo de Sinterização	72
6.1.3	Temperatura de Sinterização	75
6.1.4	Tamanho de Partícula	76
6.1.5	Velocidade de Aquecimento	77
6.2	Comparação de Grau de Homogeneização Obtido nos Experimentos com Aquele Previsto nos Modelos Ma- temáticos	79
6.3	Desenvolvimento da Microestrutura	84
7.	PROPOSTA DE MODELAMENTO GEOMÉTRICO E MATEMÁTICO PARA MISTURAS DE PÓS COMERCIAIS	90

7.1 Modelo Geométrico Alternativo	90
7.2 Métodos Numéricos Testados	92
7.2.1 Esquema de Diferenças Finitas	93
7.2.2 Esquema de Elementos Finitos	93
7.2.3 Resultados	94
7.3 Modelo Matemático Alternativo	96
7.3.1 Resultados	97
7.3.2 Efeito da Variação do Coeficiente de Difusão ...	104
7.3.3 Sinterização com Fase Líquida Transiente	106
8. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

SIMBOLOGIA

- A, A, A' - matrizes utilizadas na resolução da equação da difusão por elementos finitos
- A - componente A
- A - área
- α - distância interatômica
- B, B, B' - matrizes utilizadas na resolução da equação da difusão por elementos finitos
- B - componente B
- C, c - concentração
- \bar{C} , \bar{c} - concentração média
- D - coeficiente de difusão volumétrica
- d - diâmetro de partícula
- E - número total de elementos finitos
- F - grau de homogeneização
- f - função
- H - entalpia
- I - intensidade medida em microsonda eletrônica
- J - fluxo atômico
- K - constante usada na equação dos mecanismos de sinterização
- k - constante de Boltzmann
- L - comprimento de medida
- \mathcal{L} - operador diferencial linear
- Δ_{Mj}^e - matriz booleana

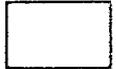
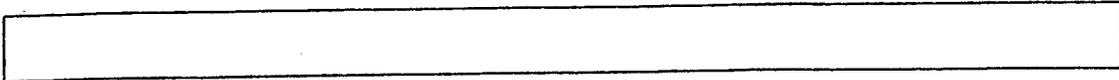
m - massa
 m - número de pontos discretos
 N - função interpoladora e função peso
 N_A, N_B - frações atômicas dos componentes A e B
 Δ_{Ni}^e - matriz booleana
 n - número de nós de cada elemento
 Q - energia de ativação
 R - constante universal dos gases
 R - erro residual
 r_d - raio das partículas
 r - relação entre o tamanho da malha no tempo e no espaço
 S - área sob perfil de concentração
 S - plano de projeção
 S_f - entropia de formação
 T - temperatura
 T, t - tempo
 V - fração volumétrica
 \bar{V}_i - volume molar parcial da i -ésima fase
 X - coordenada cartesiana
 x, y, z - coordenadas cartesianas
 $2x$ - espessura do contato

Letras Gregas

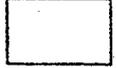
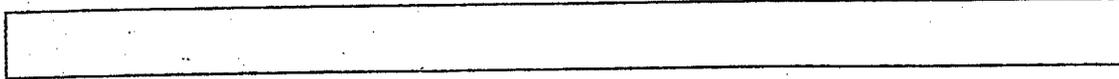
δ - variação
 ϕ - variável de campo
 γ - tensão superficial do material
 ν_o - frequência de salto atômico
 τ - contorno de domínio
 Γ - frequência de salto atômico
 Ω - contorno de domínio
 Ω - volume molar

Símbolos

∇ - gradiente
 Δ - variação
 e - diâmetro de partícula



FIGURAS E TABELAS



Figuras

2.1 - Granulação de pós 7

2.2 - Misturas de pós, destacando o aspecto da microestrutura.
 (a) mistura de pós elementares, (b) mistura do pó da matriz com portadores de liga, e, (c) mistura do pó da matriz com o pó de uma liga mestra 9

2.3 - Diagrama esquemático densidade x pressão para um material metálico (curva A) e para um material cerâmico (curva B) 11

3.1 - Esquema de sinterização para partículas soltas 16

3.2 - Caminhos de difusão da matéria durante os estágios iniciais de sinterização 19

4.1 - Região $\Delta\gamma\Delta_2$ de um volume fixo no espaço através do qual há um fluxo atômico	28
4.2 - Modelos geométricos propostos para a solução da equação da difusão em sinterizados	35
4.3 - Idealização do modelo das esferas concêntricas	36
4.4 - Perfil de concentração em função do tempo de sinterização de liga monofásica de composição \bar{C} , obtida da mistura dos pós de composição C_A e C_B	37
4.5 - Grau de homogeneização calculado para os modelos planar, cilíndrico e esférico, em função do parâmetro adimensionalizado DT/L^2 , para várias composições médias	37
4.6 - Perfis de concentração obtidos em microsonda de compactados Fe-Mn ($\bar{C} = 0,05$), sinterizados durante 10, 45 e 100 minutos	39
4.7 - Perfis de concentração para o modelo das lamelas alternadas uniformemente distribuídas	40
4.8 - Perfis de concentração para o modelo das lamelas alternadas de distribuição e tamanho não uniformes	40
4.9 - Perfis Intensidade x Ângulo de difração obtidos por raios X, de compactados de Cu-Ni ($\bar{C} = 0,52$) em diferentes tempos e temperaturas de sinterização	42
4.10 - Comparação entre valores experimentais obtidos por análise de microsonda e difratometria de raios X do grau de homogeneização F , como função de DT/L^2 , para compactados Cu-Ni ($\bar{C} = 0,52$)	44
5.1 - Diagrama de equilíbrio binário Fe-Ni	48

5.2 - Diagrama de equilíbrio binário Fe-Mn	49
5.3 - Ciclo de sinterização para ligas Fe-Ni quando do uso do forno tubular	51
5.4 - Ciclo de sinterização para ligas Fe-Ni quando do uso do dilatômetro	53
5.5 - Ciclo de sinterização para a ligas Fe-Mn (forno tubular)	54
5.6 - Sequência de correções a serem efetuadas nas medidas de intensidade quando da quantificação da composição química	57
5.7 - Representação esquemática da evolução da homogeneização ao longo do tempo de sinterização	58
5.8 - Ilustração da projeção de um sólido sobre uma superfície	58
5.9 - Esquema mostrando a variação da concentração ao longo do tempo de sinterização, em função do plano de projeção ...	58
5.10 - Menu Principal	62
5.11 - Menu de Conversão de Dados, onde foi solicitada a opção do Cálculo do Fator de Homogeneização	62
5.12 - Menu de Conversão de Dados, onde foi solicitada a opção do Cálculo do Fator de Homogeneização	63
5.13 - Tela de Ajuda indicando, de forma gráfica, os dados solicitados ao usuário	63
5.14 - Menu de Correção de Dados, onde foi solicitada a opção de Definição dos valores de ruído de fundo	64
5.15 - Menu de Correção de Dados, onde a opção Definição de Escalas solicita o valor das ampliações usadas no registro	64

5.16 - Menu de Correção de Dados, onde a opção Definição do Zero solicita a relação entre o ponto de referência das medidas e o do registro	65
5.17 - Módulo para a correção de dados digitados incorretamente quando do uso de aquisição via teclado	65
5.18 - Módulo de acesso ao diretório de qualquer drive do sistema em uso	66
5.19 - Tela de arquivos contidos em drive/subdiretório solicitado	66
5.20 - Menu de entrada de dados manual mostrando ainda uma Tela de Ajuda	67
6.1 - Perfis de concentração de compactados Fe-5% Ni sinterizados durante 20, 60 e 360 minutos ($1150^{\circ}\text{C}/\text{H}_2$)	69
6.2 - Efeito da concentração média sobre o grau de homogeneização de liga Fe-Ni ($1150^{\circ}\text{C}/\text{H}_2/60$ min)	72
6.3 - Efeito do tempo de sinterização sobre o grau de homogeneização de liga Fe-5% Ni ($1150^{\circ}\text{C}/\text{H}_2$)	73
6.4 - Efeito do tempo de sinterização sobre o grau de homogeneização de liga Fe-5% Mn ($1160^{\circ}\text{C}/\text{v\u00e1cuo}$)	74
6.5 - Distribuição de fases no portador de liga Fe-Mn	74
6.6 - Variação dimensional durante o aquecimento e sinterização isotérmica de liga Fe-5% Mn e Fe _{puro}	75
6.7 - Efeito da temperatura de sinterização sobre o grau de homogeneização de liga Fe-5% Ni ($1150^{\circ}\text{C}/\text{H}_2$)	76

6.8 - Efeito do tamanho de partícula sobre o grau de homogeneização de liga Fe-5% Ni (1150°C/H ₂)	77
6.9 - Efeito da velocidade de aquecimento sobre o grau de homogeneização de liga Fe-5% Ni (1150°C/H ₂)	78
6.10 - Variação dimensional durante o aquecimento e sinterização isotérmica de liga Fe-5% Ni em função da velocidade de aquecimento	79
6.11 - Comparação entre o grau de homogeneização calculado com o modelo das esferas concêntricas e o obtido de dados experimentais	80
6.12 - Perfis de concentração ao longo do tempo de sinterização para o arranjo esquemático de partículas mostrado ..	81
6.13 - Comparação entre o grau de homogeneização calculado com o modelo das esferas concêntricas e o obtido de dados experimentais, corrigido conforme proposta apresentada ..	82
6.14 - Comparação entre o grau de homogeneização calculado com o modelo das esferas concêntricas e o de liga Fe-5% Ni sinterizada a 1150°C/H ₂ /60 min, separada em faixas de tamanho de partícula	83
6.15 - Martensita de níquel típica em amostra de Fe-5% Ni sinterizada a 1150°C por 10 minutos em H ₂	85
6.16 - Influência do teor de níquel sobre a temperatura de transformação martensítica de ligas Fe-Ni	86
6.17 - Efeito da concentração variável de níquel sobre as fases presentes em liga Fe-5% Ni sinterizada em 1150°C por 10 minutos em H ₂	86
6.18 - Aspecto da microestrutura de Fe-10% Ni sinterizada a 1150°C durante 60 minutos em atmosfera de hidrogênio ...	87

6.19 - Microestruturas de ligas Fe-Ni sinterizadas em 1150°C/ 60 min/H ₂ em função do teor de níquel: (a) 2%, (b) 5% e (c) 20% Ni	88
6.20 - Microestruturas de ligas Fe-5% Mn sinterizadas em 1160°C/vácuo em função do tempo: (a) 45, (b) 100 e (c) 280 minutos de sinterização	89
7.1 - (a) Representação do modelo das lamelas alternadas de espessuras distintas e não uniformes, e (b) perfil de concentração associado	91
7.2 - Variação da concentração ao longo de uma interface entre partículas de mesmo tamanho sob diferentes condições de refino de malha ou avanço no tempo	95
7.3 - Perfis de concentração em função do tempo, calculados para uma concentração média de soluto de 0,05	98
7.4 - Comparação do grau de homogeneização calculado pelo mo- delo proposto e o obtido de resultados experimentais com liga Fe-5% Ni	98
7.5 - Fator de homogeneização em função da variação de tamanho e distribuição de partículas para um teor de 5% de solu- to	99
7.6 - Grau de homogeneização para 5% de soluto em função da distribuição de tamanho de partícula	100
7.7 - Comparação entre o grau de homogeneização proposto, com o previsto pelo modelo das esferas concêntricas e o obtido de dados experimentais para liga Fe-5% Ni	100
7.8 - Grau de homogeneização em função do tempo para teores de soluto de (a) 1%, (b) 2% e (c) 3%	101

7.9 - Grau de homogeneização em função do tempo para teores de soluto de (a) 10%, (b) 20% e (c) 50%	102
7.10 - Evolução temporal do grau de homogeneização para vários teores de soluto	103
7.11 - Evolução temporal do grau de homogeneização em função da variação dos parâmetros de cálculo	103
7.12 - Grau de homogeneização para pares de maior coeficiente de interdifusão em comparação com dados de resultados experimentais. Teor de soluto = 20%	104
7.13 - Evolução temporal do grau de homogeneização para maiores valores do coeficiente de interdifusão (a) 1%, (b) 3% e (c) 10% de soluto	105
7.14 - (a) Representação do modelo das lamelas alternadas de espessuras distintas e não uniformes após a ocorrência de fase líquida transiente, e (b) perfil de concentração associado	107
7.15 - Grau de homogeneização previsto quando da presença de fase líquida transiente, em comparação com resultados experimentais, para liga Fe-5% Mn	108
7.16 - Evolução temporal do grau de homogeneização quando da presença de fase líquida transiente para teores de soluto de 3%, 5%, 8% e 10%	109

Tabelas

3.1 - Formas alternativas para o transporte de matéria por difusão no estágio inicial da sinterização	19
3.2 - Expoentes da equação (3.1) em função do mecanismo atuante	

te de sinterização	20
5.1 - Composição química dos pós de ferro e níquel	50
5.2 - Composição química do portador de liga Fe-Mn	54
6.1 - Liga Fe-Ni - Fator de homogeneização em função da variável analisada	70
6.2 - Liga Fe-Mn - Fator de homogeneização em função da variável analisada	71
6.3 - Influência do valor do coeficiente de difusão sobre o parâmetro DI/l^2	83

INTRODUÇÃO

A metalurgia do pó é uma técnica alternativa de processamento de materiais e componentes. Sua utilização data de tempos remotos, entretanto sua importância intrínseca vem sendo verificada mais recentemente. Os materiais resultantes desta tecnologia de fabricação têm permitido a substituição de componentes e a criação de outros nas indústrias elétrica, eletrônica, aeronáutica, etc..

Atualmente, pode-se dizer que a metalurgia do pó é uma técnica para a fabricação de:

- componentes e/ou materiais passíveis de obtenção por outro processo metalúrgico. Neste caso, sua escolha pode estar relacionada à diminuição de custo (muitas vezes bastante significativa), à facilidade do processamento por esta técnica ou à obtenção de características especiais quando do uso da mesma;

- componentes e/ou materiais onde é a única técnica de fabricação.

No primeiro grupo estão componentes estruturais diversos tais como engrenagens, suportes, eixos, mancais, buchas, etc., amplamente utilizados na fabricação de máquinas de escrever, impressoras, máquinas de costura, eletrodomésticos e na indústria automobilística; componentes e ferramentas de elevada resistência

ao desgaste; magnetos moles e ímãs permanentes; materiais refratários e de alto ponto de fusão; ligas leves para a indústria aeroespacial; etc..

Já a fabricação de metais duros, filtros, componentes e/ou materiais antifricção, por exemplo, tem na metalurgia do pó sua única alternativa de processamento.

O crescimento acentuado da metalurgia do pó, verificado nos últimos anos, é consequência das inúmeras pesquisas que vem sendo realizadas na área: o melhor entendimento da fenomenologia associada ao processo permite o desenvolvimento de novos materiais a partir do pó, a melhoria de qualidade dos materiais já processados por esta técnica, bem como do próprio processamento.

Dentro deste contexto não se pode deixar de destacar a importância dos materiais ferrosos, em especial dos aços, na metalurgia e mesmo na economia mundial. Devido às mudanças alotrópicas de fase do ferro e a sua característica de combinar-se com muitos elementos químicos, as ligas ferrosas podem apresentar propriedades as mais diversas, tendo sua aplicabilidade restrita apenas a casos muito particulares onde, normalmente, o consumo relativo é pequeno. Embora nos últimos anos tenha-se intensificado a produção de metais e ligas não-ferrosas, cerâmicos e conjugados, o percentual relativo dos metais ferrosos na produção mundial permanece praticamente inalterado: cerca de 95% do total da fabricação dos metais. Logo, constata-se que a produção mundial de metais ferrosos cresce continuamente. Cabe lembrar que muitos dos conjugados de alta aplicabilidade são constituídos de fases dispersas em matriz ferrosa.

A metalurgia do pó ferrosa, que no início do século estava praticamente restrita à fabricação de componentes de propriedades moderadas, hoje tem competido com a metalurgia convencional nas mais variadas classes de peças, quando são requeridas características especiais, tais como elevada resistência mecânica e elevada resistência ao desgaste.

A melhoria de resistência mecânica e ductilidade, bem como a obtenção de propriedades específicas, é o resultado do desenvolvimento de novas ligas, concomitantemente ao aperfeiçoamento das técnicas de produção de pós, e/ou, ainda, da otimização ou alteração das variáveis de processamento.

O desenvolvimento de novas ligas é aqui entendido como a

criação de materiais com composição química nova, ou seja, a utilização de elementos de liga em quantidades relativas até então não usuais na metalurgia ferrosa. Como pode ser constatado na literatura pertinente ao assunto [1-27], não só a composição química, mas também o processamento da matéria prima tem forte influência sobre as características finais do produto obtido. Alguns destes aspectos serão apreciados no decorrer deste texto.

As propriedades mecânicas dos aços sinterizados são, além da composição química, função da microestrutura, a qual decorre da evolução do processamento como um todo. Em particular, a cinética do processo de sinterização é determinante. Esta pode ser influenciada de forma decisiva pela técnica particular de liga usada [1,2,28-55]. Quando se utilizam misturas de pós (pós elementares e portadores de liga) ocorre, concomitantemente à sinterização, a homogeneização química, resultando na formação "in situ" da liga propriamente dita. Vários estudos sobre a produção de ligas a partir da mistura de pós podem ser encontrados na literatura [8-10,30-62]. Pode-se verificar nestes que nem sempre as melhores propriedades estão associadas ao maior grau de homogeneização alcançado no processamento. Isto deve-se ao fato de que, além do constituinte poro, exercem forte influência a distribuição característica das fases presentes, bem como suas propriedades individuais [57-60]. Inúmeros resultados experimentais têm evidenciado que a otimização de determinadas propriedades está associada diretamente a estas duas características e, portanto, pode estar relacionada a um certo grau de heterogeneidade de composição. Desta forma, o estudo do processo de homogeneização e sua compreensão apresentam importância particular no desenvolvimento de materiais produzidos a partir de misturas de pós.

O presente trabalho visa o estudo da cinética do processo de homogeneização, a sua modelação física e matemática baseada em pós e condições de processamento industriais, considerando todos os parâmetros de influência no processo.

FABRICAÇÃO DE COMPONENTES

A PARTIR DO PÓ

As etapas fundamentais do processo de fabricação de componentes a partir do pó são:

- *Obtenção dos pós*
- *Condicionamento dos pós*
- *Compactação ou conformação dos pós*
- *Sinterização dos compactados*

De acordo com o material (metal ou liga, composto, cerâmico), etapas adicionais são necessárias em função das propriedades do material e das características do pó, bem como do conjunto de propriedades que se deseja do componente.

2.1

OBTENÇÃO DOS PÓS

A produção dos pós é a etapa inicial, uma vez que os pós são a matéria prima do processo.

Atualmente existe um número muito grande de processos de obtenção de pós [21-26,63-66], dado o largo espectro de propriedades físicas, químicas e mecânicas dos materiais existentes. Além

disso, em função da aplicação particular (propriedades exigidas do componente a ser fabricado), é necessário um conjunto de características do pó, sendo que as principais são o tamanho e a distribuição de tamanho de partícula, a superfície específica livre, a composição química e a forma das partículas.

Os processos de obtenção de pós são normalmente divididos em processos mecânicos, químicos, físicos e eletrolíticos, embora, em muitos casos, esta divisão não seja definida e ocorra a sobreposição entre os tipos citados.

Através de processos mecânicos pode-se obter pó a partir de materiais no estado sólido ou no estado líquido. A cominuição de sólidos através de quebra e moagem [63-66] só apresenta interesse comercial para materiais que exibam fragilidade. Este método é muito utilizado na área de materiais cerâmicos (óxidos, nitretos, carbonetos, etc.) e para ligas metálicas com relativa fragilidade, ou então para condensados eletrolíticos e produtos esponjosos que se apresentam em um estado suficientemente frágil. Os pós obtidos por moagem mostram formato irregular. Dado o aumento gradativo do amortecimento do choque mecânico entre as partículas e os corpos de moagem, não é possível reduzir o tamanho de partícula indefinidamente, ocorrendo uma redução drástica do efeito de moagem quando o tamanho alcança a ordem de micra.

A obtenção de pós a partir de metal no estado líquido, denominada atomização [24,63-66], ocorre pela dispersão de um filete de metal fundido dentro da câmara de atomização. As principais formas de atomização são:

- atomização a gás
- atomização a água ou óleo
- atomização a vácuo.

Na atomização a gás e a água ou óleo, o metal é vazado lentamente para dentro da câmara de atomização, onde o filete é atingido por um jato inclinado de gás ou líquido, espalhando-o em finas gotas. Após a solidificação, cada gota se torna uma partícula de pó.

Na atomização a vácuo, é injetado um gás no metal fundido, e este é vazado para dentro de uma câmara evacuada. O gás dissolvido no metal fundido é repentinamente expandido ao penetrar na câmara, dividindo o filete de líquido em finas gotas que se

solidificam rapidamente.

Os processos de atomização são muito utilizados para a obtenção de pós de metais ou ligas de baixo ponto de fusão e de metais de elevada utilidade, e na produção de pós ligados (onde cada partícula tem a composição final da liga), como, por exemplo, pós para a fabricação de componentes de aço rápido ou de aço inoxidável. Tais processos têm o inconveniente da dificuldade em se obter pós muito finos (menores que aproximadamente 40 μm).

Quando se requerem pós muito finos, parte-se normalmente de processos químicos [22,23,25,26,63-67], entre os quais cabe salientar a dissolução do metal em ácidos e a reprecipitação na forma de pó de produtos tais como carbonatos, sulfatos e outros sais ou hidróxidos que, calcinados ao ar, se convertem em óxidos (na forma de pó), os quais são normalmente reduzidos com monóxido de carbono ou hidrogênio.

No processo eletrolítico [63-66], em função da tensão e da densidade de corrente, ocorre a deposição de condensados esponjosos ou dendríticos, que facilmente são convertidos a pó por moagem. Por este processo consegue-se obter pós com elevada pureza química.

Como cada processo de obtenção de pós leva a um pó com um conjunto de características específicas, a escolha do processo mais adequado para a produção de um determinado pó depende da sua aplicação e das propriedades físicas, químicas e mecânicas do material a ser convertido em pó.

2.2

CONDICIONAMENTO OU PREPARAÇÃO DOS PÓS PARA A COMPACTAÇÃO

Além da adequação das características (tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partícula, etc.), o pó necessita de certas propriedades tecnológicas perfeitamente definidas para a sua posterior compactação. As propriedades tecnológicas de maior interesse são a escoabilidade, a densidade aparente e a compressibilidade [63-66].

Para que ocorra o perfeito enchimento da cavidade da matriz, é necessário que o pó apresente elevada escoabilidade. Pós muito finos e de formato muito irregular não apresentam

ciente escoabilidade e, portanto, devem ser granulados.

A granulação [63-65] consiste basicamente em reunir um número elevado de partículas individuais em um grânulo (agregado), normalmente de formato arredondado. Os grânulos escoam facilmente, aumentando a velocidade e a qualidade do enchimento da matriz (ausência de gradientes de densidade). A Figura 2.1 esquematiza o que ocorre na granulação. Para a prática, a resistência mecânica do grânulo deve ser suficientemente elevada para que este não se desfaça durante o manuseio e na operação de enchimento, mas suficientemente baixa para que o grânulo seja desintegrado facilmente durante a compactação. Além da melhoria na escoabilidade, a granulação do pó aumenta a sua densidade aparente, reduzindo a altura da coluna de pó na matriz de compactação, o que leva à redução dos cursos dos punções na compactação, aumentando a velocidade de produção.

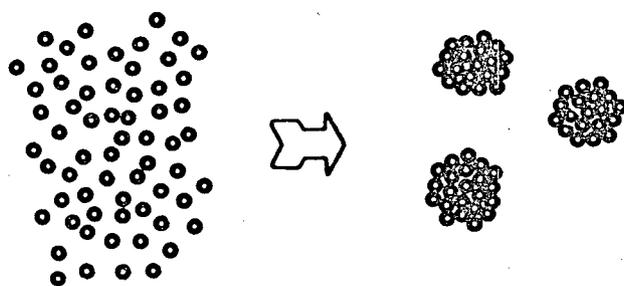


Figura 2.1 - Granulação de pós

Os aglutinantes utilizados na granulação do pó são eliminados por evaporação durante a fase de aquecimento na sinterização, ou em operação adicional específica ("dewaxing").

Outra propriedade tecnológica de importância fundamental é a compactabilidade [18,63-66]. Esta normalmente é maior nos metais, devido à possibilidade de ocorrência de deformação plástica. Por isso, pós encruados (p.ex., aqueles provenientes da moagem) devem ser recozidos antes da compactação.

Quando os pós metálicos encruam excessivamente durante a compactação, não permitindo a obtenção da densidade relativa a verde desejada, faz-se normalmente um recozimento no compactado,

procedendo-se então a uma nova compactação para aumento da densidade do componente (dupla compactação).

As características do pó, principalmente tamanho, forma e distribuição de tamanho, interferem de maneira decisiva na densidade a verde alcançada. De forma geral, pós esféricos adquirem maior densidade na compactação, devido à maior facilidade de rearranjo das partículas na matriz.

Uma outra etapa fundamental no condicionamento de pós é a mistura de lubrificante [19,20,63-66,68], que visa reduzir o atrito entre as partículas e destas com a matriz, diminuindo o desgaste e levando a um maior empacotamento. Além disso, a presença do lubrificante é fundamental para a etapa de extração do compactado, já que reduz as forças de extração e minimiza a possibilidade de ocorrência de falhas, como o trincamento.

Além da adição de lubrificante ao pó, a etapa de mistura é fundamental para promover a adição dos elementos de liga ou componentes de mistura (compósitos) ao pó base (matriz) [6,8,9,27-55]. A operação de mistura é obviamente sempre realizada anteriormente à granulação do pó. Ressalte-se que muitos pós não necessitam ser granulados, como por exemplo na metalurgia do pó ferrosa, onde são utilizados pós com maior tamanho de partícula, que apresentam escoabilidade suficiente para o processo automático de compactação.

No caso da obtenção de ligas por metalurgia do pó, existem várias possibilidades básicas de técnicas de liga [1,27-55], as quais são:

- *utilização de pós ligados*, em que cada partícula já possui a composição final da liga. Tais pós apresentam normalmente baixa compressibilidade, dado o endurecimento ocorrido por solução sólida e/ou partículas de segunda fase. A utilização destes pós é limitada a casos estritamente necessários, como, por exemplo, quando a homogeneização exigida não seria possível de ser alcançada em tempos e temperaturas de sinterização industriais, ou quando as outras possibilidades apresentam-se menos vantajosas por razões termodinâmicas ou de cinética do processo de sinterização;

- *utilização de pós parcialmente ligados ou semiligados*, onde a partícula do metal base apresenta uma camada externa enriquecida

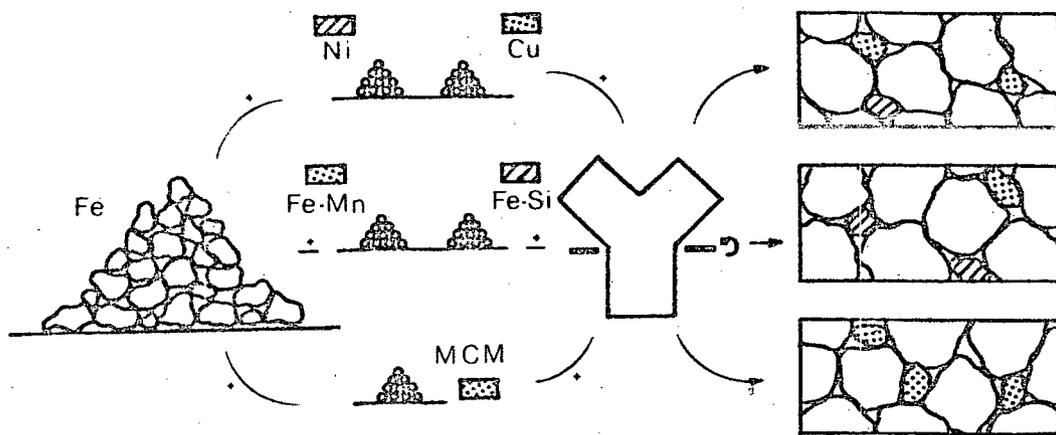


Figura 2.2 - Misturas de pós, destacando o aspecto da microestrutura. (a) mistura de pós elementares, (b) mistura do pó da matriz com portadores de liga, e, (c) mistura do pó da matriz com o pó de uma liga mestra.

com os elementos de liga, por um processo prévio. Tais pós apresentam compactabilidade maior do que os anteriores, devido ao núcleo não ligado, e a homogeneização química se completa durante o processo de sinterização (p.ex., "distalloy powders" da Höganäs);

- utilização de misturas de pós dos componentes, onde há várias possibilidades distintas

- i) misturas de pós elementares (p.ex., pó de ferro + pó de níquel + pó de cobre) - Figura 2.2 (a);
- ii) mistura do pó da matriz com portadores de liga, que contém numa concentração maior os elementos de liga desejados (p.ex., pó de ferro + pó de ferro-silício + pó de ferro-manganês) - Figura 2.2 (b);
- iii) mistura do pó da matriz com pó de uma liga mestra que contém em sua composição, ao mesmo tempo, todos os elementos de liga necessários, de forma concentrada, para a formação da liga final desejada (p.ex., pó de ferro + pó de MCM - liga quaternária a base de Mn, Cr, Mo e Fe) - Figura 2.2 (c).

A utilização de misturas de pós preserva a compactabilidade do pó da matriz, e a formação da liga propriamente dita ocor-

re "in situ" durante a sinterização por interdifusão dos componentes da mistura. Desta forma, o grau de homogeneização da composição química depende do tempo e da temperatura de sinterização, bem como dos coeficientes de interdifusão das espécies químicas envolvidas. As propriedades do produto são obviamente influenciadas pelo grau de homogeneização alcançado durante a sinterização.

2.3

COMPACTAÇÃO OU CONFORMAÇÃO DOS PÓS

Nesta etapa o corpo adquire a sua geometria e resistência a verde, que deve ser suficiente para o manuseio do compactado. Existem métodos com aplicação de pressão mecânica e métodos sem aplicação de pressão. Na maioria dos casos, utiliza-se uma pressão mecânica que pode ser aplicada sobre o pó, em uma matriz, de forma uniaxial, ou em um molde deformável, de forma isostática. Além disso, pós podem ser conformados por laminação ou extrusão [63-66], quando são obtidos semi-acabados na forma de fitas e chapas, ou barras e tarugos.

Dentre os processos de compactação por aplicação de pressão, a compactação uniaxial em matrizes é de longe a mais utilizada [63-66]. Na compactação aumenta a densidade relativa do pó, por rearranjo das partículas, na fase inicial, e por deformação plástica subsequente, no caso de pós metálicos. Enquanto que materiais duros, que não se deformam plasticamente, apresentam normalmente uma densidade relativa a verde baixa e densificam significativamente no processo posterior de sinterização, os pós metálicos alcançam uma densidade relativa a verde bem mais elevada, devido a sua plasticidade cristalina. Esta pode ser tanto maior quanto mais dútil for o metal e/ou maior a pressão de compactação. A Figura 2.3 mostra esquematicamente a variação da densidade em função da carga específica aplicada, de forma genérica, para um material metálico (curva A) e para um material cerâmico (curva B).

Quando o pó apresenta uma compressibilidade muito baixa e a sua densidade não é aumentada suficientemente na sinterização posterior, e quando se deseja uma densidade relativa bastante elevada, muitas vezes é necessário fazer a compactação a quente

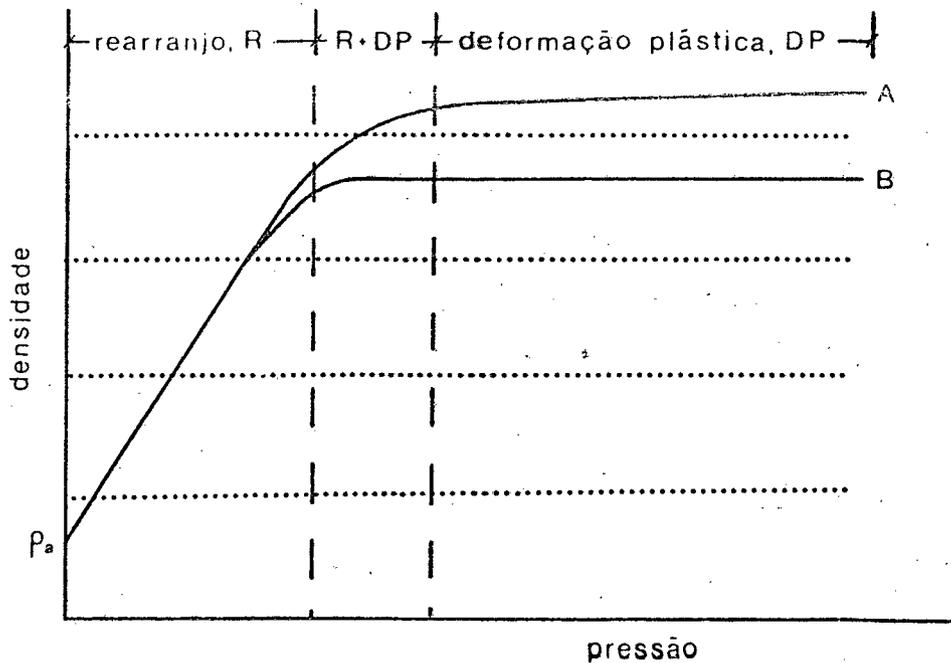


Figura 2.3 - Diagrama esquemático densidade x pressão para um material metálico (curva A) e para um material cerâmico (curva B). ρ_a = densidade aparente.

[12,16,63-66]. Neste processo ocorrem simultaneamente compactação e sinterização. Existem possibilidades distintas de compactação a quente:

- Compactação a quente do pó em uma matriz (HP - "hot pressing");

- Compactação isostática a quente (HIP - "hot isostatic pressing"), que pode ser feita de duas formas distintas

- i) aplicação de pressão de gás sobre um molde deformável que contém o pó (pouco usada);
- ii) aplicação de pressão de gás sobre pré-formas pré-sinterizadas, isto é, sinterizadas até um estágio em que haja somente poros inclusos no componente. Neste caso, as pré-formas são compactadas a frio e sinterizadas em vácuo até a completa eliminação dos poros abertos, procedendo-se então a aplicação da pressão de gás sobre as amostras em sinterização dentro do

forno (forno HIP).

Outra possibilidade é o forjamento a quente de pré-formas (compactadas a frio) na temperatura de sinterização [63-65].

A compactação isostática também pode ser feita a frio [11,12,16,63-65], apresentando neste caso, em relação à compactação a frio em matrizes, a possibilidade de conformação de geometrias mais complexas e a vantagem da redução dos gradientes de densidade no interior da peça.

O processo de moldagem por injeção [12-15] permite a obtenção de formas bastante complexas, incluindo-se algumas impossíveis de se obter pela metalurgia do pó convencional. O processo parte da mistura do pó (metálico, cerâmico ou composto) com plastificantes e ligantes orgânicos. Esta é então moldada através de uma injetora em temperaturas em torno de 132 a 180°C e uma pressão de aproximadamente 14 MPa. O pó utilizado é extremamente fino (menor que 10 μm). O tempo de retirada do ligante e sinterização até a obtenção de uma densidade próxima a teórica é longo. Devido a grande quantidade de ligante introduzida na mistura e ao pequeno tamanho de partícula do pó, a peça pode retrair em torno de 20%, porém o processo é capaz de produzir componentes com tolerâncias dimensionais estreitas (0,03 a 0,05 mm/mm). Atualmente a técnica está limitada a peças pequenas de reduzida seção, dada a necessidade de completa remoção do ligante durante a sinterização.

A moldagem sem aplicação de pressão [63-65,69-71] é utilizada na metalurgia do pó, principalmente quando da fabricação de filtros de bronze. Todavia encontra aplicação mais generalizada na área de materiais cerâmicos, como é o caso da "colagem de barbotina" ("*slip casting*").

Na produção de filtros de bronze, por exemplo, o pó é derramado em formas de grafita ou cerâmica, podendo sua densidade ser ajustada por vibração. Os componentes adquirem a sua consistência definitiva apenas durante a sinterização da massa de pó dentro da forma.

A "colagem de barbotina" consiste, em linhas gerais, na decantação ordenada das partículas de pó em suspensão em um líquido que, quando derramado dentro de uma forma porosa (p.ex., gesso), é absorvido pelas forças capilares, deixando uma camada relativamente densa de pó decantado nas paredes do molde.

Na prática, a sinterização consiste em um tratamento térmico com controle de velocidade de aquecimento, tempo, temperatura, atmosfera e velocidade de resfriamento, onde os contatos mecânicos gerados entre as partículas, na compactação, adquirem continuidade de matéria por transferência de massa para os mesmos, e ocorre a eliminação ou modificação da geometria da fase porosa, dependendo da sinterabilidade do material. Como consequência da sinterização (continuidade de matéria na região dos contatos), o componente adquire a sua resistência mecânica. Esta pode entretanto ser alterada por tratamentos térmicos posteriores.

A cinética de sinterização é função da taxa de transporte de matéria que ocorre durante o processo. Maiores informações sobre o processo e sua base teórica são apresentadas no Capítulo 3.

Como consequência da sinterização, normalmente ocorre retração do compactado, cuja taxa depende da intensidade dos mecanismos de transporte de matéria e da porosidade inicial presente (densidade a verde).

No caso da produção de componentes metálicos (principalmente em aços sinterizados), muitas vezes, em função da elevada densidade a verde, a retração é muito pequena, o que facilita o controle dimensional dos componentes. Em alguns casos, esses nem sequer necessitam de operações complementares (calibração, retífica, etc.) para atingir as tolerâncias requeridas.

No caso de materiais cerâmicos e compósitos, normalmente a retração é bem maior, uma vez que esses materiais, além de apresentarem baixa densidade a verde, conseqüente de sua menor compressibilidade, exigem, para a sua aplicação, alta densidade relativa (porosidade baixa ou ausente). Para estes materiais considera-se que a principal etapa de densificação é a sinterização, enquanto que na fabricação de aços sinterizados, por exemplo, a principal etapa de densificação é a compactação.

É importante salientar que, durante a sinterização de compactados provenientes da mistura de pós, ocorre a homogeneização química por interdifusão dos componentes, formando "in situ"

a liga propriamente dita. Este processo é o objetivo do presente trabalho e está descrito mais detalhadamente no Capítulo 4.

SINTERIZAÇÃO NA METALURGIA DO PÓ

Sinterização pode ser definida como um processo físico-químico que se desenvolve durante um tratamento térmico, no qual um sistema composto por partículas sólidas e individuais reagem, resultando em um produto contínuo e menos poroso.

Paralelamente às reações físico-químicas, que podem levar à formação de novas fases, verificam-se alterações no tamanho e forma dos grãos, bem como no tamanho, forma e percentual de poros.

A sinterização pode ser interpretada como um processo termodinâmico que faz decrescer a energia acumulada no compactado. Este processo leva o corpo (compactado) a um estado de maior estabilidade termodinâmica (equilíbrio), devido à ação de forças internas oriundas, principalmente, do excesso de energia livre superficial (força motora da sinterização), e eventualmente auxiliadas externamente por pressões impostas.

Existem quatro tipos básicos de forças motoras de sinterização [63-66, 71-73]: 1) a força que se desenvolve devido à diferença de pressão em torno de uma superfície curva, 2) a força que se desenvolve devido à diferença de pressão de vapor entre uma superfície plana e uma curva, 3) a força que se desenvolve devido

à diferença de concentração de lacunas ou poros na massa do sólido, e 4) as forças capilares que se manifestam quando da presença de fase líquida.

3.1

SINTERIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO SISTEMAS MONOCOMPONENTES

A sinterização de duas ou mais partículas sólidas de mesma natureza química, em contato, pode ser, para fins didáticos, separada em três estágios [64-66,71-73]:

i) *Formação de contatos ("necks")*.

A primeira etapa da sinterização consiste na formação de contatos onde há continuidade de matéria, em lugar dos contatos puramente mecânicos obtidos entre as partículas após a compactação (Figura 3.1). Neste estágio ainda é possível identificar as partículas individualmente, já que não há uma contração apreciável da amostra.

ii) *Densificação*.

Neste estágio verifica-se o crescimento dos contatos entre as partículas, acompanhado de crescimento de grão, com conseqüente alteração de forma e diminuição do tamanho dos poros. Em decorrência, obtém-se duas fases distintas, uma porosa e a outra de material sólido. As partículas originais não são mais distinguíveis. Com a continuação da sinterização, o material se contrai e densifica cada vez mais.

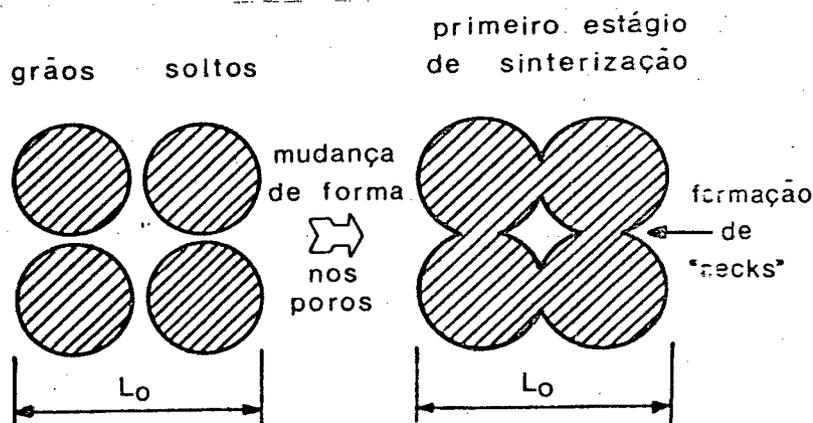


Figura 3.1 - Esquema de sinterização para partículas soltas [71].

iii) Isolamento, arredondamento e coalescimento dos poros.

Neste estágio ocorre o isolamento e arredondamento dos poros, paralelamente ao seu coalescimento. A partir deste momento, a taxa de retração decresce significativamente, já que a força motriz do processo de sinterização está praticamente induzida. Logo não se verifica apreciável densificação, mas predominantemente crescimento de grão.

Vale ressaltar que estas etapas não ocorrem isoladamente, mas que se superpoem, determinadas pelos mecanismos de transporte de matéria mais atuantes em cada caso.

3.1.1

Mecanismos de Sinterização

As forças motoras da sinterização podem causar diferentes mecanismos de sinterização, que, a rigor, consistem em mecanismos de transferência de matéria. Os principais mecanismos que se desenvolvem são:

i) *Escoamento plástico e/ou viscoso* - o escoamento plástico, em materiais cristalinos, tem sua fundamentação na equação de Laplace e na baixa tensão de escoamento do material à temperatura de sinterização; o escoamento viscoso é bastante característico dos sólidos amorfos e pode ocorrer devido a baixa viscosidade à temperatura de sinterização;

ii) *Evaporação e recondensação* - ocorre pela tendência à transferência de matéria devida à diferença de pressão de vapor, nas distintas partes do sistema de pós, por efeito da curvatura das partículas. É um mecanismo relevante apenas em alguns sistemas que apresentam elevada pressão de vapor;

iii) *Difusão atômica (volumétrica, superficial e de contorno de grão)* - é induzida pelo gradiente de lacunas existente entre a região de contato e a superfície das partículas.

Todos estes mecanismos ocorrem simultaneamente durante o processo de sinterização, porém, de acordo com suas velocidades relativas, alguns contribuem mais que outros. Foi comprovado experimentalmente que a difusão superficial é o mecanismo mais impor-

tante no estágio inicial da sinterização e, conforme evolui o processo, os mecanismos de difusão por contorno de grão e volumétrica apresentam-se como os mais importantes.

Uma das diferenças mais significativas entre os diversos mecanismos se baseia na forma pela qual se realiza a transferência de matéria. Assim, quando a transferência ocorre por difusão superficial, difusão volumétrica ou evaporação e recondensação, não se verifica uma aproximação entre os centros das partículas de pó, o que explica as variações observadas apenas na forma dos poros; por outro lado, quando da difusão por contorno de grão, por exemplo, além de mudanças de forma, há alterações no volume dos poros e, conseqüentemente, nas dimensões finais da peça sinterizada.

O estudo dos mecanismos de sinterização permite obter equações cinéticas e a influência das distintas variáveis que descrevem o processo. Para tal, é necessário recorrer a modelos simplificados que representem convenientemente os sistemas reais. Por simplicidade de formulação, a análise é normalmente limitada a um sistema composto por duas esferas, que representam duas partículas de pó, que têm inicialmente um contato tangente e que, com o decorrer do processo de sinterização, transformam-se em duas esferas de contato secante. Este modelo tem aplicação apenas nos dois primeiros estágios da sinterização (*formação de contatos e densificação*). Para a etapa final (*isolamento, arredondamento e coalescimento dos poros*), o sistema é representado por um conjunto de poros esféricos contidos em uma massa de material.

A Figura 3.2 e Tabela 3.1 apresentam esquematicamente os mecanismos de transporte de matéria atuantes nos estágios iniciais da sinterização.

De uma forma geral, cada mecanismo de sinterização pode ser expresso por uma equação do tipo

$$\frac{x^n}{r_d^m} = KD \frac{\gamma\Omega}{kT} t$$

onde $2x$ é o comprimento do contato, r_d o raio das partículas, K uma constante dependente das aproximações geométricas feitas para descrever o sistema, n e m são dois expoentes dependentes do meca-

Tabela 3.1

Formas alternativas para o transporte de matéria por difusão no estágio inicial da sinterização

Mecanismo	Forma de transporte	Fonte de material	Destino da matéria	Contração
1	Dif. superficial	Superfície	Contato	não
2	Dif. volumétrica	Superfície	Contato	não
3	Evap./Recond.	Superfície	Contato	não
4	Dif. cont. grão	Interface	Contato	sim
5	Dif. volumétrica	Interface	Contato	sim
6	Dif. volumétrica	Discordâncias	Contato	sim

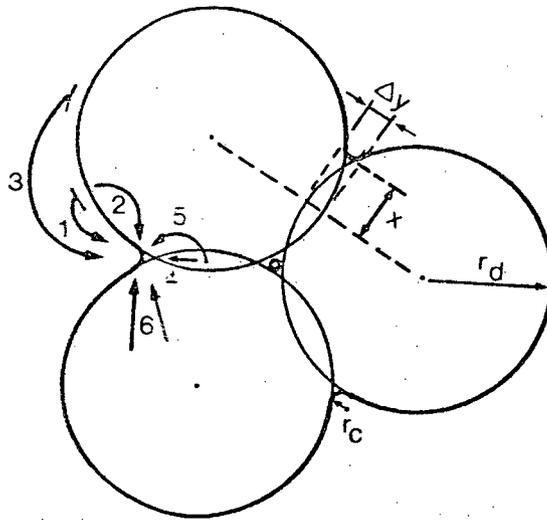


Figura 3.2 - Caminhos de difusão da matéria durante os estágios iniciais de sinterização [71,74].

nismo considerado. D é o coeficiente de difusão, γ a tensão superficial, Ω o volume molar. T a temperatura e t o tempo.

A Tabela 3.2 apresenta os valores de n e m conforme o mecanismo atuante [70].

Esta equação tem sua aplicabilidade bastante restrita, já que o compactado real é constituído por um número bastante grande de partículas de pó de diferentes tamanhos e de forma normalmente não esférica.

Tabela 3.2
Exponentes da equação (3.1) em função do
mecanismo atuante de sinterização

n	m	Mecanismo considerado
3	1	Evaporação/recondensação
7	3	Difusão superficial
6	2	Dif. de contorno de grão
5	2	Difusão volumétrica

3.2

SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA

Durante o tratamento térmico de sinterização pode formar-se uma certa quantidade de fase líquida. Várias são as possibilidades de formação de fase líquida:

- fusão de algum dos componentes da mistura ou fases deste, cujo ponto de fusão é inferior à temperatura de sinterização;
- formação, por interdifusão dos componentes da mistura, de composições ou fases com temperatura de fusão inferior à de sinterização (eutéticos, p.ex.);
- sinterização em temperatura superior à temperatura *solidus* de sistemas homogêneos ou não ("supersolidus sintering").

Se a fase líquida formada permanecer durante todo o tempo da etapa isotérmica da sinterização, o processo é chamado de sinterização com fase líquida permanente. Se o líquido formado volta a se solidificar a medida que a sua composição se altera como consequência da interdifusão (solidificação constitucional), o processo é chamado sinterização com fase líquida transiente ou temporária.

A presença de fase líquida pode acelerar os processos de sinterização e homogeneização. A influência desta sobre a sinterização depende da molhabilidade da fase sólida pelo líquido. Representando por γ_{SL} a tensão da interface sólido-líquido e γ_{SV} e γ_{LV}

a tensão superficial do sólido e do líquido em contato com a atmosfera do forno (fase gasosa), respectivamente, o líquido se dispersa sobre as superfícies livres do sólido se $\gamma_{SL} < \gamma_{SV} + \gamma_{LV}$. Sendo γ_{SS} a tensão interfacial dos contatos sólidos em formação entre as partículas, o líquido penetrará entre estes contatos se $\gamma_{SS} > 2\gamma_{SL}$, permitindo o encobrimento das partículas sólidas com um filme de líquido.

A sinterização com fase líquida envolve basicamente três etapas [63-66,75-79]:

(i) *Rearranjo das partículas.*

Se $\gamma_{SS} > 2\gamma_{SL}$, o líquido penetra entre os contatos em formação, envolvendo as partículas, e em consequência das forças capilares, ocorre o rearranjo das partículas. A penetração do líquido entre os contatos leva ao inchamento, enquanto que o rearranjo de partículas leva normalmente a uma considerável retração. Como decorrência da atuação paralela dos dois fenômenos, tem-se comumente a densificação do material nesta etapa;

(ii) *Dissolução e reprecipitação.*

Segue o rearranjo primário e consiste na dissolução de material sólido nas interfaces sólido-líquido de maior potencial químico e a reprecipitação em posições de menor potencial químico, resultando numa melhor acomodação. Ocorre paralelamente, ainda, o crescimento de grão;

(iii) *Estado sólido.*

Quando há solubilidade suficiente, a interdifusão entre os componentes leva à variação da composição química e ao consequente desaparecimento da fase líquida (super-resfriamento constitucional), acompanhado do coalescimento das partículas, fechamento dos poros, acomodação de forma e crescimento de grão. Após esta etapa, a cinética de estado sólido controla a taxa de sinterização. Quando a solubilidade não é elevada, parte da fase líquida pode permanecer até a sua solidificação quando do resfriamento.

A primeira etapa do processo (rearranjo das partículas e espalhamento do líquido) tem uma influência marcante sobre a sinterização com fase líquida. O grau de molhabilidade do líquido nas partículas sólidas é quem determina o modo de sinterização. Somem-

te quando o líquido exibe boa molhabilidade é que a sinterização é afetada positivamente pela presença da fase líquida.

A força motora pode ser tão intensa que o líquido, além de introduzir-se entre as partículas, pode penetrar também nos contornos de grão. Essa penetração é normalmente acompanhada de um inchamento, verificado antes do início do rearranjo.

Não só a molhabilidade mas também a quantidade de fase líquida influenciam a cinética de sinterização e homogeneização [80]. A ativação da cinética deve-se às maiores taxas de difusão associadas aos mecanismos de transporte de matéria envolvidos quando da presença de fase líquida. A homogeneização é ainda influenciada pela redução das distâncias de difusão.

Devido à ação simultânea de vários mecanismos, é difícil obter-se uma equação cinética que descreva o problema, bem como que quantifique adequadamente a influência das diversas variáveis envolvidas no processo.

3.3

SINTERIZAÇÃO E HOMOGENEIZAÇÃO DE SISTEMAS HETEROGÊNEOS

Quando se parte de misturas de pós, a liga propriamente dita forma-se durante a sinterização, pela interdifusão dos seus componentes. Durante a homogeneização formam-se todas as fases previstas no diagrama de equilíbrio do sistema entre as espécies usadas, e, assim, pode ocorrer tanto a formação de fases "transientes" que acelerem a cinética de sinterização e homogeneização, como aquelas que a desacelerem.

O grau de homogeneização alcançado na sinterização, como visto, é determinante nas propriedades do sinterizado.

Desta forma, a garantia de obtenção de determinadas características pela adição de certo(s) elemento(s) de liga só é satisfeita se este for adicionado à mistura em uma forma que não prejudique a cinética do processo.

Quando as condições de equilíbrio permitirem que o(s) elemento(s) de liga seja(m) adicionado(s) aos aços na forma de portador(es) de liga, pode-se ativar os processos de sinterização e homogeneização por uma das seguintes formas [31,36-39,43,47,81-84]:

i) *Baixa solubilidade na matriz* - quanto menor for a solubilidade da segunda fase na matriz, menor será a força motora para a sua dissolução, o que implica na sua segregação entre as partículas, estabilizando os contornos de partículas e, como decorrência, aumentando o transporte de matéria via difusão superficial. Quanto maior for a solubilidade da matriz na segunda fase, maior será o fluxo de material neste sentido, resultando em crescimento de contatos e eliminação de poros e, em consequência, densificação do material. Se a razão entre a solubilidade da matriz na segunda fase for menor que 1, verifica-se o fenômeno de inchamento;

(ii) *Estabilização de uma fase de menor fator de empacotamento* (p.ex., fase α do ferro) quando da dissolução da segunda fase e, conseqüentemente, redundando em maior mobilidade atômica;

(iii) *Formação de fase líquida de boa molhabilidade*, devido à baixa temperatura de fusão da segunda fase.

Se todos os elementos de liga puderem ser introduzidos na forma de uma *liga mestra*, pode-se obter ainda os seguintes efeitos benéficos à cinética dos processos de sinterização e homogeneização [31,36-39,43,47]:

(a) *Efeito de difusão conjunta* - quando o elemento de maior difusividade na matriz cria uma frente de difusão que emite um fluxo de vazios em sentido contrário ao da difusão, acelerando o processo de homogeneização daqueles elementos de menor coeficiente de difusão;

(b) *Eliminação da interdifusão* entre os próprios elementos de liga e conseqüente formação "in situ" de fases entre estes, já que as mesmas estão presentes na *liga mestra*, podendo-se obter então maior rapidez no processo de homogeneização;

(c) *Aumento de solubilidade* de um componente na matriz pela introdução concomitante de outro elemento de liga que produza este efeito;

(d) *Possibilidade de controle dimensional* pelo uso adequado de elementos que, além de manterem a cinética do processo de homogeneização acelerada, levem a uma razão encolhimento/inchamento próxima de um.

É fácil constatar que a cinética dos processos de sinterização e homogeneização de sistemas heterogêneos é bastante

complexa e difícil de ser expressa por equações simples que descrevam adequadamente todos os fenômenos envolvidos.

A sinterização é uma etapa de fundamental importância na fabricação de componentes sinterizados. Através do conhecimento dos fenômenos envolvidos, pode-se influir sobre a sua cinética e, conseqüentemente, sobre a cinética do processo de homogeneização, quando se parte de misturas de pós.

H O M O G E N E I Z A Ç Ã O

De uma forma geral, os compactados obtidos da mistura de pós podem ser caracterizados por partículas de uma dada composição dispersas em uma matriz contínua de composição distinta. A força motora para homogeneizar a composição é o próprio gradiente de concentração, e o transporte de matéria se dá pela interdifusão dos componentes da mistura [64,72,73].

A homogeneização inicia-se nas interfaces das partículas de composições químicas distintas. Assim, ao longo do processo de sinterização, verifica-se um perfil decrescente de concentração do(s) elemento(s) difusivo(s) da periferia para o interior das partículas. Dependendo do sistema de liga, pode-se ter a formação de fases distintas relacionadas ao gradiente de concentração local do(s) elemento(s) difusivo(s). Com o aumento do grau de homogeneização, os gradientes de concentração tornam-se menos acentuados e a distribuição de fases aproxima-se do equilíbrio. A Figura 4.1 ilustra esquematicamente o exposto.

Desta forma, pode-se verificar que a microestrutura de um compactado obtido da mistura de pós é única, tendo uma distribuição de fases de propriedades variáveis bastante característica, quando o equilíbrio não for alcançado.

Devido às vantagens advindas do uso de misturas de pós,

a fabricação de ligas em metalurgia do pó ferrosa é predominantemente realizada por este método. Nele, o carbono e os elementos de liga são adicionados normalmente sob a forma de pós elementares e/ou pós portadores de liga. A técnica de liga induz a utilização de *ligas mestras*, que contém em sua composição todos os elementos de liga a serem adicionados ao pó de ferro combinados em proporções especialmente selecionadas para formar fases que beneficiem os processos de sinterização e homogeneização.

O uso de misturas de pós traz inúmeras vantagens, podendo-se destacar:

- a obtenção de um grande número de ligas a partir de um número reduzido de pós, sendo que a composição final é obtida pela variação da proporção dos pós na mistura;

- maior compressibilidade e conseqüentemente maior densidade a verde, tanto quando do uso de pós elementares, já que estes não estão endurecidos por solução sólida, ou quando do uso de pós portadores de liga, onde o componente em maior concentração apresenta-se na forma elementar;

- controle da microestrutura, possibilitando a fabricação de estruturas parcialmente homogeneizadas ou compósitos;

- ativação do processo de sinterização pela energia livre adicional associada ao gradiente químico.

A utilização de misturas de pós pode levar ainda à formação de fase líquida transiente durante a sinterização, resultando na aceleração da cinética de homogeneização, bem como em uma maior densificação do produto final.

As análises feitas neste capítulo estarão restritas aos sólidos que são isotrópicos em relação à difusão. A anisotropia nos processos de difusão ocorre em todos os cristais não cúbicos, os quais são caracterizados por três coeficientes de difusão. Contudo, independentemente da estrutura cristalina, o meio pode ser considerado isotrópico, desde que seja composto por um número grande de pequenos cristalitos que não tenham orientação preferencial dentro do agregado policristalino. Neste caso, quaisquer propriedades inerentemente direcionais dos grãos individuais serão anuladas, devido à orientação aleatória dos cristalitos dentro do agregado |85,86|.

A mobilidade de um átomo em um meio isotrópico é governada pelo coeficiente de difusão [64,85-91]. Este parâmetro, é definido em termos de quantidades mensuráveis, como o fluxo de átomos difusivos e o gradiente de concentração. Desta forma, o coeficiente de difusão D pode ser definido como

$$J = - D \nabla C \quad (4.1)$$

onde J é o fluxo atômico, expresso em átomos por unidade de área e por unidade de tempo, e ∇C é o gradiente espacial da concentração, sendo C a concentração atômica, expressa em átomos por unidade de volume. Logo, o coeficiente de difusão é expresso em unidade de comprimento ao quadrado por unidade de tempo.

A equação (4.1) é conhecida como primeira lei de Fick.

Quando a concentração do elemento difusivo for muito pequena, o coeficiente de difusão é independente da concentração. Na maioria dos sistemas, D é uma função apenas da temperatura. Contudo, no caso de sólidos não ideais ou quando da presença de outras forças motoras além do gradiente de concentração, deve-se considerar o uso de outros coeficientes de difusão [85,88].

A fim de obter a equação da continuidade para cada um dos componentes de uma mistura multicomponente deve-se, primeiramente, fazer um balanço de massa sobre um elemento de volume arbitrário em uma mistura binária. Considere-se a lei de conservação de massa aplicada ao elemento de volume na forma de um paralelepípedo retangular representado na Figura 3.1, cujos lados são paralelos aos eixos coordenados e têm comprimento Δx , Δy e Δz . Assim tem-se:

- Taxa de variação de massa do componente A no elemento de volume

$$\frac{\partial C}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z$$

- Fluxo do componente A através da face em x

$$J_{Ax}|_x \Delta y \Delta z$$

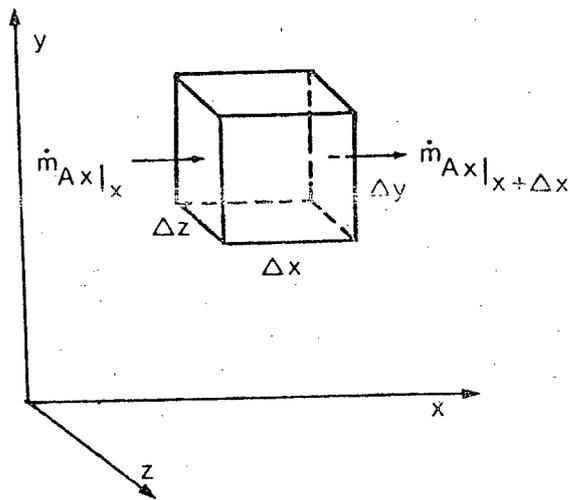


Figura 4.1 - Região $\Delta x \Delta y \Delta z$ de um volume fixo no espaço através do qual há um fluxo atômico.

- Fluxo do componente A através da face em $x + \Delta x$

$$J_{Ax}|_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z = J_{Ax}|_x \Delta y \Delta z + \frac{\partial J_{Ax}}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z$$

Similarmente, existem os termos de fluxo atômico nas direções y e z.

Dividindo-se as parcelas acima por $\Delta x \Delta y \Delta z$, obtém-se

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left[\frac{\partial J_{Ax}}{\partial x} \right] + \left[\frac{\partial J_{Ay}}{\partial y} \right] + \left[\frac{\partial J_{Az}}{\partial z} \right] = 0 \quad (4.2)$$

Esta é a equação da continuidade para o componente A em uma mistura binária. As quantidades J_{Ax} , J_{Ay} , J_{Az} são os componentes retangulares do vetor fluxo de massa J_A . Em notação vetorial, a equação pode ser escrita como

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot J_A = 0 \quad (4.3)$$

De forma análoga, a equação da continuidade para o componente B é

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} + \nabla \cdot J_B = 0 \quad (4.4)$$

Substituindo-se a equação (4.1) nas equações (4.2) e (4.3) e considerando-se o coeficiente de difusão constante, tem-se

$$\frac{\partial C}{\partial t} + D \nabla^2 C = 0 \quad (4.5)$$

que é a equação da segunda lei de Fick da difusão. Esta pode ser vista como uma combinação da equação da continuidade com a definição do coeficiente de difusão.

Se o coeficiente de difusão depender da concentração ou se o meio for não homogêneo, tal que D varie de ponto a ponto, a equação (4.5) torna-se

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D \frac{\partial C}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad (4.6)$$

onde D pode ser uma função de x , y , z , e C .

A equação (4.5) é idêntica em forma à equação da condução do calor. Quando acrescida das condições inicial e de contorno apropriadas, fornece a concentração do componente difusivo como uma função de posição e do tempo.

Existe um grande número de soluções para as equações (4.5) e (4.6), relacionadas às condições iniciais e de contorno adotadas e do sistema de coordenadas (cartesiano, cilíndrico ou esférico), as quais podem ser encontradas na referência [85]. As técnicas para solucionar estes tipos de equações diferenciais parciais já são bastante conhecidas.

4.2

ORIGEM FÍSICA DO CONCEITO DE DIFUSÃO

Durante a ocorrência da difusão em sólidos cristalinos, os átomos trocam de posição com seus vizinhos, de uma forma aleatória. A equação de Einstein exprime este fenômeno:

$$D_B = a^2 \Gamma$$

onde a representa a distância interatômica e Γ a frequência de salto.

Os cálculos energéticos indicam que o mecanismo mais provável para a ocorrência desta troca de posições é o do tipo

lacunar.

Com base nestas considerações, a termodinâmica permite calcular o coeficiente de difusão como

$$D = v_0 \exp \left[\frac{\Delta S_f}{k} \right] a^2 \exp \left[\frac{-\Delta H}{kT} \right]$$

onde v_0 representa a frequência de salto, ΔS_f a entropia de formação de lacunas, ΔH a soma das entalpias de formação e migração de lacunas e k a constante de Boltzmann.

A determinação experimental dos coeficientes de difusão é bastante complexa, considerando-se, inclusive, que estes dependem da concentração. Existe uma série de métodos aplicáveis, como o de Boltzmann-Matano [88,90], por exemplo.

4.3

O EFEITO KIRKENDALL

Considere-se um sistema binário: durante a interdifusão, haverá um desvio na magnitude da concentração de lacunas em relação ao valor de equilíbrio, como consequência da diferença entre os coeficientes de difusão parciais dos componentes. Em princípio, a concentração de lacunas será maior naquele componente com maior coeficiente parcial de difusão, e menor no outro. Esse efeito leva ao aparecimento de tensões na zona de difusão, e a relaxação destas tensões resulta na formação de poros (efeito Frenkel) e na movimentação de discordâncias dentro da zona de difusão (efeito Kirkendall) [88,90,92-94].

Conforme o exposto no item (4.1), a equação da continuidade pressupõe que quantidades iguais dos componentes A e B cruzam a interface de referência, ou seja, os fluxos J_A e J_B são iguais e opostos. Este plano de referência é conhecido como interface de Matano. Devido a estas considerações, as leis de Fick são capazes de tratar a interdifusão de modo matematicamente consistente, pois consideram um só coeficiente de interdifusão D . Este coeficiente de difusão está relacionado com os coeficientes de difusão parciais em um sistema binário, conforme

$$D = N_A D_B + N_B D_A$$

onde N_A e N_B são as frações atômicas dos dois componentes para uma dada composição.

Entretanto, os átomos do componente de maior coeficiente de difusão parcial se difundem apreciavelmente mais rápido que os átomos do segundo componente, fato este revelado pelo efeito Kirkendall. A medida desta difusão requer que um plano adequado de referência seja fixado relativamente à rede do cristal na região de medida. Este plano é conhecido como interface de Kirkendall.

As equações que descrevem a difusão em termos dos coeficientes parciais de difusão são

$$J'_A = -D_A \frac{\partial N_A}{\partial x} \quad \text{e} \quad J'_B = -D_B \frac{\partial N_B}{\partial x}$$

onde o apóstrofo indica que o plano de referência é a interface móvel de Kirkendall.

4.4

FATORES DE INFLUÊNCIA

Existe um número grande de variáveis que podem afetar a cinética de homogeneização. Estas podem ser classificadas como Parâmetros Relacionados aos Pós Utilizados, Parâmetros de Processamento e Parâmetros Relacionados ao Sistema de Liga [95].

4.4.1

Parâmetros relacionados aos pós

i) Tamanho de partícula

A cinética de homogeneização pode ser diretamente relacionada à raiz quadrada da distância de difusão. Como o tamanho de partícula determina a distância de difusão, ele é um fator significativo no processo de homogeneização.

ii) Composição da partícula

A composição da partícula é quem define o sistema de liga. Ela também pode influenciar o grau de homogeneização, pois este depende da heterogeneidade de composição.

iii) Estrutura da partícula

Este parâmetro afeta a homogeneização de várias formas. Partículas endurecidas por trabalho mecânico, por exemplo, não são facilmente deformadas durante a compactação e podem, em decorrência, resultar em microestruturas diferentes daquelas que seriam formadas quando do uso de partículas recristalizadas. Camadas óxidas sobre as superfícies das partículas podem formar barreiras à difusão, impedindo o processo de interdifusão.

4.4.2

Parâmetros de processamento

i) Mistura

A mistura dos pós constituintes é uma etapa crítica no processo: uma mistura não homogênea leva a maiores tempos de homogeneização, já que aumenta as distâncias de interdifusão.

ii) Composição média

Os efeitos da composição média sobre a homogeneização podem ser complexos, e não podem ser tratados isoladamente. Contudo, quanto menor for a concentração média (menor número de partículas de um dos constituintes), maiores serão as distâncias de difusão.

iii) Temperatura

Em temperaturas elevadas o processo de homogeneização se dá predominantemente por interdifusão volumétrica. Logo, o efeito principal da temperatura sobre a cinética do processo é, em relação ao coeficiente de interdifusão, dado por

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

onde D é o coeficiente de difusão, D_0 o coeficiente pré-exponencial, Q a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

iv) Condições de Trabalho Mecânico

O trabalho mecânico está associado à pressão utilizada durante a compactação. O efeito da pressão sobre a cinética de homogeneização é complexo. Maiores pressões levam a maiores densidades que, por sua vez, resultam em um melhor contato entre as partículas, aumentando assim a interdifusão. Por outro lado, menores densidades resultam em uma maior área superficial e, conseqüentemente, a homogeneização é acelerada pela difusão superficial.

A pressão de compactação leva basicamente à introdução de defeitos cristalinos e à alteração das dimensões das partículas. Durante o aquecimento até a temperatura de sinterização, ou no máximo no início da sinterização, o material é recristalizado e os defeitos cristalinos desaparecem. Logo, sua contribuição sobre o aumento da cinética de homogeneização deve ser muito pequena.

As mudanças em geometria devidas à compactação podem levar à redução das dimensões das partículas e, assim, diminuir as distâncias de difusão, e conseqüentemente acelerar a homogeneização.

4.4.3

Parâmetros relacionados ao sistema de liga

i) Microestrutura

Para ligas binárias, pode-se utilizar o diagrama de equilíbrio apropriado para prever as fases que se formarão durante o processo de homogeneização. Para sistemas de maior número de componentes, os caminhos de interdifusão não estão definidos unicamente pela isoterma correspondente à temperatura de homogeneização devida ao(s) maior(es) grau(s) de liberdade associado(s) à composição.

A natureza dos processos de interdifusão que ocorrem durante a homogeneização também depende do sistema de liga e da mi-

croestrutura presente. Para sistemas binários, formam-se somente campos monofásicos durante a interdifusão. Estes campos de fases estão associados com seus respectivos coeficientes de interdifusão, os quais, em geral, são dependentes da concentração e da temperatura.

4.5

MODELAÇÃO DO PROCESSO DE HOMOGENEIZAÇÃO

Objetivando o estudo da cinética de homogeneização, foram desenvolvidos modelos geométricos que fornecem condições de contorno para a solução numérica da equação diferencial da difusão em misturas de pós.

Os modelos geométricos [95,108] propõem que o compactado seja um conjunto de unidades geométricas básicas, consideradas representativas de todo o corpo, e para estas unidades são obtidas soluções numéricas pelas quais todo o processo de homogeneização possa ser analisado. Propõem pares de difusão de formas plana, cilíndrica e esférica, conforme esquematizado na Figura 4.2.

O modelo das lamelas alternadas (planar) foi introduzido por Chevenard & Waché (1944) [95] e por Duwez & Jordan (1949) [95,98]. Nestes primeiros estudos foi admitido que o corpo fosse formado por lamelas de mesma espessura, o que restringiu a aplicabilidade do modelo a ligas cuja concentração média estivesse próxima a 0,5. Blass (1986) [99], partindo desta geometria, formulou um modelo constituído por lamelas alternadas do componente matriz, onde as sucessivas lamelas do componente liga apresentam espessuras variáveis. Este autor obteve resultados satisfatórios para concentrações médias variando entre 0,05 a 0,95.

Modelos baseados em geometrias cúbicas ordenadas foram desenvolvidos por Duwez & Jordan (1949) [95,98], Weinbaum (1948) [95], Gertzriken & Feingold (1940) [95] e por Raichenko & Fedorchenko (1958) [95]. Estas geometrias incluíam desde arranjos cúbicos simples de cubos alternados de mesmas dimensões, até arranjos do tipo cúbico de face centrada, constituídos por cubos de tamanhos variáveis do componente liga, contidos numa matriz contínua.

O modelo de maior aceitação atualmente é o das esferas

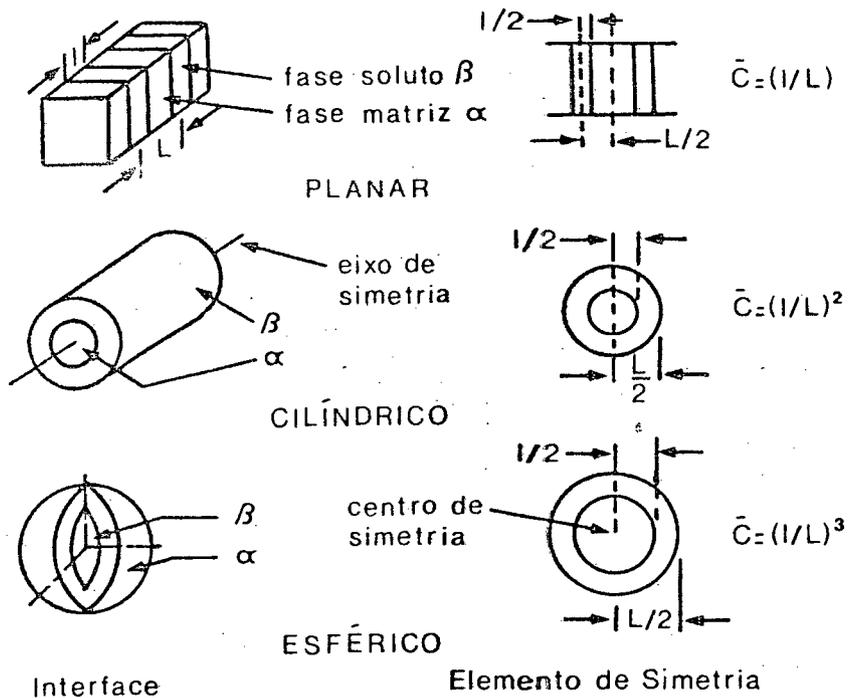


Figura 4.2 - Modelos geométricos propostos para a solução da equação da difusão em sinterizados [95,96,97].

concêntricas, desenvolvido inicialmente por Raichenko (1961) [95] e por Fisher & Rudman (1961) [95,100], posteriormente generalizado por Heckel e seus colaboradores, a partir de 1964 [56,95-97,102]. Este consiste num empacotamento de esferas concêntricas, em que as partículas do componente liga estão envoltas pelas partículas do componente matriz, ou vice-versa, conforme representado esquematicamente na Figura 4.3.

Os efeitos da variação do tamanho de partícula e do grau de mistura foram objeto de estudo analítico por Masteller e colaboradores (1975) [103].

Em geral, a formulação dos modelos matemáticos envolve a solução simultânea das equações da segunda lei de Fick (uma equação para cada fase) e do balanço de fluxo (uma equação para cada interface), para a condição inicial, condições de contorno e geometria apropriada.

Considerando-se ligas binárias e interdependência do coeficiente de difusão com a concentração, tem-se que, para o modelo planar, a equação da segunda lei de Fick é dada por

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{planar})$$

onde D é o coeficiente de difusão, C a concentração de soluto, x a distância e t o tempo. As equações equivalentes para os modelos esférico e cilíndrico são, respectivamente,

$$\partial C / \partial t = D \left[\partial^2 C / \partial r^2 + (2/r) \partial C / \partial r \right] \quad (\text{esférico})$$

e

$$\partial C / \partial t = D \left[\partial^2 C / \partial r^2 + (1/r) \partial C / \partial r \right] \quad (\text{cilíndrico})$$

sendo r a distância radial do centro da esfera ou cilindro.

A equação do balanço de fluxo, que é aplicável a quaisquer das geometrias, é

$$(C_{ji} - C_{ij}) d(\xi_{ij}/2) / dt = D_i \left[\partial C_i / \partial r \right]_{\xi_{ij}/2} - D_j \left[\partial C_j / \partial r \right]_{\xi_{ij}/2}$$

onde a diferença de concentração de soluto representa a descontinuidade de concentração na interface, a velocidade na interface é $d(\xi_{ij}/2) / dt$, e os dois termos do lado direito da equação são os fluxos de interdifusão na i -ésima e j -ésima fases na interface. Esta equação é válida desde que

$$\bar{V}_i = \bar{V}_j = \text{constante}$$

para ambos componentes da liga (onde \bar{V}_i e \bar{V}_j são os volumes molares parciais nas i -ésima e j -ésima fases) [95].

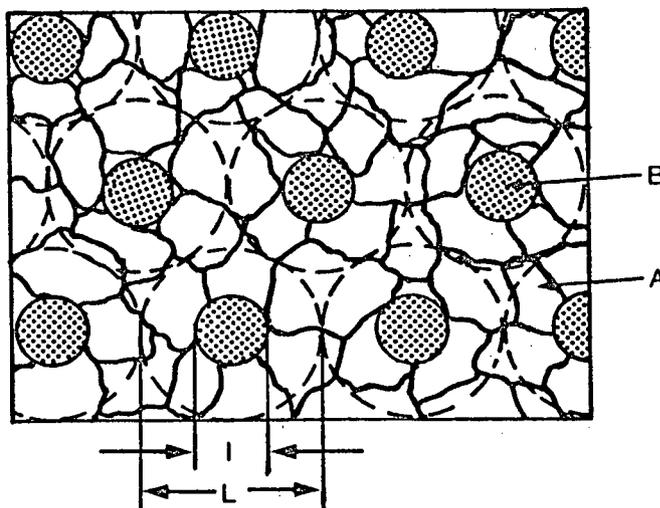


Figura 4.3 - Idealização do modelo das esferas concêntricas. A - fase matriz, B - fase soluto.

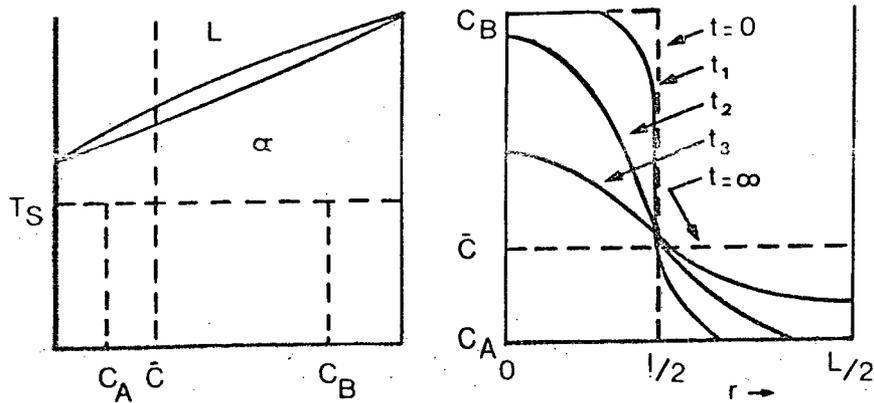


Figura 4.4 - Perfil de concentração em função do tempo de sinterização de liga monofásica de composição \bar{C} , obtida da mistura dos pós de composição C_A e C_B [95].

Para monitoramento do processo de homogeneização, Fisher e Rudman [100] definiram um fator de homogeneização, F , que é dado pela relação entre a massa que foi transportada entre as interfaces dos componentes da mistura em um determinado tempo, m_t , e a massa total a ser transportada para a completa homogeneização, m_∞ , que se dá para $t = \infty$ (Figura 4.4). Assim

$$F = m_t / m_\infty \quad (4.7)$$

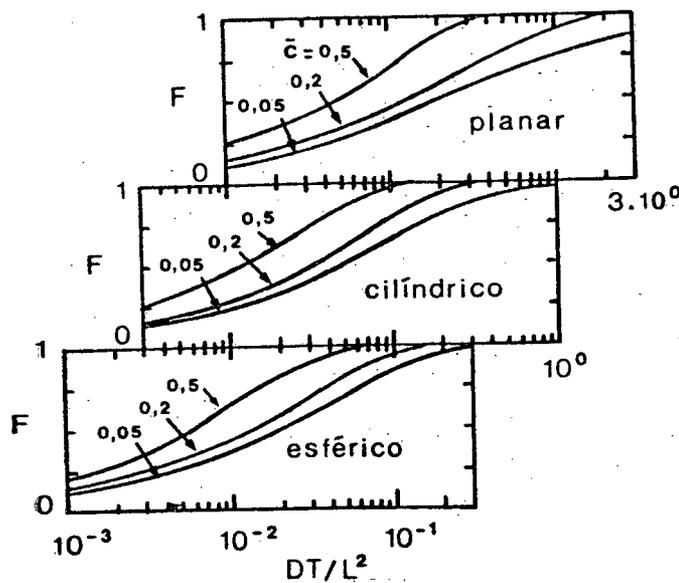


Figura 4.5 - Grau de homogeneização calculado para os modelos planar, cilíndrico e esférico, em função do parâmetro adimensionalizado Dt/L^2 , para várias composições médias [95].

Logo, o grau de homogeneização F é um parâmetro que cresce de 0 (início do processo) a 1 (fim do processo).

A Figura 4.5 apresenta o grau de homogeneização como função do parâmetro adimensionalizado Dt/L^2 (sendo L o comprimento de medida); para os três tipos de geometria considerados, segundo Heckel e Balasubramaniam, 1971 [95].

4.6

MEDIDA DO GRAU DE HOMOGENEIZAÇÃO EM COMPACTADOS

Existe uma grande variedade de técnicas que podem ser utilizadas na avaliação do grau de homogeneização de compactados de mistura de pós [96], tais como

- resistividade elétrica
- dilatométrica
- análise térmica diferencial
- microscopia
- técnicas de raios X para determinação de fases
- difração de raios X
- medidas do perfil de concentração por microsonda
- metalografia quantitativa.

Embora todas as técnicas citadas sejam capazes de fornecer informações sobre o processo de homogeneização, as três últimas se apresentam como mais aplicáveis, por fornecerem informações quantitativas sobre o grau de heterogeneidade em um compactado de pó. Considerando o exposto, serão analisadas neste trabalho apenas estas três técnicas.

4.6.1

Medidas de Microsonda

A microsonda de raios X de comprimento de onda dispersivo tem a propriedade de determinar a composição de uma área da microestrutura de poucos microns de diâmetro. Esta característica torna o equipamento uma ferramenta aplicável diretamente ao estudo quantitativo da homogeneização.

A Figura 4.6 apresenta um perfil de concentração típico

obtido por microsonda.

A determinação do grau de homogeneização a partir do perfil de concentração obtido por microsonda de raios X, está diretamente relacionada à quantidade de massa transportada no tempo.

Baseado no modelo geométrico das lamelas alternadas, Klein [31] propõe um método para a caracterização do grau de homogeneização de compactados de pós comerciais, a partir de perfis de concentração obtidos por microsonda.

Aplicando a equação (4.7) ao modelo das lamelas alternadas uniformemente distribuídas (Figura 4.7), têm-se

$$F = 1 - \frac{\int_0^{nL} |C(x,t) - \bar{C}| dx}{\int_0^{nL} |C(x,t=0) - \bar{C}| dx}$$

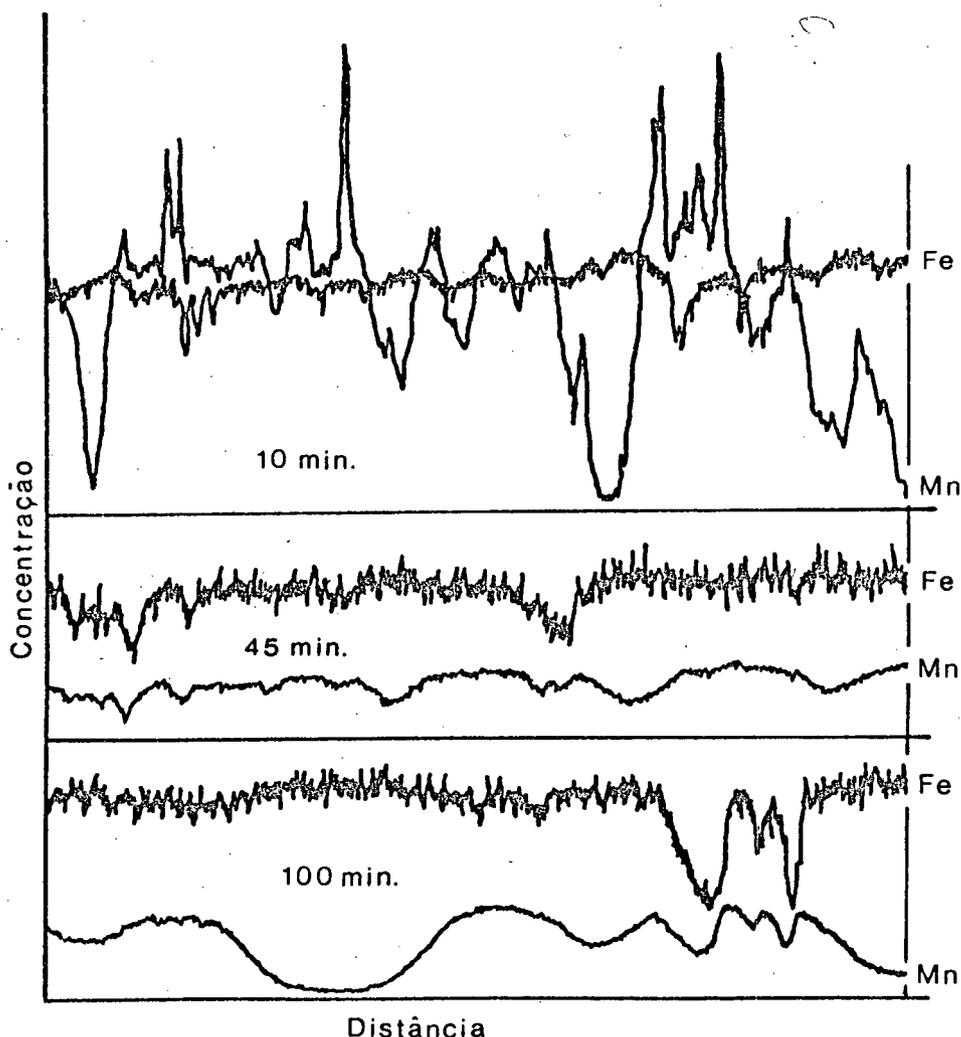


Figura 4.6 - Perfis de concentração obtidos em microsonda de compactados Fe-Mn ($\bar{C} = 0,05$), sinterizados durante 10, 45 e 100 minutos.

onde \bar{C} é a concentração média da liga e $C(x,t)$ e $C(x,t=0)$ são as áreas hachuradas na Figura 4.7.

Assumindo o perfil de concentração para lamelas alternadas de tamanho e distribuição aleatória, mais condizentes com o verificado em condições industriais, obtém-se perfis de concentração como o ilustrado na Figura 4.8.

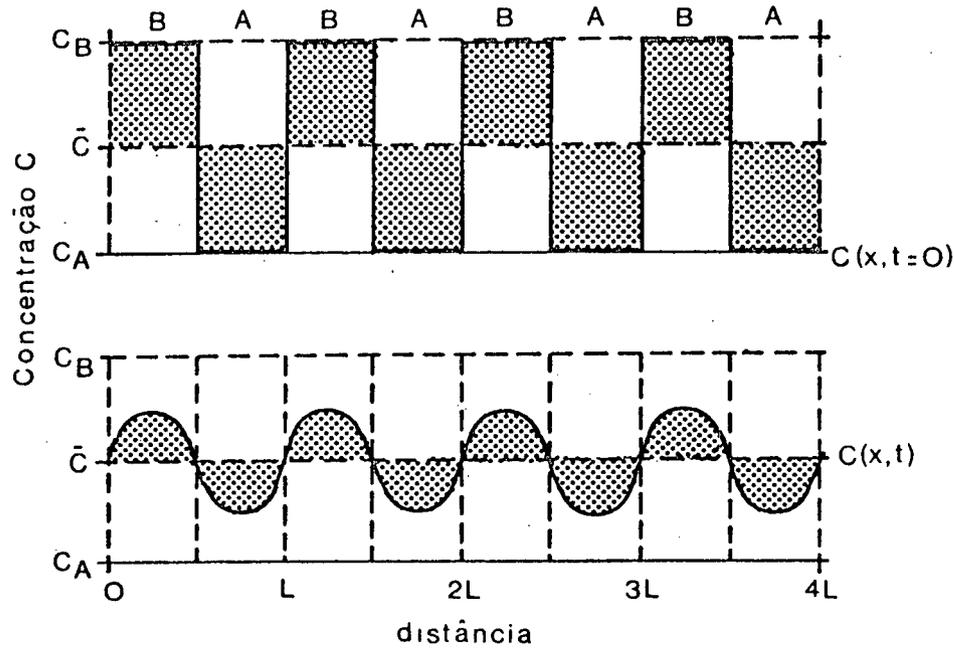


Figura 4.7 - Perfis de concentração para o modelo das lamelas alternadas uniformemente distribuídas [31].

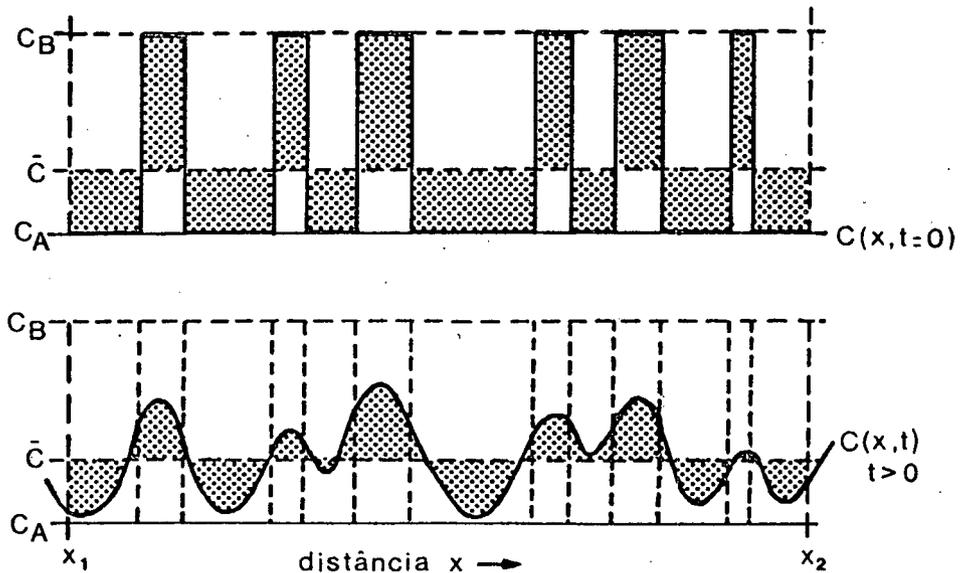


Figura 4.8 - Perfis de concentração para o modelo das lamelas alternadas de distribuição e tamanho não uniformes [31].

Conforme Klein, neste caso F pode ser expresso como

$$F = 1 - \frac{\int_{x_1}^{x_2} |C(x, t) - \bar{C}| dx}{\int_{x_1}^{x_2} |C(x, t=0) - \bar{C}| dx}$$

onde as integrais para o tempo inicial ($t=0$) e o tempo t , são as áreas hachuradas na Figura 4.8.

Para o cálculo de F , a partir dos perfis de concentração obtidos por microsonda de raios X, utiliza-se

$$S_t = \int_{x_1}^{x_2} |C(x, t) - \bar{C}| dx$$

$$S_o = \int_{x_1}^{x_2} |C(x, t=0) - \bar{C}| dx$$

$$F = 1 - \frac{S_t}{S_o}$$

onde S_o e S_t são as áreas acima e abaixo da linha de concentração, e S_o pode ser calculado como

$$\begin{aligned} S_o &= (x_2 - x_1) |(C_B - \bar{C})V_B + (\bar{C} - C_A)(1 - V_B)| \\ &= 2(x_2 - x_1)(\bar{C} - C_A)(1 - V_B) \end{aligned}$$

onde C_A e C_B são as concentrações de soluto nos componentes da mistura A e B, respectivamente, \bar{C} é a concentração média de soluto na liga e V_B é a fração volumétrica do componente B.

O perfil de concentração medido ao longo de uma determinada distância sobre a superfície da amostra, é tomado como representativo de todo o corpo. Todavia, podem ocorrer desvios devidos à não uniformidade de distribuição do componente de liga ao longo da amostra. Estes desvios são representados por diferenças entre as somas das áreas acima e abaixo da linha de concentração média, indicando que naquele local onde se está realizando a medida (que possui um volume devido à penetração e largura do feixe de raios

incidente), a concentração difere da concentração média da amostra. Considerando o princípio de conservação de massa, as áreas acima e abaixo da linha de concentração média devem ser iguais, desde que o volume medido seja representativo. Logo, o erro de medida pode ser avaliado como

$$\Delta F = \frac{S_t(C \geq \bar{C}) - S_t(C < \bar{C})}{S_o}$$

4.6.2

Difração de Raio X

Uma outra técnica utilizada no estudo da homogeneização é a da difratometria por raios X. O perfil obtido deste ensaio, é uma função da variação do parâmetro atômico com a concentração.

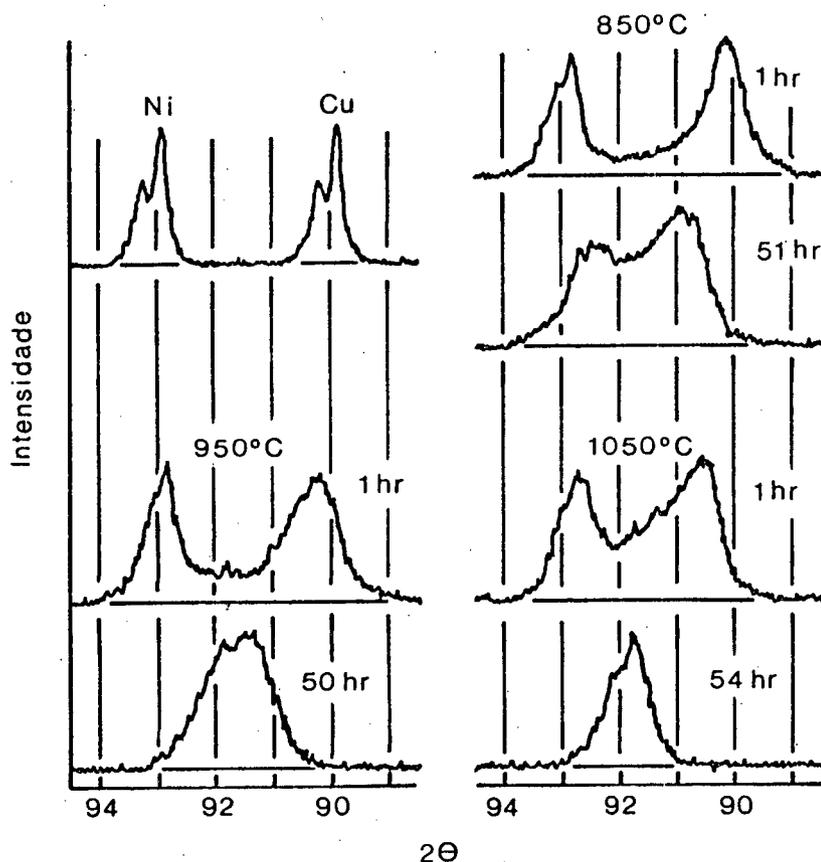


Figura 4.9 - Perfis Intensidade x Ângulo de difração obtidos por raios X, de compactados de Cu-Ni ($\bar{C} = 0,52$) para diferentes tempos e temperaturas de sinterização [96].

Uma mudança na concentração, ΔC , leva a uma alteração no parâmetro lático, Δa , a qual, por sua vez, causa uma variação nos ângulos de difração, $\Delta 2\theta$. Esta técnica é geralmente aplicável para aquelas situações onde o parâmetro atômico varia mais do que cerca de 0,03 Å.

A Figura 4.9 apresenta perfis característicos intensidade x ângulo de difração (2θ), obtidos por difratometria de raios X.

Rudman [96] demonstrou que os perfis intensidade x ângulo de difração podem ser corrigidos de forma a se transformarem em curvas do tipo frequência x composição. Paralelamente, Rudman relacionou as curvas frequência x composição, a partir da análise de dados experimentais, com perfis concentração x distância. Desde que $(dC/dx)^{-1}$ é proporcional à frequência de ocorrência da concentração em um dado gradiente, a integral normalizada da curva frequência x composição pode ser expressa como

$$\int_0^C N(C) dC / \int_0^1 N(C) dC$$

que, traçada como uma função da concentração, fornece o perfil concentração x distância. $N(C)$ é a frequência de ocorrência da concentração (C).

Fisher e Rudman [96] demonstraram que o grau de homogeneização, F (equação (4.7)), pode ser determinado a partir de perfis concentração x distância, conforme as relações

$$m_t = \int_0^C y=y' (y' - y) dC + \int_C^1 (y - y') dC$$

e

$$m_{\infty} = \bar{C}y' + (1 - y')(1 - \bar{C})$$

onde

$$y = \int_0^C N(C) dC / \int_0^1 N(C) dC$$

e a interface de Matano, $y = y'$, é definida por

$$\int_0^C y=y' (y' - y) dC = \int_C^1 (y - y') dC$$

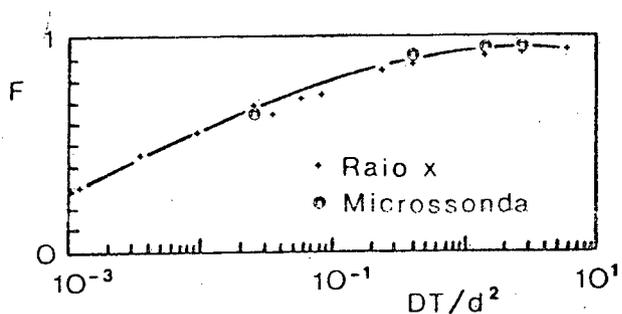


Figura 4.10 - Comparação entre valores experimentais obtidos por análise de microsonda e difratometria de raios X do grau de homogeneização F , como função de Dt/d^2 , para compactados Cu-Ni ($\bar{C} = 0,52$) [96].

A Figura 4.10 apresenta a correlação existente entre os valores do grau de homogeneização calculados a partir de perfis concentração x distância, obtidos de difratometria de raios X e análises de microsonda.

4.6.3

Metalografia Quantitativa

A aplicação da técnica da metalografia quantitativa para a determinação do grau de homogeneização, consiste na quantificação da fração volumétrica das fases presentes. A quantidade de fases é função da composição da liga, bem como da composição dos componentes da mistura.

Hilliard e Cahn [96] demonstraram que o melhor método de análise volumétrica é aquele baseado na contagem sistemática de pontos, por meio de uma grade colocada sobre uma seqüência de áreas selecionadas, aleatória ou sistematicamente, em uma seção metalográfica da amostra em estudo. A fração total dos pontos da grade que se superpoem a uma determinada fase, dão uma estimativa bastante precisa da fração volumétrica daquela fase.

Esta técnica tem grande aplicação em sistemas de ligas cuja sinterização se dá na presença de duas ou mais fases. A determinação da velocidade com que caminham as interfaces de fase, pela medição da fração volumétrica ao longo do tempo de sinterização, permite uma avaliação bastante precisa do desenvolvimento do processo de homogeneização [96].

A metalografia quantitativa tem aplicação limitada em sistemas isomorfos. Pode ser utilizada para este tipo de sistema desde que, quando no resfriamento, a heterogeneidade de composição leve à precipitação de mais de uma fase. Exemplos deste tipo de sistema são o Fe-Ni e o Fe-Mn que, em determinadas concentrações, precipitam fases martensíticas no resfriamento. O processo de homogeneização pode ser acompanhado até o final, se a concentração média da liga for superior ou igual à concentração mínima para a precipitação de fase martensítica. Caso contrário, só até o estágio onde as regiões enriquecidas de elemento de liga atinjam a concentração mínima necessária à precipitação de martensita.

Neste tipo de sistema, pode-se definir um grau de homogeneização particular, F^* , que permite uma análise quantitativa do processo, conforme [31,58,96]

$$F^* = \frac{A_A(0) - A_A(t)}{A_A(0)}$$

onde $A_A(0)$ é a área da seção metalográfica ocupada por partículas de ferrita, no tempo zero, calculada como

$$A_A(0) = A_{total} - (A_{poro} + A_{martensita})$$

e A_{total} é a área de ferrita remanescente após um tempo t de sinterização, ou seja, onde não houve precipitação da fase martensítica.

No tempo inicial ($t = 0$), $F^* = 0$, e quando a concentração mínima em qualquer região for superior à concentração necessária para a precipitação da fase martensítica, $F^* = 1$.

[] []

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL
E METODOLOGIA DE ANÁLISE

[] []

Considerando-se a importância da cinética do processo de homogeneização sobre a microestrutura resultante da sinterização, e, conseqüentemente, sobre as características mecânicas do produto sinterizado, torna-se importante avaliar a influência dos diversos fenômenos envolvidos durante o processo.

Foi verificado nos capítulos anteriores que, durante a homogeneização, ocorre concomitantemente uma série de fenômenos distintos e muitas vezes concorrentes. Para muitos destes fenômenos foram deduzidas formas matemáticas de interpretação, baseadas em modelos simplificados, que, como conseqüência, tem sua aplicabilidade restrita.

A influência de cada um dos fenômenos envolvidos é analisada sempre isoladamente. Como o compactado real normalmente é heterogêneo, seria interessante a quantificação de uma tendência de comportamento a partir de eventos singulares.

Desta forma, adotou-se uma metodologia indutiva para o estudo da homogeneização. Esta consistiu em:

- estabelecer um número finito e mensurável de parâmetros para estudo;

- escolher dois sistemas de liga para análise, baseado em

critérios científicos e tecnológicos:

- planejar cuidadosamente experimentos de laboratório visando sua confiabilidade e reprodutibilidade;
- gerar, através dos experimentos, dados sobre homogeneização;
- analisar os resultados no sentido de identificar sua causa;
- generalizar e legitimar os resultados obtidos, quando possível.

5.1

SELEÇÃO DOS SISTEMAS DE LIGA E DOS PARÂMETROS DE ESTUDO

A fim de que enunciados singulares pudessem ser obtidos dos experimentos foi necessário minimizar o número de variáveis envolvidas. Desta forma decidiu-se por estudar a cinética de homogeneização de compactados de misturas de pós que apresentassem mútua solubilidade até teores acima dos utilizados.

Os sistemas selecionados foram Fe-Ni e Fe-Mn.

O níquel é um elemento de liga de grande aplicabilidade na metalurgia do pó ferrosa, devido a suas características de melhoria das propriedades mecânicas e possibilidade de sinterização em atmosferas de baixo custo.

A Figura 5.1 apresenta o diagrama de equilíbrio binário Fe-Ni [109]. Como pode ser observado, o ferro e o níquel tem solubilidade total na fase γ ; além disso, o níquel tem livre solubilidade na fase α . O posicionamento exato das linhas de fase abaixo de $\approx 300^\circ\text{C}$ é de difícil determinação experimental, dada a tendência de formação de uma fase metaestável, dependente da composição da liga e do tratamento térmico. A partir de $\approx 10\%$ Ni até $\approx 28\%$ Ni, forma-se uma fase cúbica de corpo centrado do tipo martensítico, denominada α_2 . Para maiores teores de níquel é mantida a fase γ . Entre cerca de 50 a 80% Ni, há o aparecimento da solução sólida ordenada FeNi_3 .

Embora o manganês seja um elemento de grande utilização na metalurgia convencional, ele tem aplicação restrita na metalurgia do pó ferrosa devido a sua forte tendência à formação de óxidos bastante estáveis. A sua adição na forma de um portador de liga conveniente, tal como Fe-Mn, leva à redução da atividade qui-

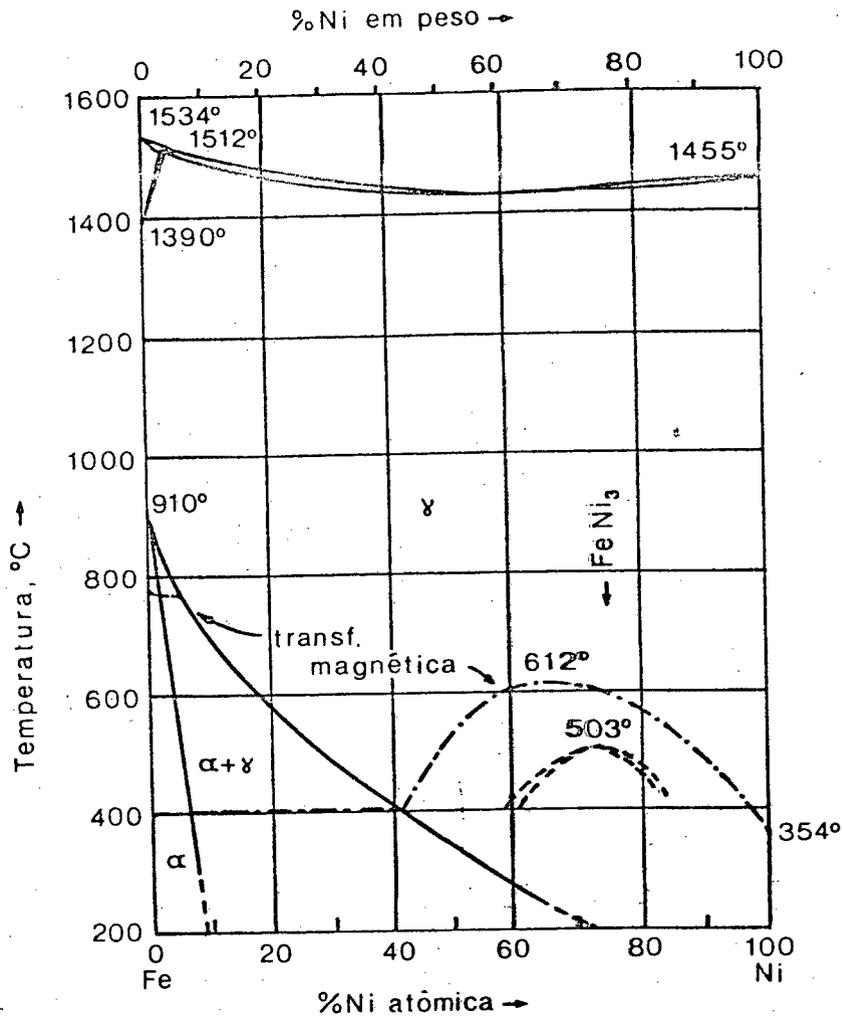


Figura 5.1 - Diagrama de equilíbrio binário Fe-Ni [109].

mica.

O diagrama de equilíbrio binário Fe-Mn [109] é mostrado na Figura 5.2. O ferro e o manganês tem solubilidade na fase γ em todas as composições, assim como o ferro tem livre solubilidade no Mn- α e Mn- β . Em condições normais de resfriamento, ligas com teores superiores a 3,2% de manganês podem dar origem a duas fases metaestáveis, formadas sem a presença de difusão: martensita α' , de estrutura cúbica de corpo centrado (tetragonal segundo [110]), e martensita ϵ , de estrutura hexagonal compacta. Para teores de até 10 a 12% Mn, há a transformação de γ para martensita α' . Para teores maiores existe a precipitação de martensita ϵ , até \approx 20% Mn. Para teores crescentes, apesar de α' e ϵ , tem-se, ainda, a manutenção da fase γ .

Os fenômenos físicos observados nos experimentos foram

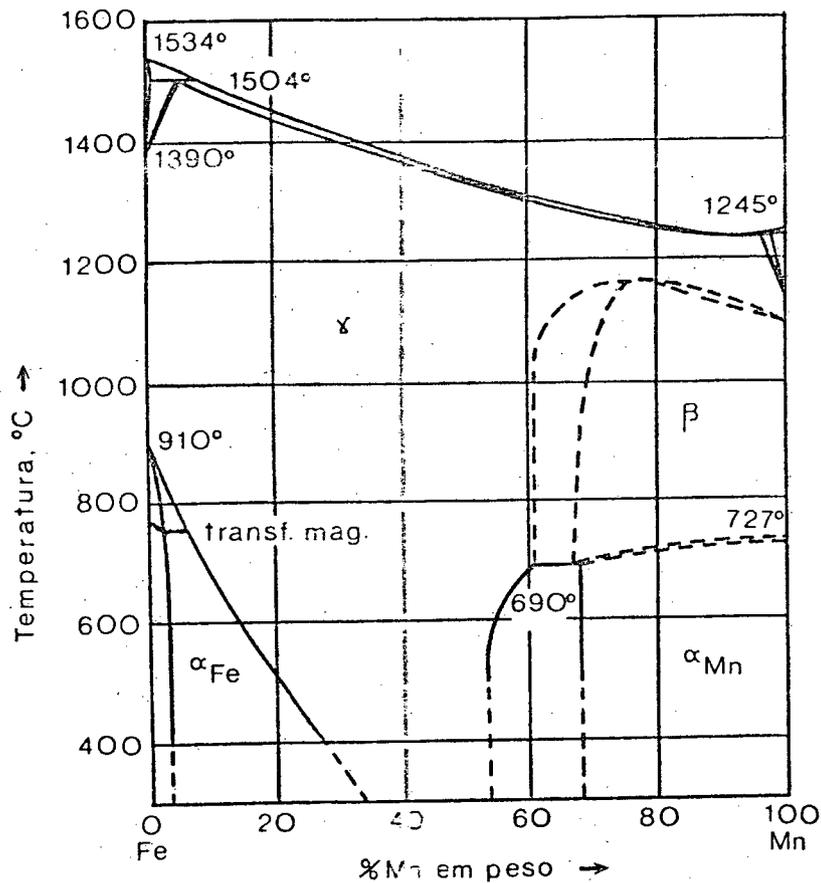


Figura 5.2 - Diagrama de equilíbrio binário Fe-Mn [109].

repetidos dentro de um plano de modificações sistemáticas das variáveis independentes, relativamente a determinada variável dependente, com o objetivo de descobrir de que forma variavam as condições antecedentes responsáveis pelo efeito.

As variáveis selecionadas para análise foram:

a) Sistema Fe-Ni

- composição química
- tempo
- temperatura
- tamanho de partícula
- velocidade de aquecimento.

b) Sistema Fe-Mn

- tempo

Estes são parâmetros de relevância tecnológica e que exercem forte influência sobre a cinética de homogeneização.

5.2.1

Sistema Fe-Ni

Os pós utilizados foram o pó de ferro ASC 100.29 e o pó de níquel carbonila, com composições químicas conforme indicadas na Tabela 5.1.

As misturas foram obtidas em um misturador em Y, a 30 rpm. Adicionou-se, como lubrificante, 0,8% em peso de estearato de zinco.

Em todos os experimentos procedeu-se à seguinte sequência de preparação das amostras:

- *Pre-compactação a 700 MPa;*
- *Pre-sinterização a 700°C por 30 minutos em atmosfera de hidrogênio, precedida da retirada do lubrificante em 550°C por 20 minutos;*
- *Recompactação a 800 MPa;*
- *Sinterização entre 1050° a 1250°C, durante tempos diversos, em atmosfera de hidrogênio.*

O uso da dupla compactação teve como objetivo reduzir a porosidade, bem como minimizar o tamanho dos poros remanescentes.

Tanto a pré-compactação como a recompactação foram realizadas em uma matriz cilíndrica de 12 mm de diâmetro, de duplo efeito, utilizando-se uma prensa manual.

As pré-sinterizações foram realizadas em forno tubular de resistência, com sistema de aquecimento Heraeus tipo ROK/F7/60,

Tabela 5.1

Composição química dos pós de ferro e níquel

ASC 100.29	Ni carbonila
Impureza máx. 0,05% Mn	99,95 % Ni

em um tubo de aço inoxidável ABNT 310. O controle da temperatura foi feito através de um termopar do tipo cromel-alumel, colocado junto às amostras.

As sinterizações, dependendo das condições especificadas, foram realizadas tanto no forno tubular usado na pré-sinterização, como em um dilatômetro diferencial Netzsch, em tubo de alumina.

As condições de sinterização foram variadas de forma a procurar quantificar o efeito das diversas variáveis que influem sobre a cinética de homogeneização.

Os experimentos foram divididos em grupos, onde, em cada um deles, variou-se um único parâmetro de sinterização, mantendo-se os demais constantes. Estes grupos de experimentos foram assim especificados:

- *Grupo I - Efeito da variação da composição química* - Neste grupo foram pré-sinterizadas e sinterizadas, separadamente, amostras contendo 1% Ni, 3% Ni, 5% Ni, 10% Ni e 20% Ni em peso. Mantiveram-se constantes a temperatura e o tempo de sinterização (1150°C e 60 minutos) e as velocidades de aquecimento e resfriamento (Figura 5.3). Nestas sinterizações foi utilizado o forno tubular.

- *Grupo II - Efeito do tempo de sinterização* - Para uma com-

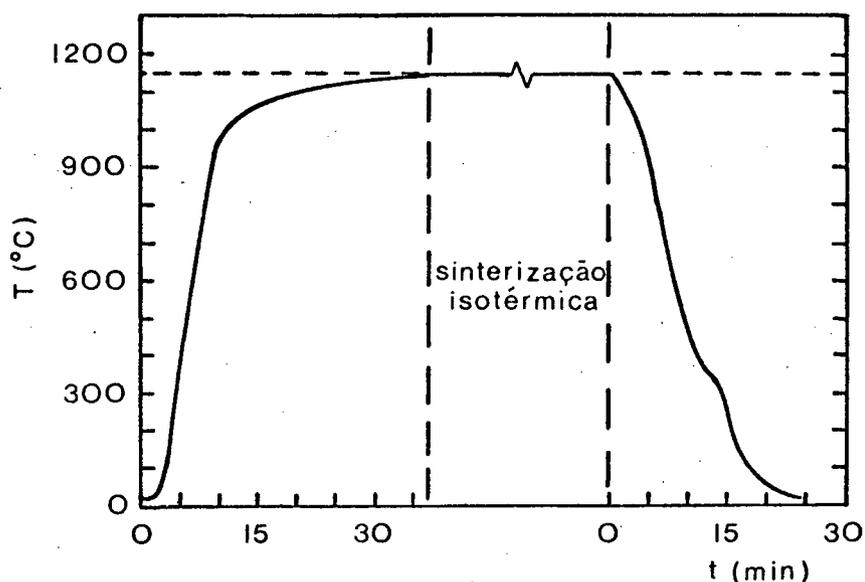


Figura 5.3 - Ciclo de sinterização para as ligas Fe-Ni quando do uso do forno tubular.

posição de 5% Ni. foram sinterizadas diversas amostras a 1150°C durante 10, 20, 40, 60, 180 e 360 minutos. As velocidades de aquecimento e resfriamento são as apresentadas na Figura 5.3. Nestas sinterizações também foi utilizado o forno tubular.

- *Grupo III - Efeito da variação da temperatura de sinterização* - Foram sinterizadas, por 60 minutos, amostras de Fe-5% Ni a 1050°, 1150° e 1250°C. Como as sinterizações foram realizadas no dilatômetro diferencial, utilizou-se, como taxas de aquecimento e resfriamento, 50°C/min.
- *Grupo IV - Efeito da variação do tamanho de partícula* - Como o pó de níquel utilizado apresentasse tamanho inferior a 38 µm, tornou-se possível separar apenas o pó de ferro em diversas faixas de granulometria. Esta separação foi por peneiramento em um vibrador automático. As faixas de tamanho de partícula utilizadas foram

$$\emptyset < 38 \mu\text{m}$$

$$38 \mu\text{m} < \emptyset < 53 \mu\text{m}$$

$$53 \mu\text{m} < \emptyset < 75 \mu\text{m}$$

$$75 \mu\text{m} < \emptyset < 125 \mu\text{m}$$

As misturas, bem como a preparação das amostras, foram realizadas nas mesmas condições descritas anteriormente. A temperatura e o tempo de sinterização foram mantidos constantes (1150°C e 60 minutos), bem como as velocidades de aquecimento e resfriamento (Figura 5.3) e a composição da liga (5% Ni). Nestas sinterizações utilizou-se igualmente o forno tubular.

- *Grupo V - Efeito da variação na velocidade de aquecimento* - Este grupo de experimentos foi realizado no dilatômetro diferencial a fim de obter-se um controle bastante preciso e uniforme das taxas de aquecimento e resfriamento. As velocidades de aquecimento utilizadas foram de 10°C/min, 20°C/min e 50°C/min, conforme é mostrado na Figura 5.4. Por imposição do equipamento usado nos ensaios, a taxa de aquecimento foi sempre de 10°C/min até que a amostra alcançasse

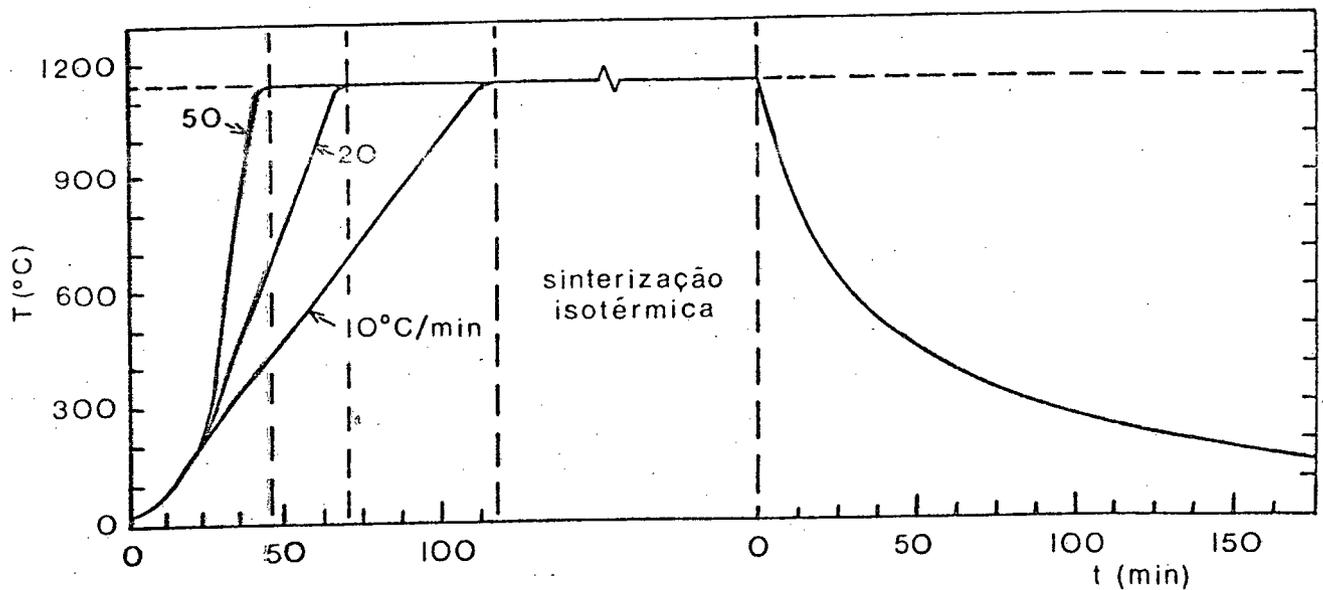


Figura 5.4 - Ciclo de sinterização para as ligas Fe-Ni quando do uso do dilatômetro.

uma temperatura de 200°C, quando então era alterada para o valor desejado. Neste grupo também foram sinterizadas amostras contendo 5% Ni, a 1150°C por 60 minutos.

5.2.2

Sistema Fe-Mn

Foi escolhido um teor de 5% Mn em peso para ser adicionado ao ferro. Os pós utilizados na preparação da mistura foram o pó de ferro ASC 100.29 e o pó do portador de liga binário Fe-Mn de alto teor (cuja composição química encontra-se especificada na Tabela 5.2), obtido da moagem mecânica de pedaços de ferroliga até partículas de tamanho inferior a 44 μm .

A mistura foi realizada a 50 rpm durante 30 minutos em um misturador em Y.

Na compactação, realizada em matriz de aço de duplo efeito, lubrificada com estearato de zinco, foi usada uma pressão de 550 MPa.

As sinterizações foram realizadas em atmosfera de alto vácuo (condições superiores a 10^{-3} mbar) na temperatura de 1160°C, nos tempos de 10, 20, 45, 100, 280 e 810 minutos. Foi usado um

forno tubular de resistência (sistema de aquecimento Heraeus tipo ROK/F7/60) com um tubo de alumina. O controle da temperatura foi feito através de um termopar Pt-PtRh, colocado junto às amostras. O ciclo térmico durante a sinterização é mostrado na Figura 5.5.

Tabela 5.2

Composição química do portador de liga Fe-Mn

% em peso	
Mn	78,75
C	1,83
Si	0,55
P	0,27
S	0,013
Fe	bal.

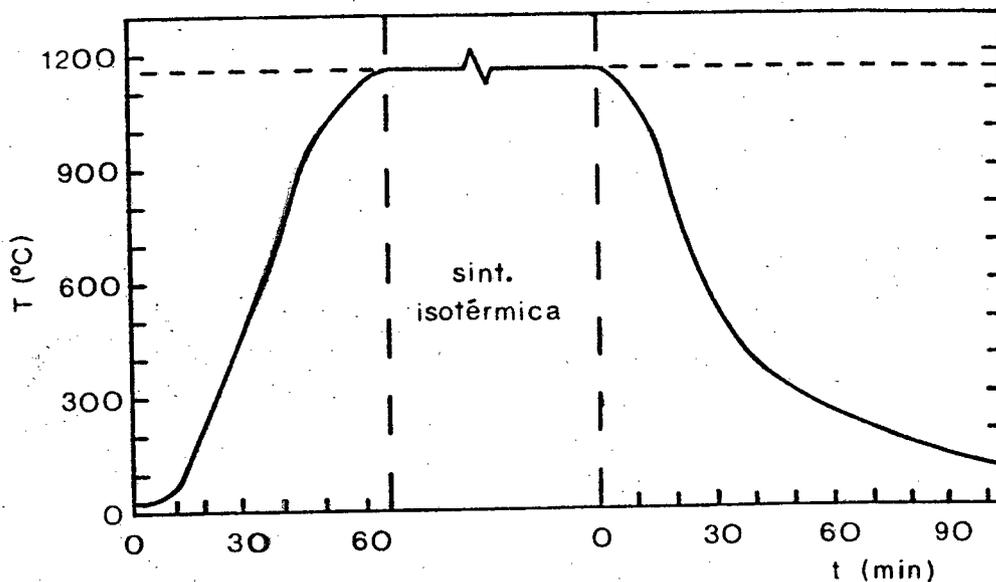


Figura 5.5 - Ciclo de sinterização para a liga Fe-Mn (forno tubular).

Após a sinterização as amostras foram submetidas às seguintes análises:

- *Densidade*, através do princípio de Arquimedes;
- *Microscopia ótica*, onde foi utilizado um microscópio Carl Zeiss-Jena Neophot 30;
- *Medidas de microsonda para determinação do perfil de concentração*, usando a microsonda Cambridge Microscan 5 acoplada a um registrador RDK.

As sinterizações das ligas Fe-Ni realizadas no dilatômetro diferencial foram acompanhadas do registro da variação dimensional do compactado em função da temperatura no aquecimento e na fase isotérmica de sinterização. Adicionalmente, procedeu-se as mesmas medidas com a liga Fe-Mn.

Para as análises por microscopia, as amostras foram preparadas conforme o procedimento tradicional (clixamento e polimento), realizando-se o ataque químico quando da microscopia ótica.

A microsonda eletrônica forneceu perfis de intensidade \times distância. Estes dados precisaram então ser convertidos em valores de concentração.

5.3.1

Problemas Básicos da Análise Quantitativa por Microsonda Eletrônica

O teor em liga de cada elemento que compõe um microvolume da amostra analisada pode ser expresso como |111-114|:

concentração do elemento A = *função* (propriedades relevantes aos processos de interação elétrons-matéria de todos os elementos sob o feixe eletrônico, intensidades medidas de raios X característicos, condições operatórias, propriedades da aparelhagem)

Não existe qualquer relação funcional, expressa de forma explícita, que permita calcular a concentração dos componentes de

uma dada amostra. Tampouco existe uma teoria quantitativa que explique os fenômenos físicos que ocorrem na interação do feixe de elétrons com a amostra na microsonda.

Castaing propôs um método para calcular concentrações de um elemento a partir das intensidades medidas, onde os efeitos das mudanças de parâmetros que afetam a análise são calculados a partir de leis físicas semi-empíricas simples.

A concentração de um elemento A em uma amostra pode ser expressa, em uma primeira aproximação, como:

$$C_A = \frac{I_A^g}{I_{Ap}^g}$$

onde I_A^g é a intensidade característica relativa do elemento A gerada na amostra e I_{Ap}^g é a intensidade característica relativa do elemento A gerada no padrão.

Das intensidades medidas na microsonda (I_A e I_{Ap}) deve ser subtraída a emissão secundária de raios X (reemissão da radiação absorvida), já que esta é excitada pela radiação contínua ou por outras raios características de maior energia (correção de fluorescência, F).

Por outro lado, as intensidades emitidas pela radiação primária são afetadas pelas perdas por absorção, e assim devem ser aumentadas adequadamente (correção de absorção, A).

Quando a amostra contém elementos de número atômico Z muito diferentes, verifica-se uma sensível mudança no espectro dos elétrons retroespalhados, significando uma alteração no volume de interação dos elétrons (volume limite de produção de λ primário). Logo, é necessário considerar o efeito dos fatores de retroespalhamento e retardação (correção de número atômico, Z).

Finalmente, as intensidades medidas devem ainda ser corrigidas quanto ao ruído de fundo.

A Figura 5.6 resume a seqüência de correções F, A, Z necessárias à quantificação da composição química elementar.

A seqüência contrária ZAF é o método comum utilizado para estabelecer curvas teóricas de calibração. Ambos os métodos (ZAF E FAZ) pressupõem que:

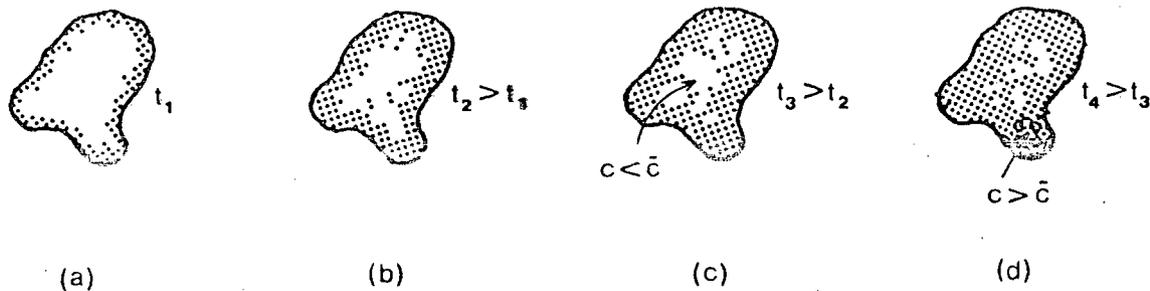


Figura 5.7 - Representação esquemática da evolução da homogeneização ao longo do tempo de sinterização. As áreas hachuradas representam a presença de soluto.

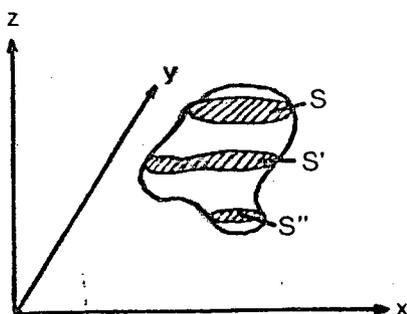


Figura 5.8 - Ilustração da projeção de um sólido sobre uma superfície.

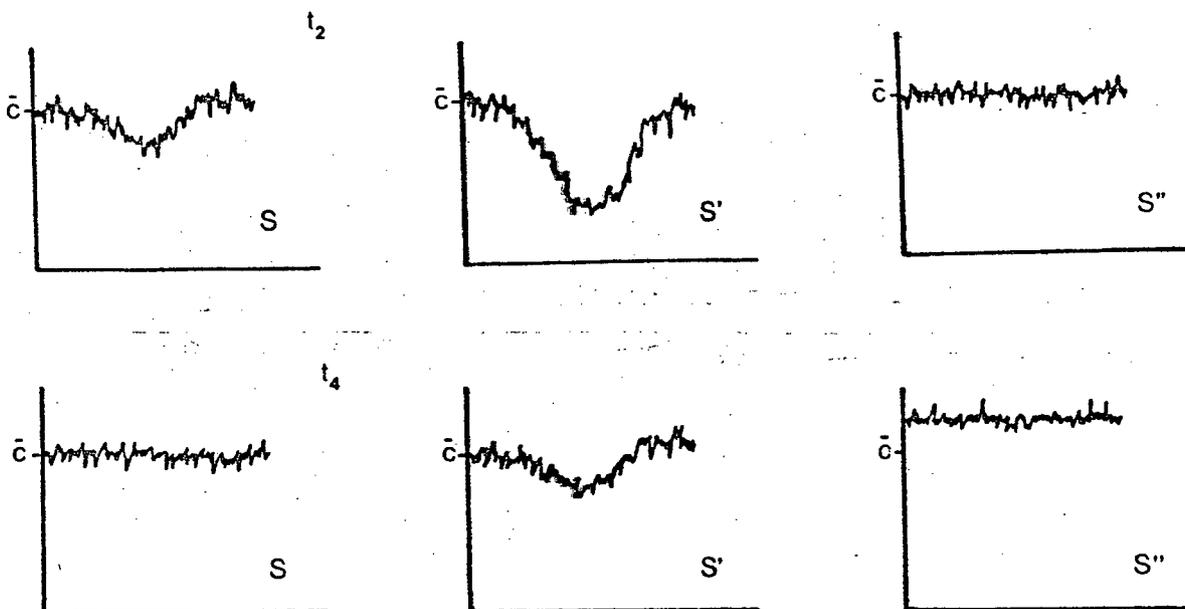


Figura 5.9 - Esquema mostrando a variação da concentração ao longo do tempo de sinterização, em função do plano de projeção.

da partícula, em um mesmo instante de tempo existem regiões onde a concentração de soluto é bastante inferior à concentração média, e em outras regiões ela é superior.

Considere-se a mesma partícula analisada na Figura 5.7 e sejam S, S' e S'' três planos quaisquer de projeção da mesma (três seções metalográficas, p.ex.), conforme esquematizado na Figura 5.8. Dependendo do plano de projeção, a medida da concentração de soluto pode variar significativamente e, conseqüentemente, a determinação do grau de homogeneização associado. A Figura 5.9 ilustra este fato para dois instantes de tempo (referenciados a Figura 5.7).

A medida da concentração pelos métodos atualmente existentes leva a obtenção de valores superiores aos reais. Esta diferença é estimada ser da ordem de 5% [115].

Considerando que

- (i) os métodos de correção existentes para a determinação da concentração através da análise em linha por varredura mecânica em microsonda eletrônica necessitam de uma série de parâmetros (coeficiente de atenuação, rendimento fluorescência, coeficiente de absorção mássico, etc.) que, na maioria dos casos, não se encontram disponíveis ou não se apresentam suficientemente precisos;
- (iii) a análise de microsonda é efetuada sobre uma seção metalográfica de uma amostra e, devido à maior probabilidade de que, nesta seção, a maioria das partículas não tenham sido seccionadas exatamente no seu centro, as medidas levam a valores de concentração média superiores aos realmente existentes;
- (iv) o comprimento de medida (linha de varredura) utilizado no ensaio seja representativo da amostra;

propõe-se que o fator de homogeneização possa ser calculado sobre uma linha de concentração média definida, a partir dos valores medidos de intensidade, como

$$\bar{c} = \frac{L}{\sum_{x=0}^L c(x, L) / L}$$

sendo L o comprimento de medida.

Esta proposição pressupõe que a concentração média medi-

da deva ser igual à concentração média real e, assim, os fatores anteriormente mencionados são levados em consideração de uma forma global.

5.3.3

Perfis de Concentração e Grau de Homogeneização Desenvolvimento de Sistema Especialista

Para a obtenção dos perfis de concentração x distância a partir dos dados fornecidos quando da análise em linha por varredura mecânica em microsonda eletrônica de raios-X de comprimento de onda dispersivo, foi desenvolvido um sistema especialista denominado PERFIL.

Neste sistema a aquisição dos dados pode ser feita automaticamente quando da existência de uma interface analógica/digital entre aparelho de medida e microcomputador, ou pela digitação de valores colhidos diretamente do gráfico padrão de saída do aparelho, sem necessidade de quaisquer correções ou conversões (Figura 5.10).

Quando desejado, pode-se calcular o grau de homogeneização da composição química obtido no ensaio (Figuras 5.11 e 5.12), conforme método de análise proposto anteriormente.

A arquitetura do programa é composta por quatro módulos: o banco de conhecimentos, o dispositivo de inferência, a base de dados e o dispositivo de diálogo.

O banco de conhecimentos armazena as regras e metodologias a serem seguidas pelo sistema na resolução dos problemas específicos: correção e conversão dos dados e cálculo do fator de homogeneização.

A correção de dados (Figura 5.13) consiste na sua ajustagem em função dos valores correntes de ruído de fundo (Figura 5.14), escalas utilizadas na ampliação (Figuras 5.15) e outros aspectos relativos ao aparato de medida e sua regulagem (Figura 5.16), ou mesmo correção de valores digitados incorretamente quando da entrada de dados via teclado (Figura 5.17).

A conversão de dados refere-se à transformação dos valores de intensidade em concentração, e ao cálculo do fator de homogeneização (Figuras 5.11 e 5.12).

Este módulo permite ainda a gravação ou leitura de arquivos de bancos de dados em qualquer etapa, a visualização em forma de um gráfico concentração (ou intensidade) x distância do banco de dados ativo, e o acesso ao diretório de qualquer drive/subdiretório (Figuras 5.18 e 5.19).

O dispositivo de inferência controla o processo de invocação das regras quando da solução dos problemas.

A base de dados contém os bancos de dados de intensidade x distância, concentração x distância e fator de homogeneização associado.

O dispositivo de diálogo é dedicado à interface com o usuário. Foi desenvolvido de forma a apresentar-se claro e conciso, se autoexplicando através de sentenças compreensíveis (p.ex., Figura 5.15), menus, lembretes (Figura 5.12) e telas de ajuda (Figuras 5.13 e 5.20). A aquisição de conhecimentos é realizada por procedimentos interativos estruturados em páginas. O acesso às páginas é feito através de menus que se sobrepõem parcialmente, em sentido descendente (tendência natural do olhar), possibilitando assim o roteamento automático para a página de informação desejada. O recurso de sobreposição auxilia o usuário a situar-se no nível em que se encontra. O acesso às páginas é feito pelas teclas de função, reservando-se F1 para Ajuda. As sucessivas telas de Ajuda são roladas no vídeo através das teclas apropriadas PgUp e PgDn (p. ex., Figura 5.20).

Os bancos de dados, armazenados em ASCII, são estruturados em forma a ser compatível com os diversos bons programas gráficos disponíveis no mercado.

A linguagem de programação utilizada no desenvolvimento do sistema foi a Turbo Basic, da Borland.

Foram utilizados como padrão uma microssonda Cambridge Microscan 5 acoplada a um registrador RDK, e um microcomputador Itautec IS 30 plus com monitor de alta resolução tipo EGA.

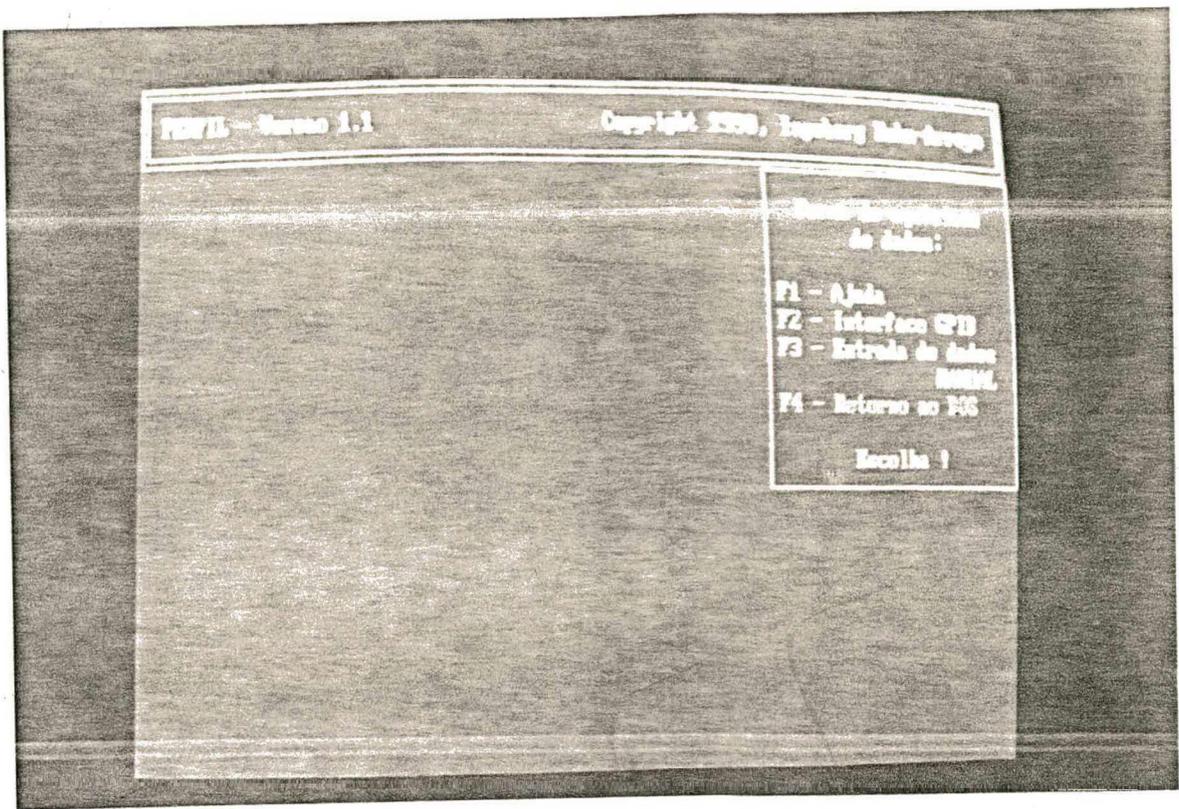


Figura 5.10 - Menu Principal.

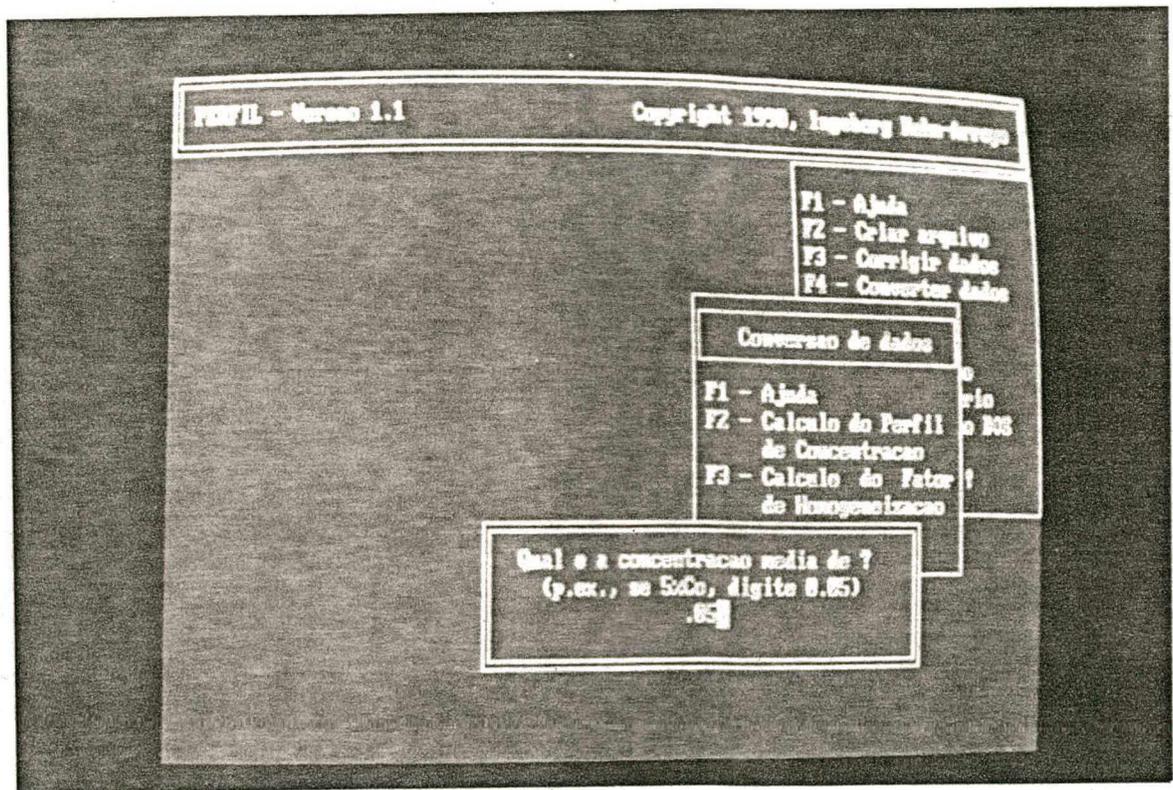


Figura 5.11 - Menu de Conversão de Dados, onde foi solicitada a opção do Cálculo do Fator de Homogeneização. Note-se que a concentração média da liga é solicitada.

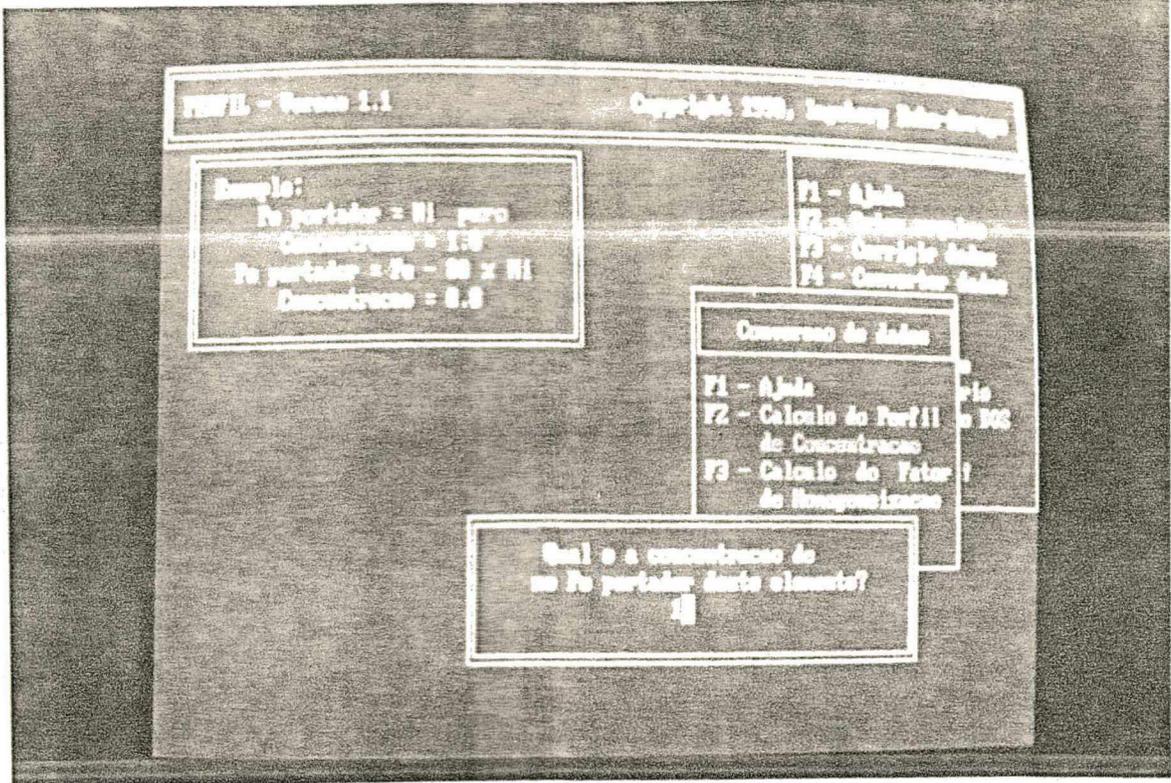


Figura 5.12 - Menu de Conversão de Dados, onde foi solicitada a opção do Cálculo do Fator de Homogeneização. O canto esquerdo superior do vídeo contém informações complementares.

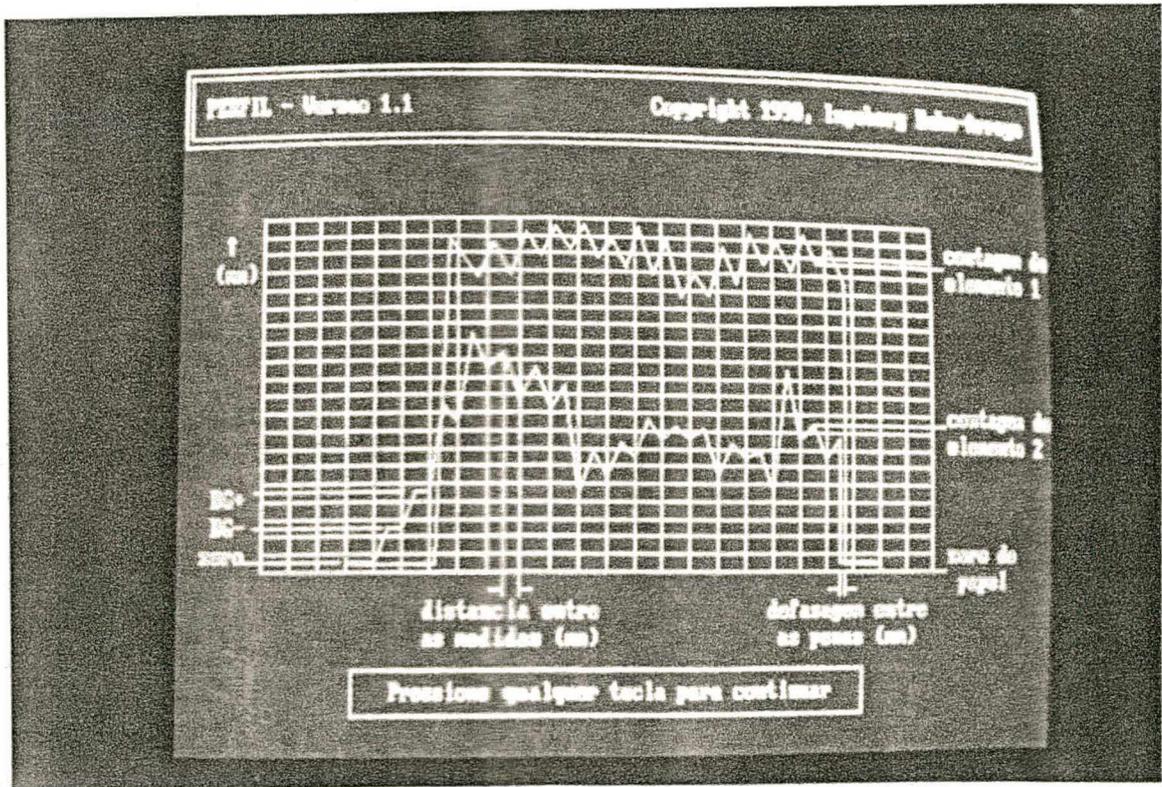


Figura 5.13 - Tela de Ajuda indicando, de forma gráfica, os dados solicitados ao usuário.

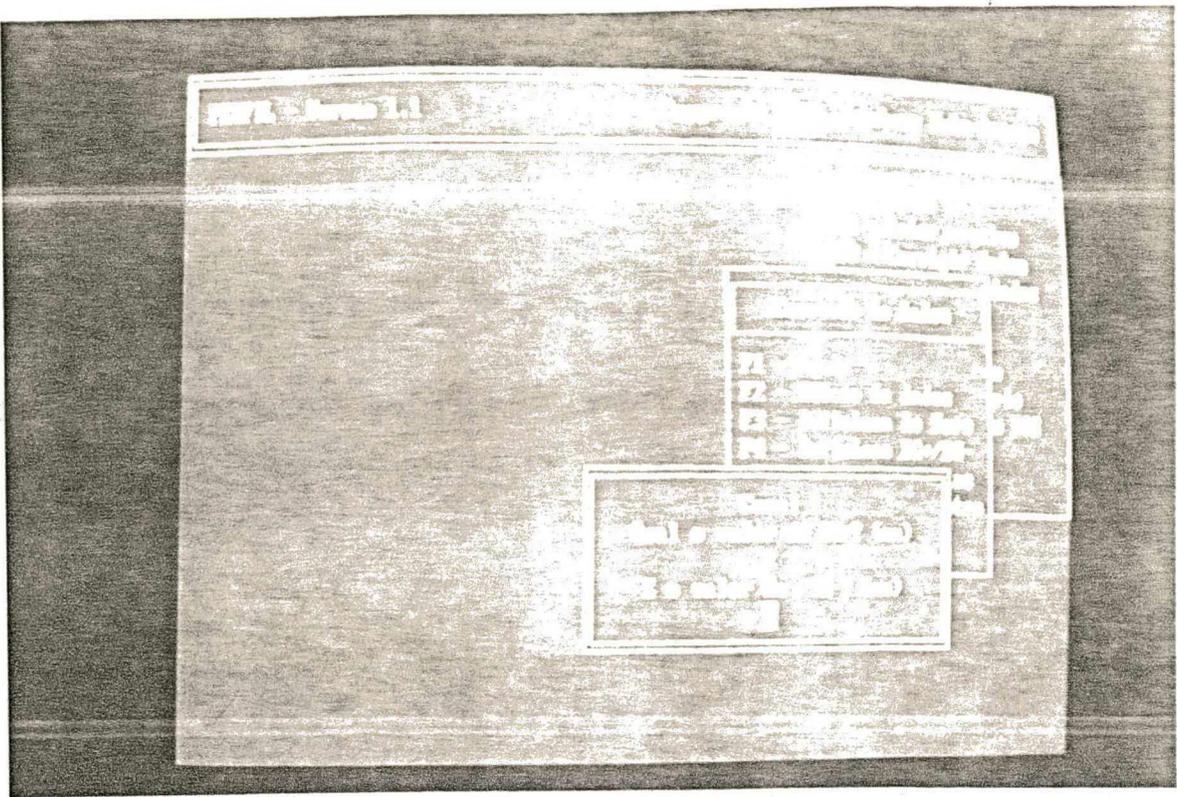


Figura 5.14 - Menu de Correção de Dados, onde foi solicitada a opção de Definição dos valores de ruído de fundo (background).

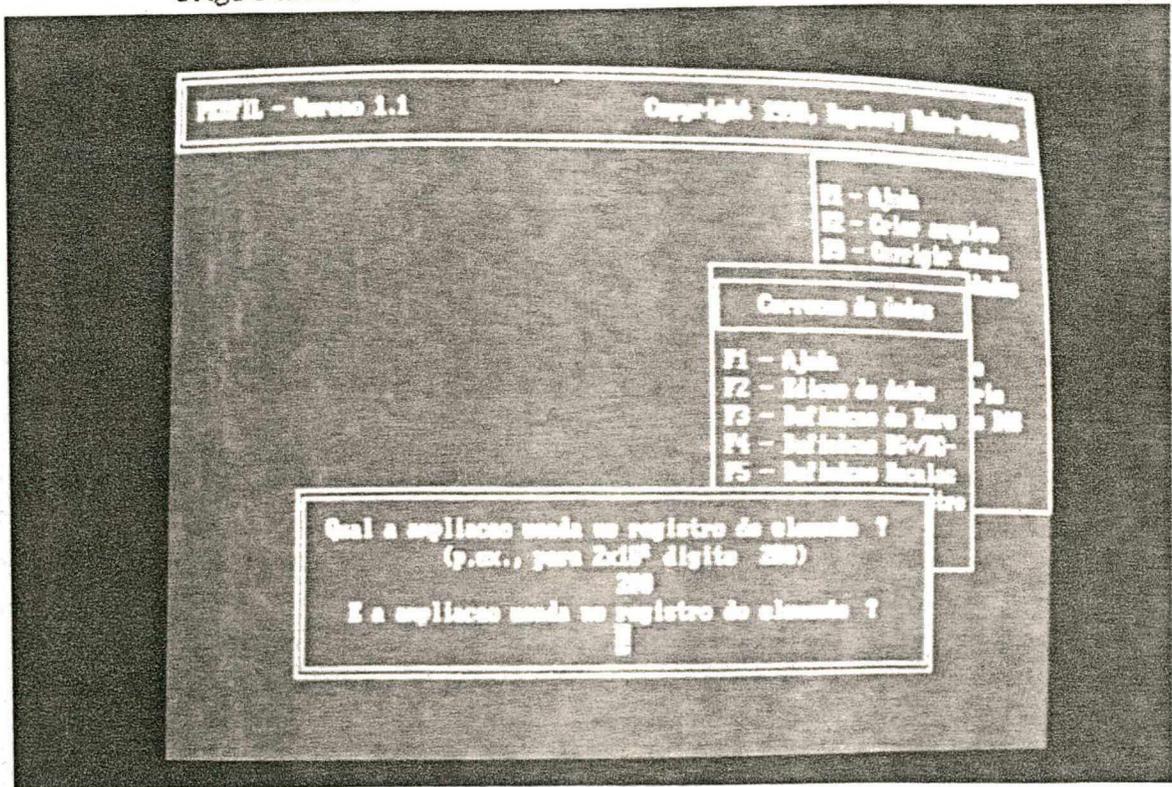


Figura 5.15 - Menu de Correção de Dados, onde a opção Definição de Escalas solicita o valor das ampliações usadas no registro.

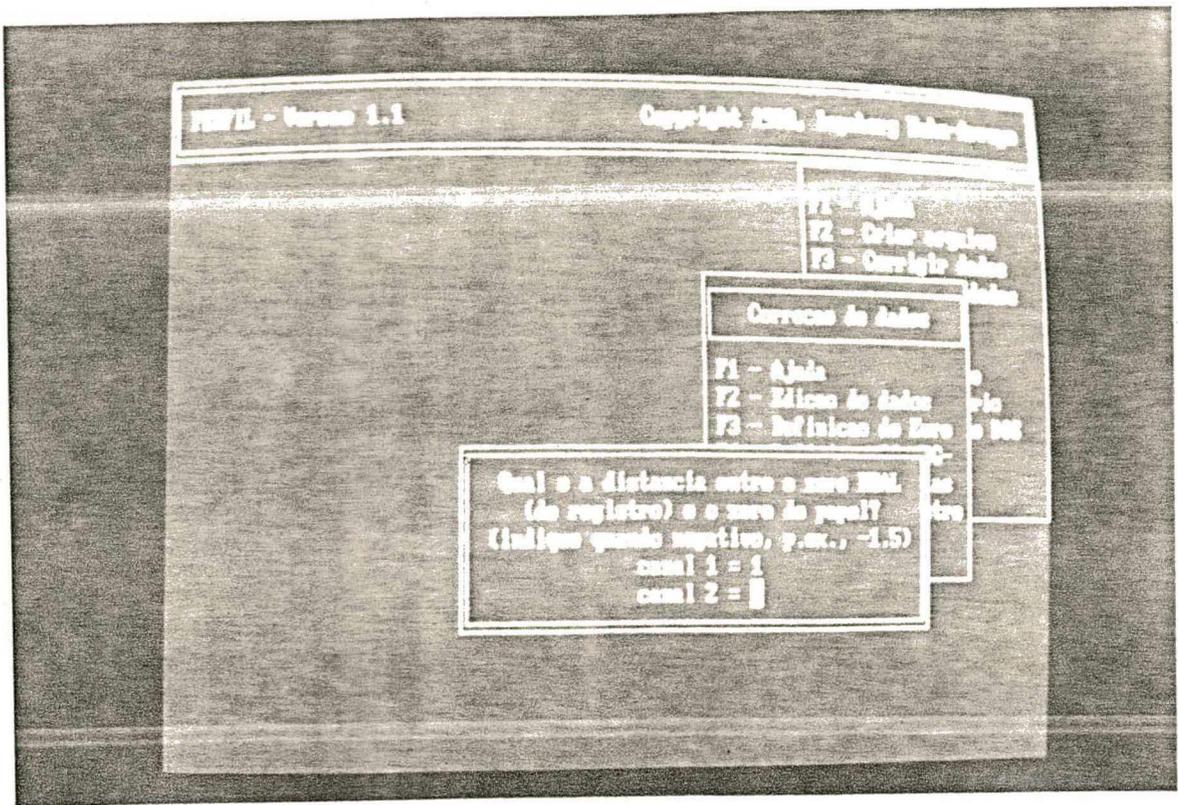


Figura 5.16 - Menu de Correção de Dados, onde a opção Definição do Zero solicita a relação entre o ponto de referência das medidas e o do registro.

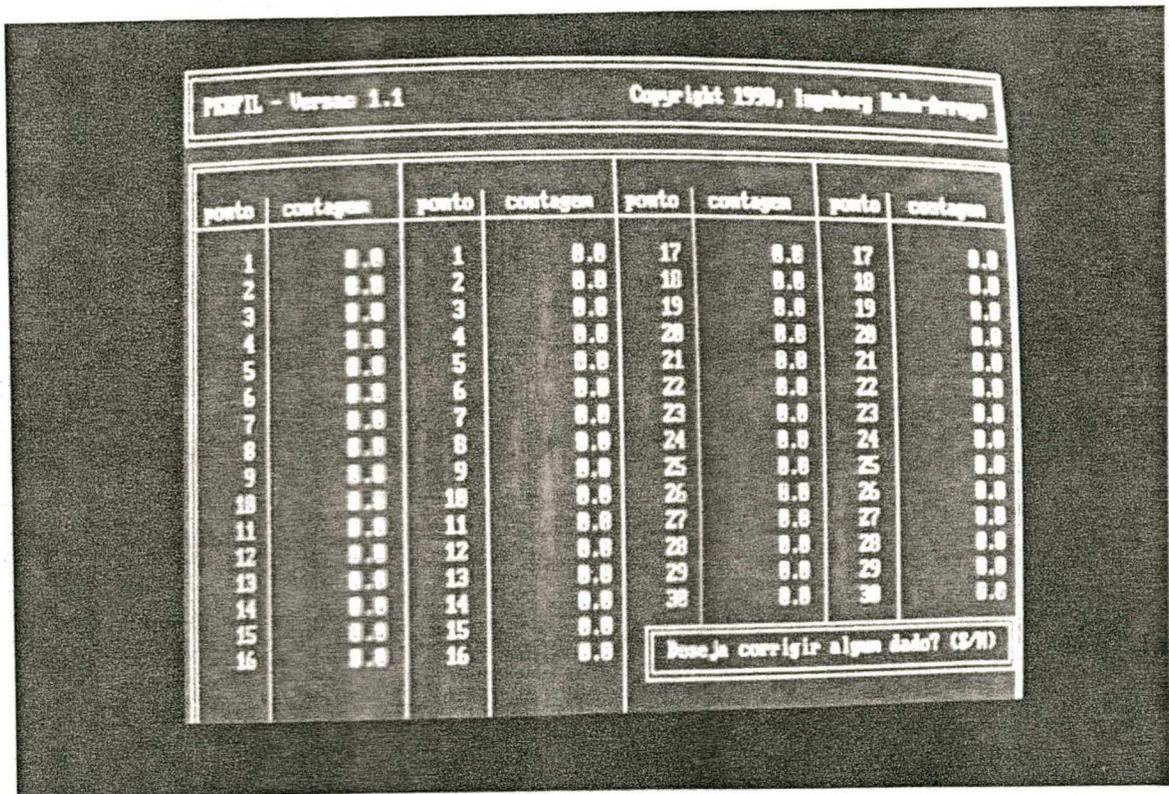


Figura 5.17 - Módulo para a correção de dados digitados incorretamente quando do uso de aquisição via teclado.

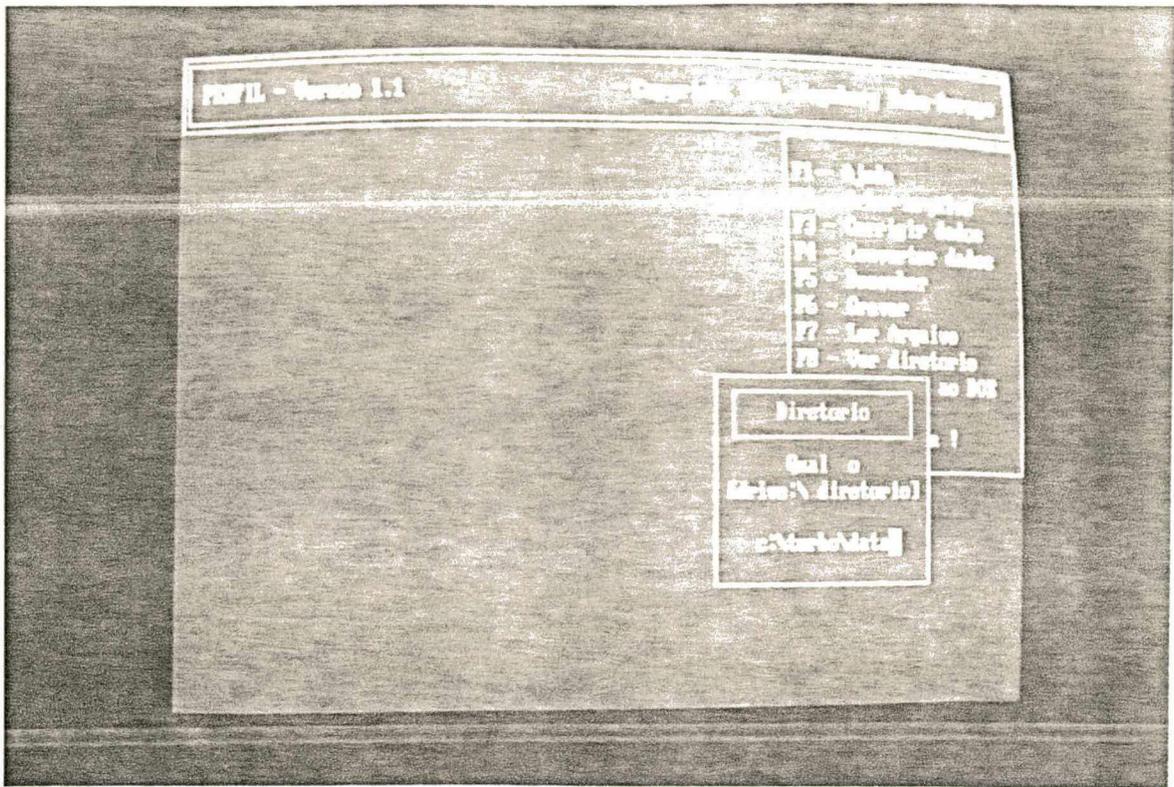


Figura 5.18 - Módulo de acesso ao diretório de qualquer drive do sistema em uso.

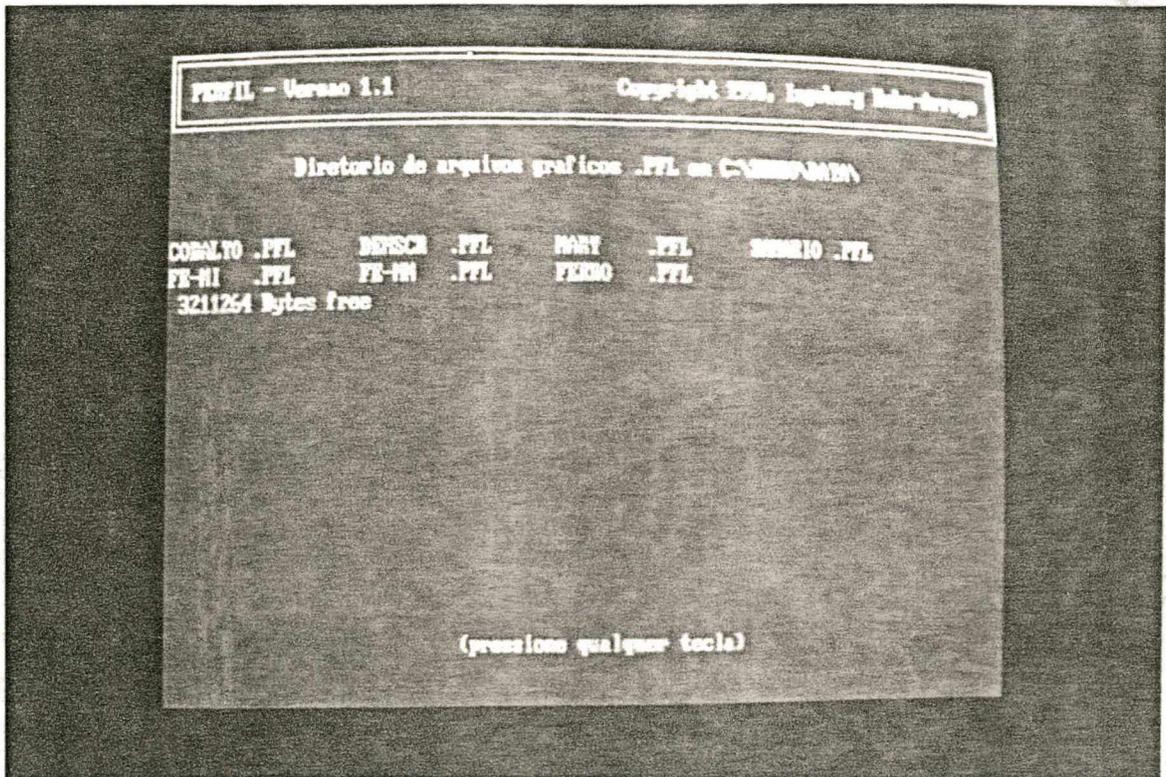


Figura 5.19 - Tela de arquivos contidos em drive/subdiretório solicitado.

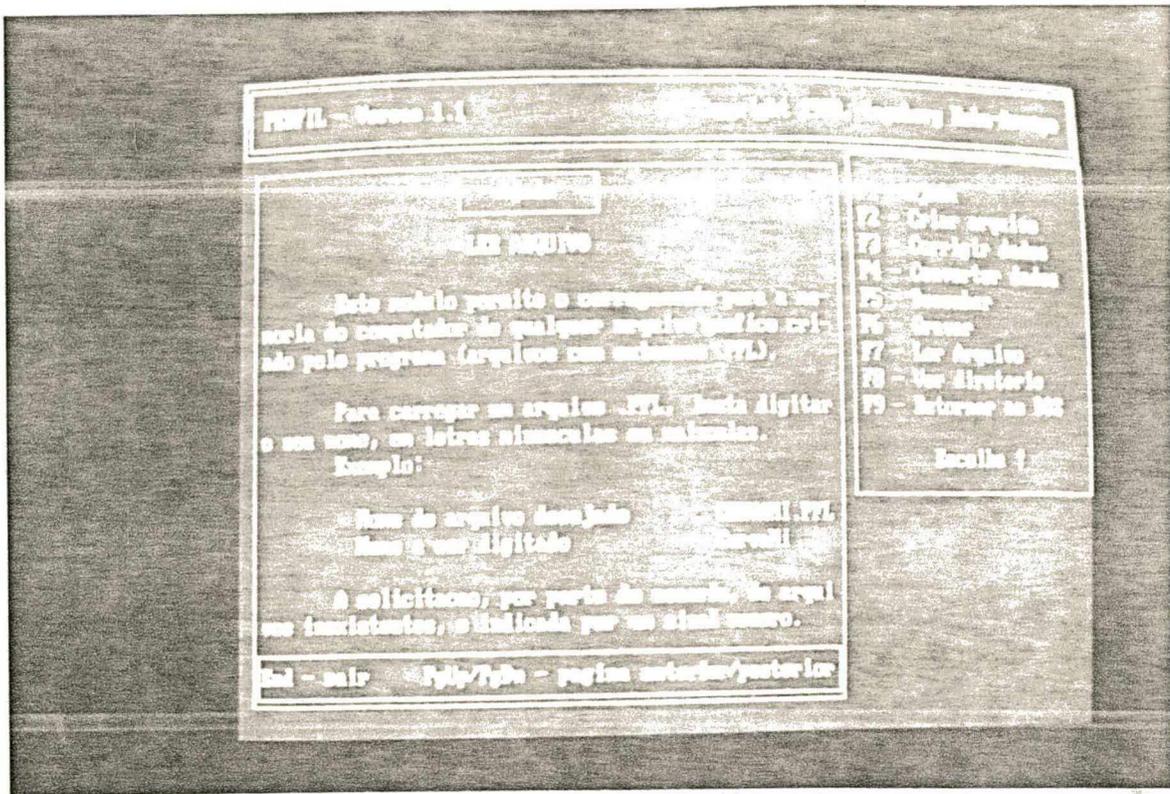


Figura 5.20 - Menu de Entrada de Dados Manual mostrando ainda uma Tela de Ajuda.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO
DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

6.1

MEDIDA DO GRAU DE HOMOGENEIZAÇÃO

O fator de homogeneização é um índice que caracteriza o grau de distribuição de um elemento ou fase em um determinado corpo. Conforme visto no capítulo 5, a técnica de medida adotada para a sua determinação utilizou perfis de concentração obtidos em microsonda de raios X de comprimento de onda dispersivo.

A Figura 6.1 apresenta perfis de concentração de compactados de Fe - 5% Ni, sinterizados a 1150 °C durante 20, 60 e 360 minutos. Observe-se a evolução da homogeneização ao longo do tempo de sinterização. Em tempos curtos verifica-se uma grande heterogeneidade de composição, tendo-se a presença significativa de regiões de alta concentração de um dos componentes. O aumento do tempo de sinterização permite que a interdifusão entre os componentes leve a uma melhor homogeneidade e, inclusive, à diminuição da porosidade. Note-se que após 360 minutos de sinterização é obtido um perfil de composição bastante homogêneo. Vale ressaltar que as linhas de concentração média indicadas na Figura 6.1 foram calculadas em função de todo o comprimento de medida analisado em

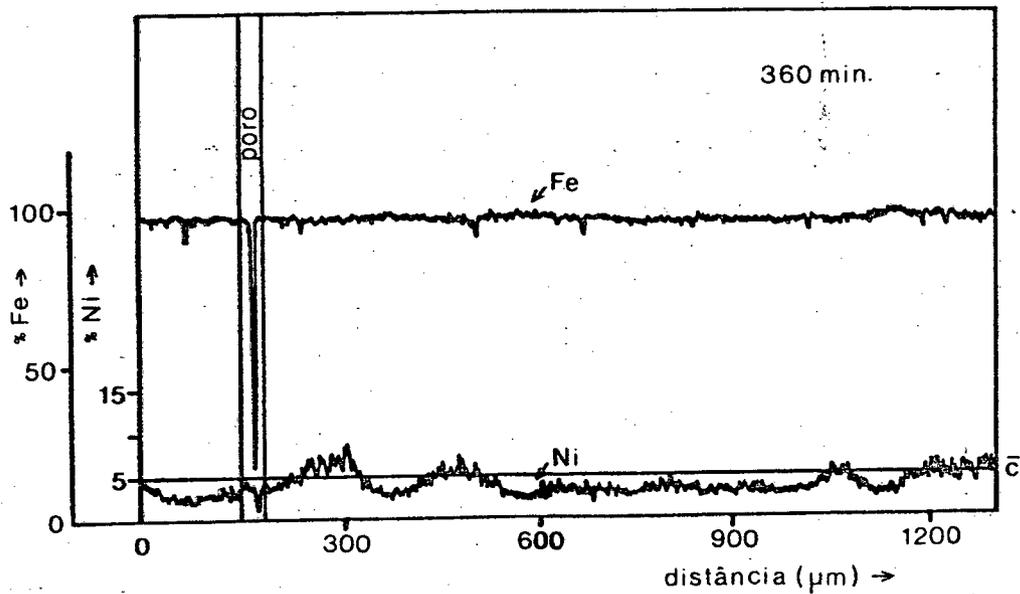
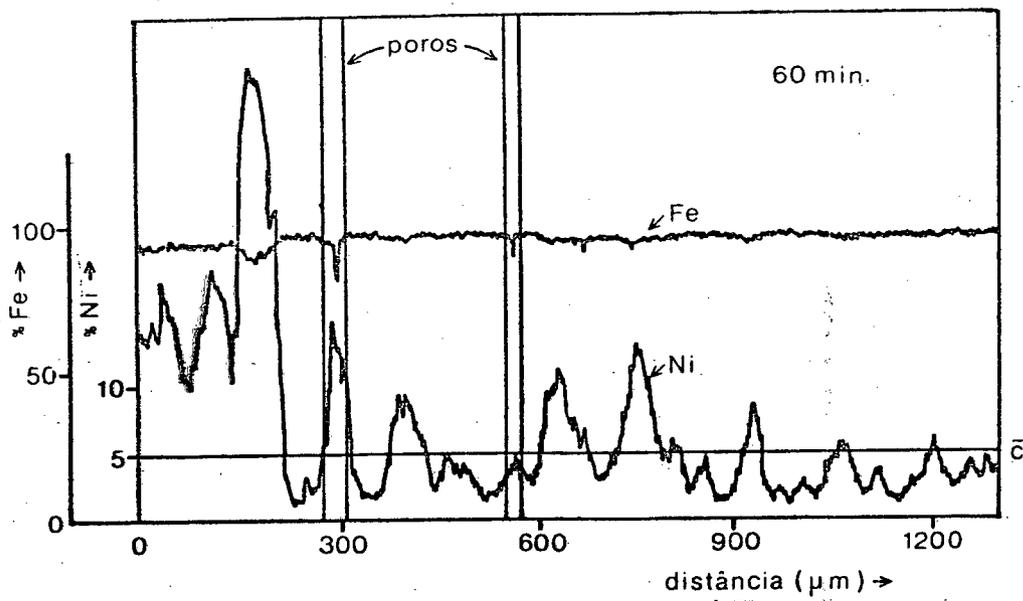
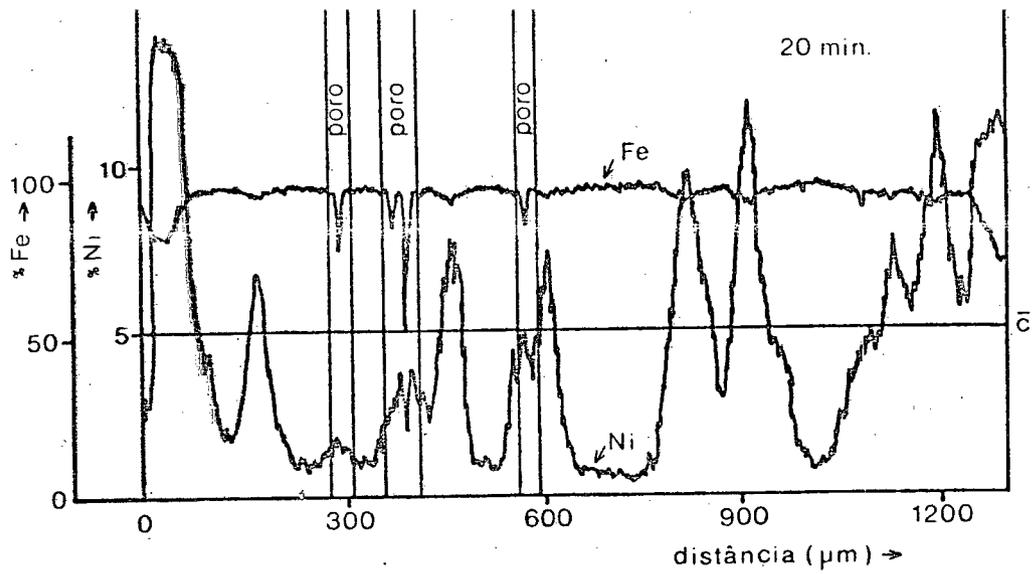


Figura 6.1 - Perfis de concentração de compactados Fe - 5% Ni sinterizados durante 20, 60 e 360 minutos ($1150^{\circ}\text{C} / \text{H}_2$).

Tabela 6.1

Liga Fe-Ni - Fator de homogeneização
em função da variável analisada

<i>Composição Química</i>	<i>F</i>
1 % Ni	0,2532
3 % Ni	0,2763
5 % Ni	0,3088
10 % Ni	0,3617
20 % Ni	0,3975
<i>Tempo de Sinterização</i>	<i>F</i>
10 minutos	0,2172
20 minutos	0,2453
40 minutos	0,2893
60 minutos	0,3088
180 minutos	0,4670
360 minutos	0,7484
<i>Temperatura de Sinterização</i>	<i>F</i>
1050 °C	0,0995
1150 °C	0,2323
1250 °C	0,3104
<i>Tamanho de Partícula</i>	<i>F</i>
$d_{Fe} < 38 \mu\text{m}$	0,3235
$53 < d_{Fe} < 38 \mu\text{m}$	0,3164
$75 < d_{Fe} < 53 \mu\text{m}$	0,3042
$125 < d_{Fe} < 75 \mu\text{m}$	0,2967
<i>Velocidade de Aquecimento</i>	<i>F</i>
10 °C/min	0,2478
20 °C/min	0,2323
50 °C/min	0,2089

cada caso.

As Tabelas 6.1 e 6.2 apresentam o fator de homogeneização, calculado conforme descrito anteriormente, para todas as condições estudadas.

Tabela 6.2
Liga Fe-Mn - Fator de homogeneização
em função da variável analisada

<i>Tempo de Sinterização</i>	<i>F</i>
10 minutos	0,66
20 minutos	0,79
45 minutos	0,83
100 minutos	0,83
280 minutos	0,93
810 minutos	0,93

6.1.1

Composição Química

A influência da concentração média sobre o grau de homogeneização de liga Fe-Ni sinterizada a 1150°C em hidrogênio, durante 60 minutos, pode ser vista na Figura 6.2. Considerando-se que a composição e a distribuição de tamanho de partícula dos dois componentes da mistura se manteve constante, uma maior concentração média significa não só um maior gradiente de concentração, como também uma menor distância de difusão e, conseqüentemente, uma maior homogeneização para um mesmo tempo de sinterização. O aumento gradativo da concentração média leva ao aumento crescente do número de partículas do componente liga (de menor tamanho), podendo-se, teoricamente, alcançar a situação limite onde cada partícula do componente matriz está envolta por uma rede contínua de partículas do componente liga (esta situação depende das condições de mistura).

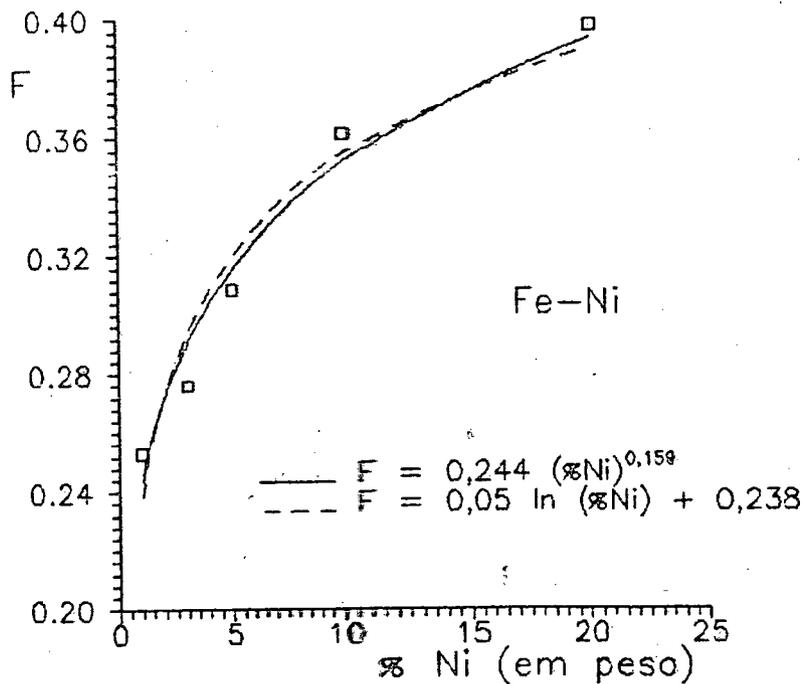


Figura 6.2 - Efeito da concentração média sobre o grau de homogeneização de liga Fe-Ni (1150°C / H₂ / 60 min).

6.1.2

Tempo de Sinterização

A Figura 6.3 apresenta a variação do grau de homogeneização de liga Fe - 5% Ni com o tempo de sinterização. Note-se que, dentro do intervalo estudado, o fator de homogeneização cresceu linearmente com o tempo de sinterização. No início da sinterização, a difusão superficial e a difusão por contorno de grão são mecanismos relevantes de transporte de matéria. Com a continuação do processo, verifica-se também a redução da porosidade, a diminuição do gradiente de concentração (resultante da interdifusão entre os componentes) e a variação do coeficiente de interdifusão. Logo, havendo a redução concomitante do gradiente de concentração e dos mecanismos de transporte de matéria, é de se esperar que este comportamento não seja mantido em tempos mais longos de sinterização.

Na Figura 6.4 pode-se ver a influência do tempo de sinterização sobre o grau de homogeneização de liga Fe - 5% Mn. Neste caso observa-se que o fator de homogeneização é uma função loga-

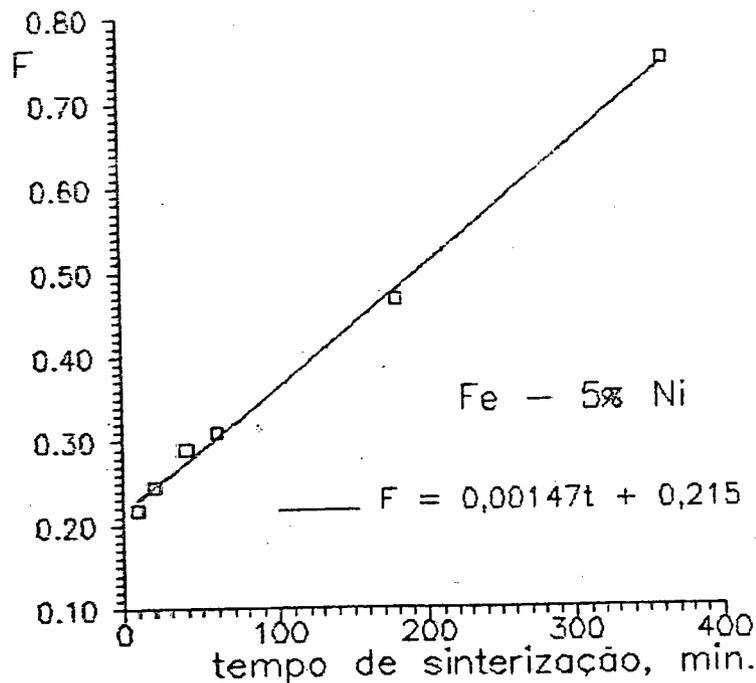


Figura 6.3 - Efeito do tempo de sinterização sobre o grau de homogeneização de liga Fe - 5% Ni (1150°C / H₂).

rítmica do tempo. O manganês foi adicionado ao ferro na forma de um portador de liga Fe-Mn comercial. Devido à presença de carbono no portador, este é constituído por manganês α , carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e M_3C e uma fase ϵ , conforme a distribuição indicada na Figura 6.5. Espera-se a formação de pequena quantidade de fase líquida transiente na sinterização, dado o intervalo de fusão do portador ferro-manganês usado ($T_{\text{liquidus}} \cong 1050^\circ\text{C}$).

Da análise da Figura 6.6, pode-se observar que o compactado de Fe-Mn, durante o aquecimento, sofre uma maior dilatação em relação ao compactado de ferro puro, devido à separação parcial dos contatos causada pelas tensões resultantes do maior coeficiente de dilatação térmica do portador de liga utilizado [31]. A temperatura de transformação α - γ ligeiramente inferior é consequência da interdifusão já desencadeada entre o ferro e o manganês, já que este elemento é estabilizador da austenita. A partir de aproximadamente 1050°C, inicia-se o processo de redução da porosidade e conseqüente retração do compactado. Durante a sinterização isotérmica, a retração é bem mais pronunciada do que a do ferro puro em decorrência da maior ativação do processo pelo gradiente de concentração da liga e pela formação de fase líquida

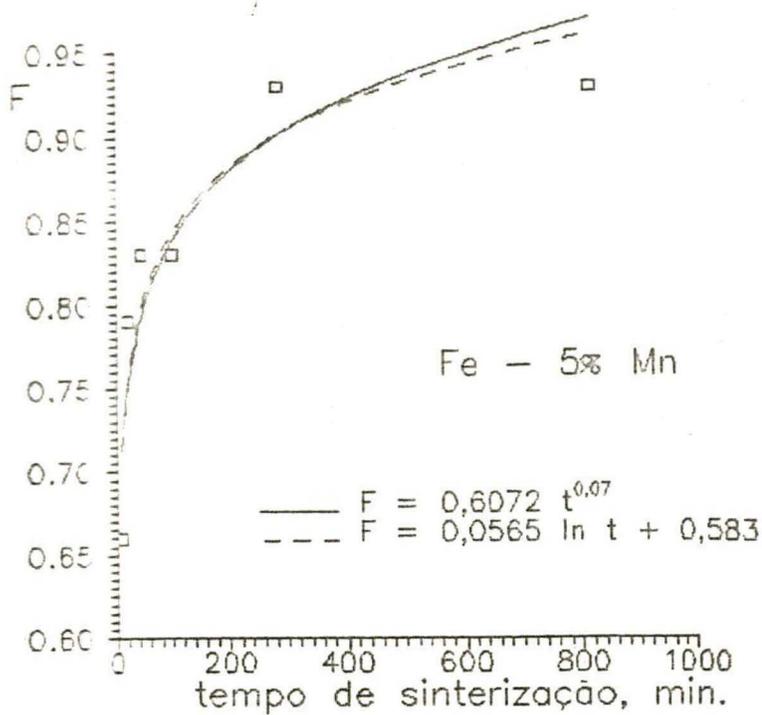


Figura 6.4 - Efeito do tempo de sinterização sobre o grau de homogeneização de liga Fe - 5% Mn (1160°C / vácuo).



Figura 6.5 - Distribuição de fases no portador de liga Fe-Mn.

transiente.

Como consequência da fase líquida associada à característica de alta pressão de vapor do manganês e o seu maior coeficiente de difusão em relação ao níquel, obteve-se um elevado

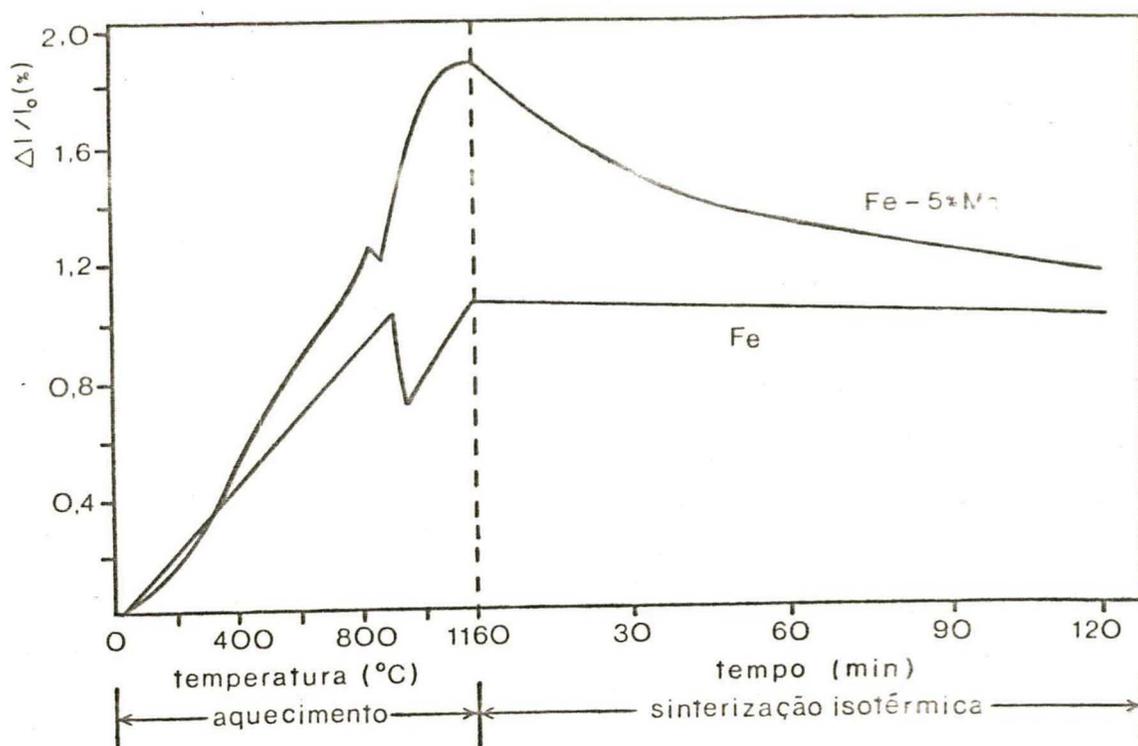


Figura 6.6 - Variação dimensional durante o aquecimento e sinterização isotérmica de liga Fe - 5% Mn e Fe_{puro}.

grau de homogeneização, mesmo em tempos curtos de sinterização, observando-se o acentuado decréscimo da cinética de homogeneização para os tempos mais longos, em decorrência do já reduzido gradiente de concentração.

6.1.3

Temperatura de Sinterização

O efeito da temperatura de sinterização sobre o grau de homogeneização de liga Fe - 5% Ni pode ser visto na Figura 6.7. Observe-se que, se a temperatura for muito baixa, o transporte de matéria não é apreciável, dados os baixos coeficientes de difusão associados. O aumento da temperatura acelera a velocidade de transporte de matéria, e, conseqüentemente, aumenta o grau de homogeneização. Quanto maior for o coeficiente de difusão, maior é o decréscimo no gradiente de concentração e, por esta razão, não se obtém uma relação linear entre o grau de homogeneização e a temperatura.

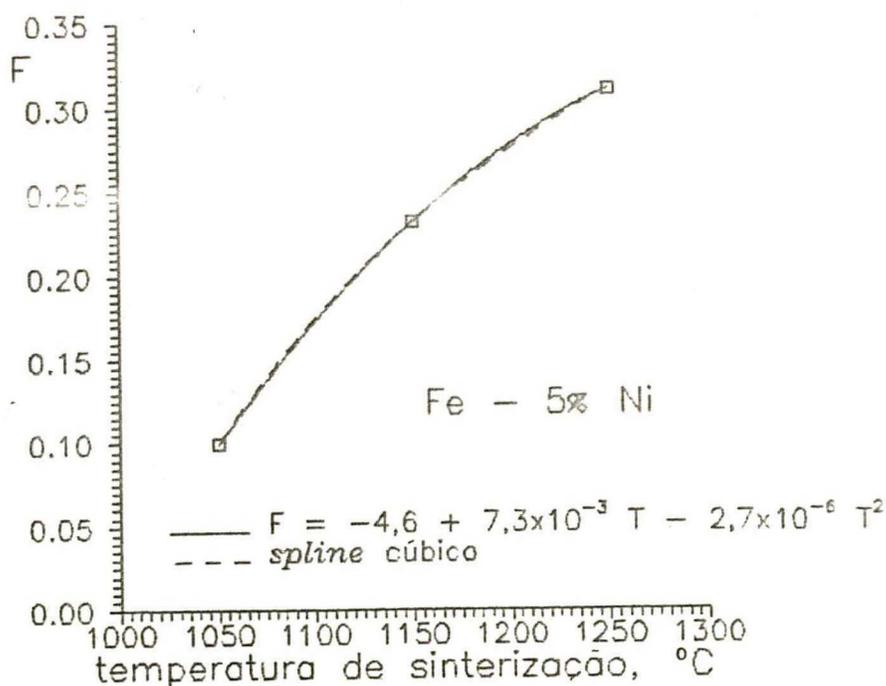


Figura 6.7 - Efeito do temperatura de sinterização sobre o grau de homogeneização de liga Fe - 5% Ni (1150°C / H₂).

6.1.4

Tamanho de Partícula

A redução do tamanho de partícula leva ao aumento da cinética de homogeneização, devido à maior contribuição da difusão superficial como mecanismo de transporte de matéria no estágio inicial da sinterização, bem como à possibilidade de diminuição das distâncias de difusão, decorrente de um arranjo de partículas mais homogêneo.

Na Figura 6.8 pode-se observar a influência do tamanho de partícula sobre o grau de homogeneização de liga Fe - 5% Ni. Nestes experimentos, conforme descrito no Capítulo 5, procedeu-se à separação das partículas de ferro por faixa de tamanho. Embora se possa observar um aumento crescente do grau de homogeneização com a diminuição do tamanho de partícula, não se verificou um ganho significativo, talvez devido à baixa concentração utilizada e ao tempo relativamente curto de sinterização (60 minutos). Para tempos maiores, espera-se uma diferença mais acentuada no grau de homogeneização alcançado para os distintos tamanhos de partícula usados.

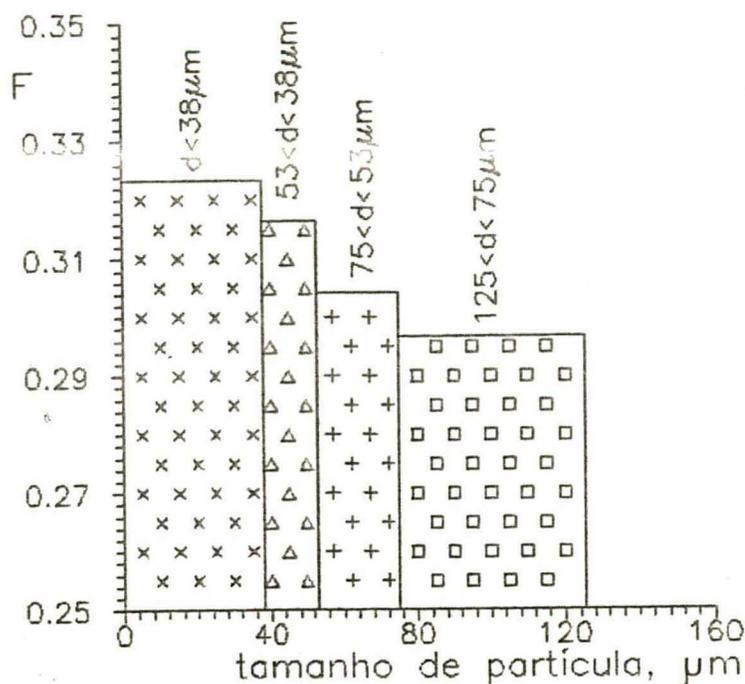


Figura 6.8 - Efeito do tamanho de partícula sobre o grau de homogeneização de liga Fe - 5% Ni ($1150^{\circ}\text{C} / \text{H}_2$).

6.1.5

Velocidade de Aquecimento

A Figura 6.9 ilustra o efeito da velocidade de aquecimento até a temperatura de sinterização sobre o grau de homogeneização de liga Fe - 5% Ni, após 60 minutos de sinterização em 1150°C . Note-se que, quanto menor for a velocidade, maior é a contribuição da interdifusão entre os componentes durante o aquecimento. Aumentando-se gradativamente a velocidade de aquecimento, alcança-se a situação limite em que não ocorre mais apreciável interdifusão. A partir deste ponto, não deve ser verificada mais qualquer influência da velocidade sobre o fator de homogeneização.

Na Figura 6.10 pode-se observar os efeitos acima descritos sobre a variação dimensional na sinterização. Quando a velocidade de aquecimento é baixa, verifica-se o início da sinterização já em torno de 600°C , quando começa a ocorrer uma leve retração do compactado. A interdifusão entre os componentes fica evidenciada na transformação $\alpha\text{-}\gamma$, onde o reduzido pico de retração é consequência da tendência do níquel em estabilizar a austenita. A menor

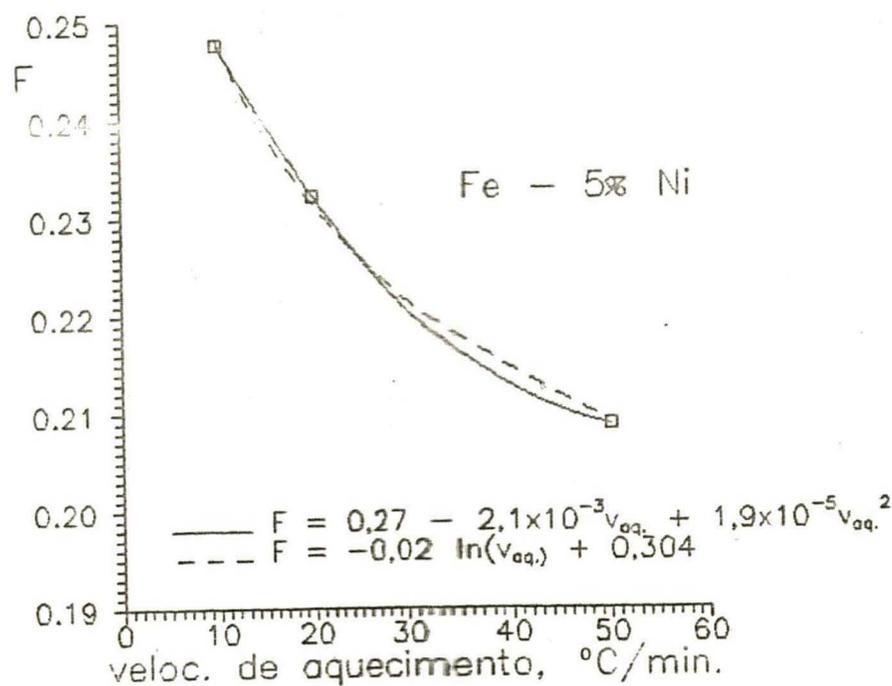


Figura 6.9 - Efeito da velocidade de aquecimento sobre o grau de homogeneização de liga Fe - 5% Ni (1150°C / H₂).

retração verificada no período isotérmico, quando comparada as demais curvas, é decorrente da evolução da sinterização em seu estágio avançado.

Com o aumento progressivo da velocidade de aquecimento, verifica-se a redução da interdifusão entre os componentes durante o aquecimento, como pode ser observado nos picos de retração característicos da transformação α - γ . A maior retração, no início do período isotérmico, é decorrente do desenvolvimento do processo de sinterização.

Cabe observar que a retração verificada no período isotérmico está normalmente associada à redução de porosidade. O fluxo de material decorrente da homogeneização visa eliminar o gradiente de concentração e, de forma indireta, contribui na sinterização. A homogeneização pode ainda colaborar na retração quando a interdifusão entre os componentes levar à formação de fases de menor volume específico ou à diminuição do parâmetro lático, quando da solubilidade sólida.

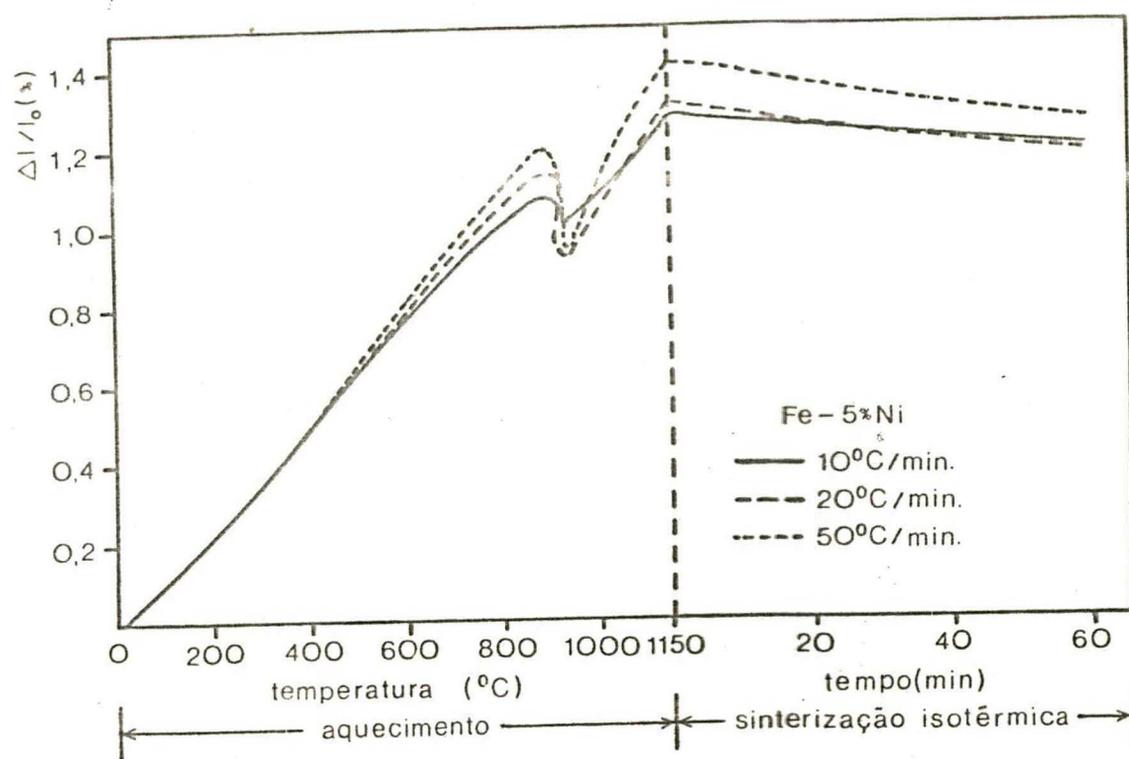


Figura 6.10 - Variação dimensional durante o aquecimento e sinterização isotérmica de liga Fe - 5% Ni em função da velocidade de aquecimento.

6.2

COMPARAÇÃO DO GRAU DE HOMOGENEIZAÇÃO OBTIDO NOS EXPERIMENTOS COM AQUELE PREVISTO NOS MODELOS MATEMÁTICOS

A Figura 6.11 apresenta os valores do fator de homogeneização ao longo do tempo para as ligas Fe - 5% Ni e Fe - 5% Mn e aqueles previstos pelo modelo das esferas concêntricas [95]. Note-se que, em princípio, não há concordância entre os dados experimentais e os teóricos. Estas discrepâncias devem-se aos seguintes fatores:

- a equação da difusão é calculada sobre um arranjo físico (unidade geométrica básica) não representativo de um compactado de pó comercial, constituído de partículas de pó de tamanho e forma bastante diversificados;
- não são levadas em consideração a difusão superficial e a difusão por contorno de grão, que são mecanismos de transporte de matéria bastante relevantes no início da sinteri-

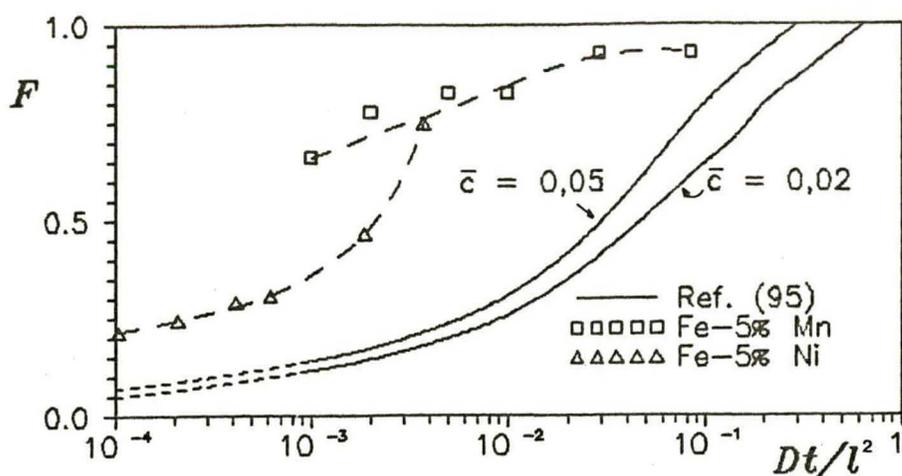


Figura 6.11 - Comparação entre o grau de homogeneização calculado com o modelo das esferas concêntricas [95] e o obtido de dados experimentais.

zação;

- a etapa de aquecimento, em que normalmente se inicia a sinterização e a interdifusão entre os componentes da mistura não é considerada;
- a porosidade entre partículas também não é levada em conta;
- não são apreciadas as alterações volumétricas resultantes da redução de porosidade;
- normalmente não é considerada a variação do coeficiente de interdifusão com a concentração;
- não é aventada a possibilidade de fase líquida que, quando presente, acelera consideravelmente a cinética de homogeneização.

Os sistemas reais são um arranjo não uniforme de partículas de diversos tamanhos e, conseqüentemente, distâncias de difusão variadas. Com a evolução da homogeneização ao longo do tempo e a conseqüente diminuição do gradiente de concentração, verifica-se que, em determinadas regiões do compactado, a concentração do elemento difusivo em análise, inicialmente inferior à concentração média, alcança valores superiores a esta, conforme esquematizado na Figura 6.12. Logo, numa etapa posterior, torna-se necessário um fluxo atômico no sentido oposto, a fim de atingir-se o valor de concentração média. Este aumento das distâncias de difu-

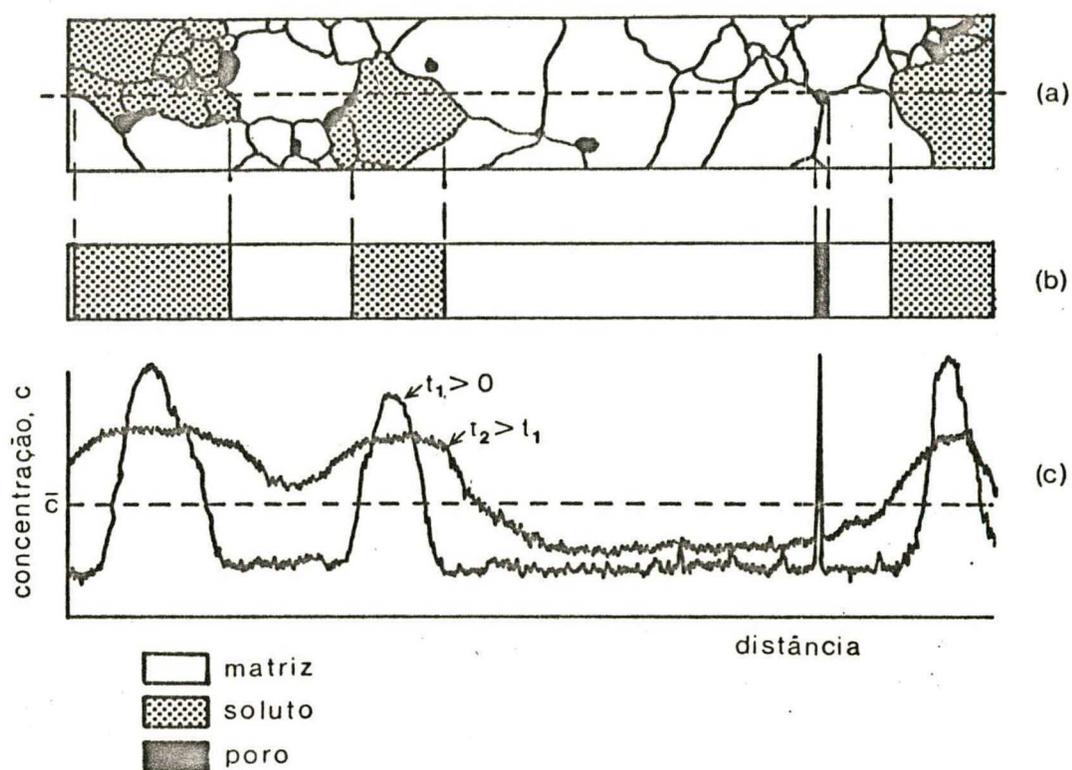


Figura 6.12 - Perfis de concentração ao longo do tempo de sinterização para o arranjo esquemático de partículas mostrado.

são retarda a homogeneização em seu estágio final, observando-se que, de uma forma geral, um alto grau de homogeneização é alcançado em tempos bem maiores que os previstos nos modelamentos.

Pressupondo-se que a homogeneização possa ser descrita pela equação da difusão, pode-se notar que as curvas de resultados experimentais mostradas na Figura 6.11 apresentam razoável concordância de forma com as curvas teóricas previstas pelo modelo das esferas concêntricas (Fe-Ni no início do processo e Fe-Mn nas etapas finais), mas estão deslocadas em relação ao parâmetro Dt/l^2 . Deslocando-se as curvas obtidas de dados experimentais para a direita, verifica-se que elas irão se ajustar à curva prevista pelo modelo teórico. Esta parcela de deslocamento seria aquela necessária para alcançar-se o mesmo grau de homogeneização se não tivesse havido a etapa de aquecimento e, também, como no caso da liga Fe-Mn, a formação de fase líquida transiente. A Figura 6.13

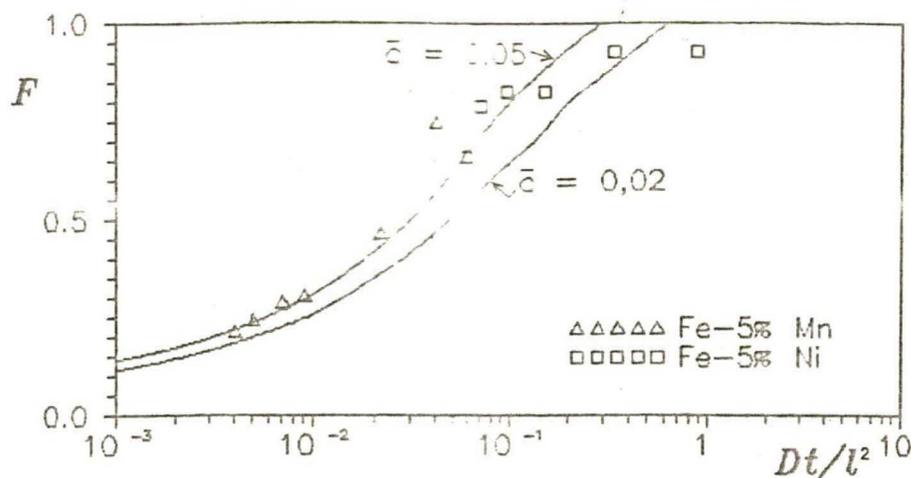


Figura 6.13 - Comparação entre o grau de homogeneização calculado com o modelo das esferas concêntricas [95] e o obtido de dados experimentais, corrigido conforme proposta apresentada.

apresenta o resultado obtido como efeito do deslocamento.

Considere-se o sistema Fe - Ni em análise. O coeficiente de difusão volumétrica adotado nos cálculos anteriores foi de 10^{-14} cm²/s [116]. O tamanho médio de partícula, 76 μ m, foi calculado em função da quantidade relativa de partículas por faixa de tamanho (conforme dados fornecidos pelo fabricante do pó de ferro).

Apesar de que o tempo dispendido nos estágios iniciais de sinterização não seja muito grande, o coeficiente de difusão associado deve conter o efeito da difusão superficial e difusão por contorno de grão, as quais são ordens de grandeza maiores que a difusão volumétrica. A Tabela 6.3 ilustra o acima considerado.

Como uma primeira aproximação, o valor do parâmetro Dt/l^2 foi multiplicado por 10 e então somado 0,003 ao resultado, para cada tempo de sinterização estudado na liga Fe-Ni. No caso da liga Fe-Mn, devido à ocorrência de fase líquida transiente, foi adotado $[(Dt/l^2 \times 10) + 0,05]$. Esta correção é bastante plausível na prática.

Para deduzir-se um algoritmo que possa descrever com confiabilidade o comportamento generalizado dos sistemas reais, é necessário um maior número de informações provenientes de dados experimentais.

A Figura 6.14 apresenta outro resultado interessante: o

Tabela 6.3

Influência do valor do coeficiente de difusão sobre o parâmetro Dt/l^2

tempo = 1 minuto	
D	Dt/l^2
10^{-11}	$1,04 \times 10^{-5}$
10^{-10}	$1,04 \times 10^{-4}$
10^{-9}	$1,04 \times 10^{-3}$
10^{-8}	$1,04 \times 10^{-2}$

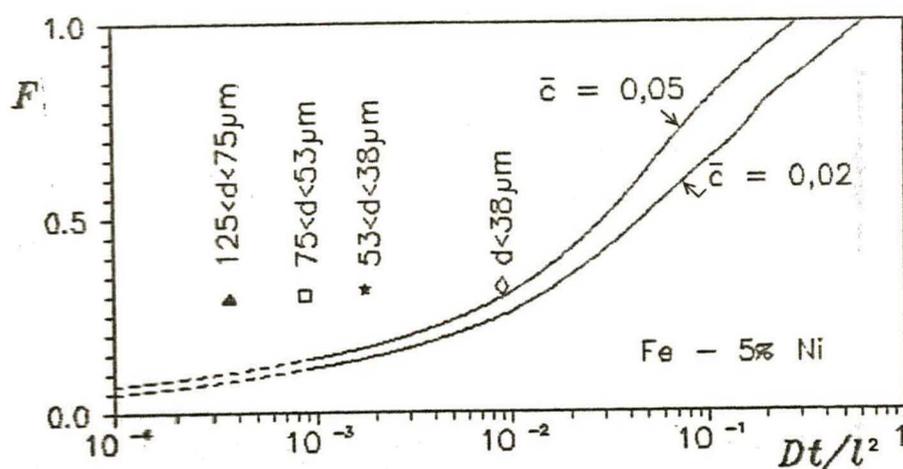


Figura 6:14 - Comparação entre o grau de homogeneização calculado com o modelo das esferas concêntricas [95] e o de liga Fe - 5% Ni sinterizada a $1150^{\circ}\text{C}/\text{H}_2/60$ min, separada em faixas de tamanho de partícula.

valor do fator de homogeneização em função do parâmetro adimensional Dt/l^2 de liga Fe - 5% Ni, separada em frações de tamanho de partícula. Note-se que, quanto maior o refino de grão, mais o arranjo real se aproxima do idealizado, havendo uma concordância bastante boa com o modelo matemático quando da utilização de partículas menores que $38 \mu\text{m}$.

Os modelos teóricos, na realidade, se desviam bastante do comportamento real quando negligenciam a fase de aquecimento,

a possibilidade de formação de fase líquida transiente e a contribuição da difusão ao longo de superfícies, contornos de grão e defeitos cristalinos. De maneira geral, verifica-se na prática uma homogeneização mais acelerada na fase inicial, do que a prevista pelos modelos. Já na fase final, na prática, a taxa de homogeneização é menor do que a prevista pelos modelos, devido à presença de uma dispersão de tamanhos de partícula e de heterogeneidades decorrentes do processo de mistura na metalurgia do pó.

6.3

DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA

Como pode ser observado no diagrama de equilíbrio Fe-Ni (Figura 5.1), ligas com até $\cong 10\%$ Ni à temperatura ambiente são inteiramente ferríticas [109]. A partir deste teor, há também a presença da austenita. Contudo, sob resfriamento contínuo (velocidades superiores a $2^\circ\text{C}/\text{min}$), a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ é do tipo martensítica, formando-se uma solução supersaturada de mesma composição da fase γ que lhe deu origem. Esta fase é denominada martensita de níquel ou fase α_2 (Figura 6.15). A concentração de níquel exerce forte influência sobre a temperatura de transformação martensítica, conforme pode ser visto na Figura 6.16.

Considere-se a interdifusão entre partículas de ferro e níquel. O aparecimento da fase martensítica nas partículas originariamente de ferro somente ocorrerá nas regiões onde o teor de níquel for superior a $\cong 10\%$. Por outro lado, as partículas originariamente de níquel apresentar-se-ão austeníticas naquelas regiões cuja concentração de níquel for superior a $\cong 28\%$, martensíticas quando o teor de níquel estiver entre 10 a 28%, e ferríticas para menores concentrações (Figura 6.17). Note-se que na Figura 6.17 há uma variação de tonalidade na região austenítica associada à concentração local de níquel. O mesmo efeito é verificado na Figura 6.18, destacando-se ainda a microporosidade decorrente dos diferentes coeficientes parciais de difusão dos componentes. O ataque químico excessivo utilizado nesta micrografia teve por finalidade acentuar a coloração das regiões ricas em níquel.

A influência da concentração de níquel sobre a microestrutura de liga Fe-Ni, após 60 minutos de sinterização, pode ser

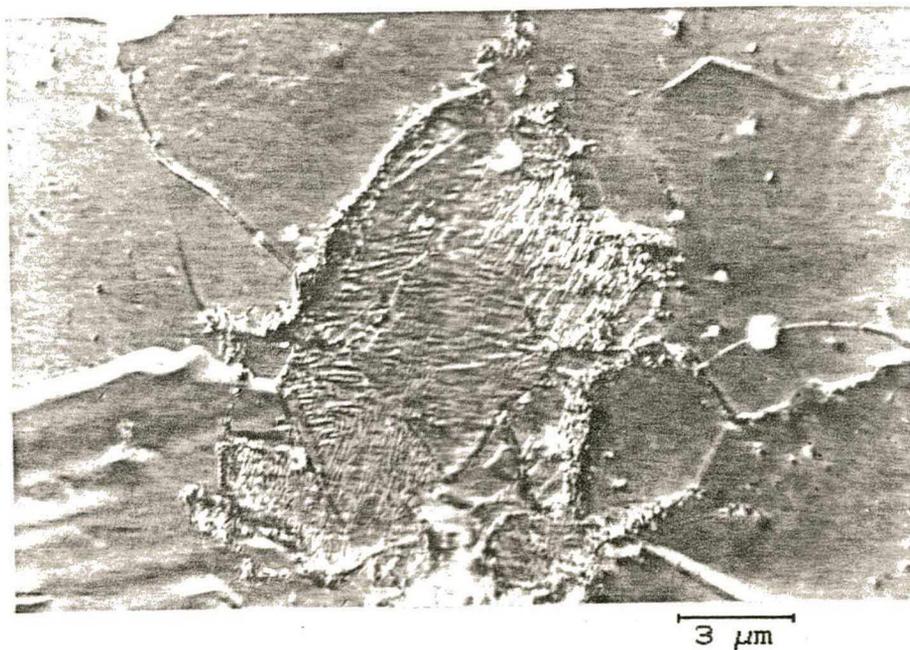
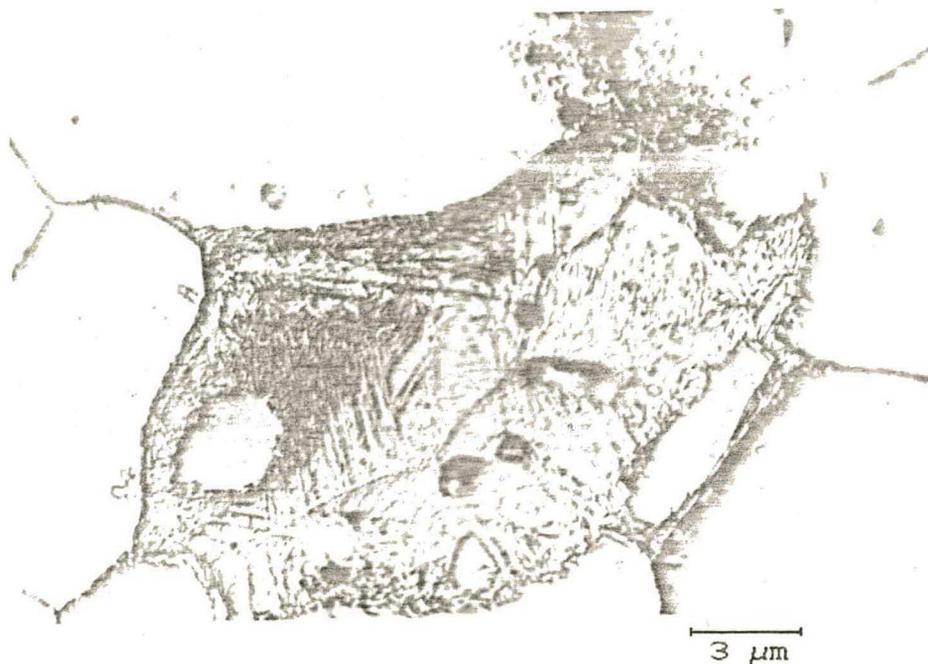


Figura 6.15 - Martensita de níquel típica em amostra de Fe - 5% Ni sinterizada a 1150°C por 10 minutos em H₂. (a) sem e (b) com luz polarizada. Ataque: nital.

observada na Figura 6.19. Note-se que, para os teores mais baixos de níquel, a microestrutura é predominantemente ferrítica, destacando-se partículas de alto teor de níquel, que não sofreram completa homogeneização. Já a liga com 20% Ni apresenta regiões mar-

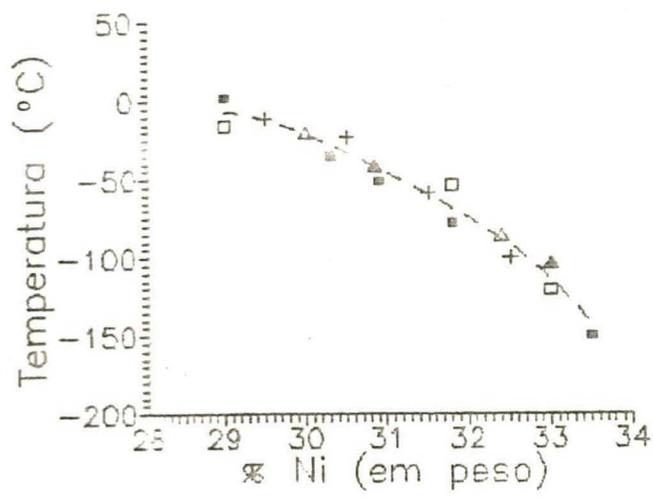


Figura 6.16 - Influência do teor de níquel sobre a temperatura de transformação martensítica de ligas Fe-Ni [117].

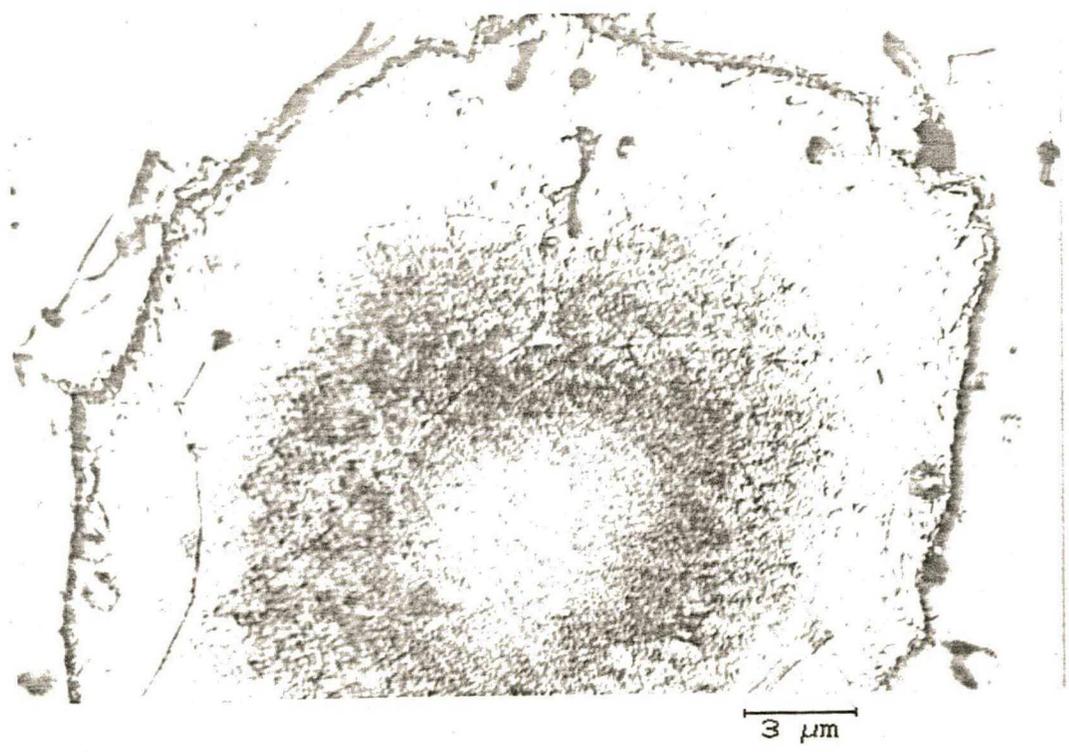


Figura 6.17 - Efeito da concentração variável de níquel sobre as fases presentes em liga Fe - 5% Ni sinterizada em 1150°C por 10 min em H₂. Ataque: nital.

tensíticas, predominantemente junto as partículas originariamente de níquel.

A Figura 6.20 apresenta micrografias de compactados de Fe-Mn sinterizados a 1160°C em tempos de 45, 100 e 280 minutos.



5 μm

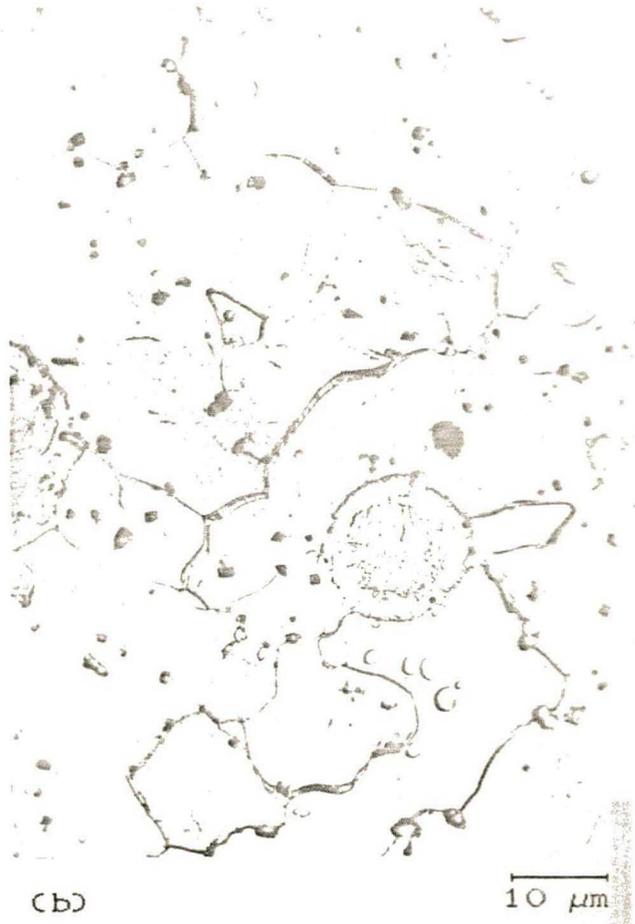
Figura 6.18 - Aspecto de microestrutura de Fe - 10% Ni sinterizada a 1150°C durante 60 min em atmosfera de hidrogênio. Note-se a variação da concentração de níquel associada com o tom castanho, e a microporosidade resultante da sinterização. Ataque: nital.

Pode-se observar que, mesmo em tempos mais curtos de sinterização, as partículas originariamente de ferro encontram-se envoltas por uma película rica em manganês. Essa película torna-se mais espessa com o aumento do tempo, avançando para o centro das partículas originariamente de ferro, abrangendo quase a totalidade da superfície no tempo mais longo. Os mecanismos responsáveis por esta rápida distribuição de manganês são a presença de fase líquida transiente e a alta pressão de vapor do manganês. Note-se que, à medida que os tempos de sinterização são prolongados, a fase rica em manganês apresenta uma tonalidade mais leve, indicando a diminuição da concentração de manganês na mesma.



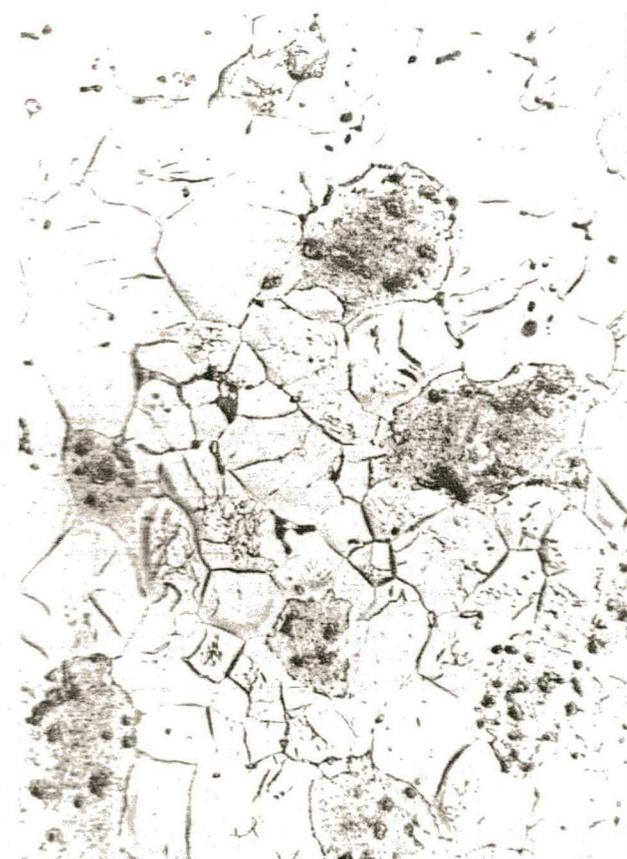
(a)

10 μm



(b)

10 μm



(c)

10 μm

Figura 6.19 - Microestruturas de ligas Fe - Ni sinterizadas em 1150°C / 60 min/ H_2 em função do teor de níquel: (a) 2%, (b) 5% e (c) 20% Ni. Ataque: nital.



(a)

25 μm



(b)

25 μm



(c)

25 μm

Figura 6.20 - Microestruturas de liga Fe-5% Mn sinterizada em 1160°C /v cuo em fun o do tempo: (a) 45, (b) 100 e (c) 280 minutos de sinteriza o. Ataque: nital.

[] []

PROPOSTA DE MODELAÇÃO
GEOMÉTRICA E MATEMÁTICA PARA
MISTURAS DE PÓS COMERCIAIS

[] []

Com base nas análises feitas no Capítulo 6 sobre os modelos geométricos existentes utilizados para prever o grau de homogeneização obtido na sinterização de compactados de pós, propõem-se uma metodologia alternativa. Esta consiste na apresentação de um modelo geométrico alternativo, a solução numérica da equação da segunda Lei de Fick sobre este modelo e considerações relativas à influência do tamanho e distribuição de partículas, bem como do valor do coeficiente de difusão sobre o resultado esperado.

7.1

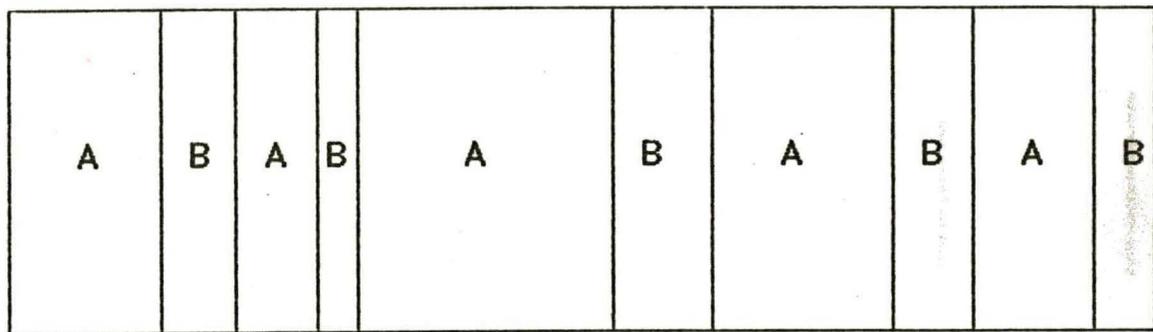
MODELO GEOMÉTRICO ALTERNATIVO

Propõem-se que a segunda Lei de Fick seja solucionada sobre um alinhamento de lamelas alternadas de espessuras distintas, não uniformes, conforme esquematizado na Figura 7.1. Este modelo geométrico tem como vantagens:

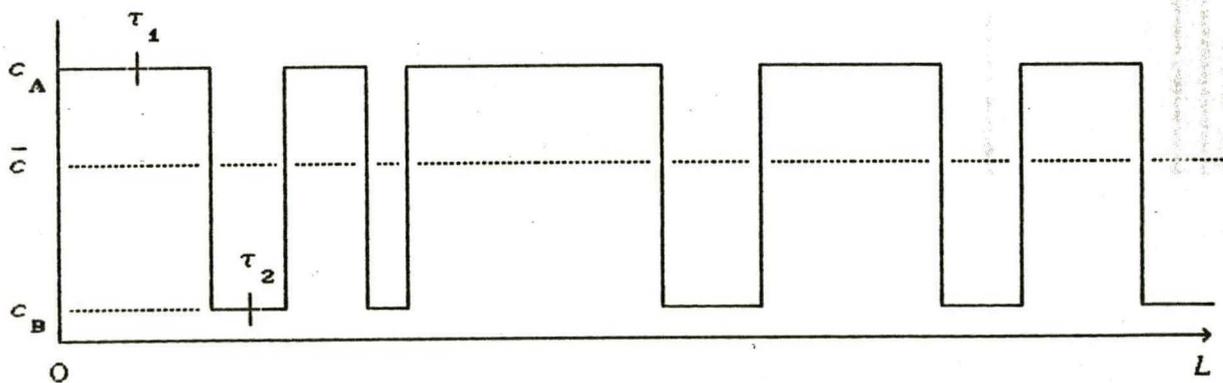
- uma grande consistência com o modelo físico real, ou seja,

com um compactado de partículas de pós de composição distinta e forma de partícula irregular;

- a possibilidade da variação da extensão das lamelas em conformidade com a *distribuição de tamanho de partícula característica de uma mistura de pós*;
- a *configuração similar a encontrada em um perfil de concentração obtido por microsonda, que é exatamente a técnica mais utilizada na medida experimental do grau de homogeneização*;
- a possibilidade da determinação de perfis de concentração em *grandes extensões* (extensão associada ao número de partículas), mesmo quando se utilizarem microcomputadores na



(a)



(b)

Figura 7.1 - (a) Representação do modelo das lamelas alternadas de espessuras distintas e não uniformes, e (b) perfil de concentração associado (c_A = concentração do componente A; c_B = concentração do componente B; \bar{c} = concentração média da liga).

solução numérica do modelo;

- um equacionamento matemático mais simples, já que as condições de contorno podem ser plenamente satisfeitas sem a necessidade de hipóteses simplificativas que, por sua vez, poderiam levar a soluções não condizentes com o fenômeno físico observado.

7.2

MÉTODOS NUMÉRICOS TESTADOS

Solucionou-se o problema da variação da concentração ao longo do tempo de sinterização no estado sólido de compactados bicomponentes que apresentam solubilização total na fase sólida pelos métodos de diferenças finitas e elementos finitos. Os resultados obtidos foram então comparados com a solução analítica da segunda lei de Fick, mostrando a consistência de ambos os esquemas na solução do problema proposto.

A equação diferencial da difusão atômica em um meio isotrópico é dada por

$$\frac{\partial c}{\partial T} = D \frac{\partial^2 c}{\partial X^2} \quad (7.1)$$

onde T é o tempo, D é o coeficiente de difusão e X é a coordenada espacial tomada paralelamente ao fluxo atômico.

As condições de contorno, aplicadas ao domínio físico mostrado na Figura 7.1, ao longo das fronteiras τ_1 e τ_2 , são dadas por

$$\frac{\partial c}{\partial X} = 0 \quad \text{para } X = 0 \text{ e } X = L \quad (7.2)$$

e as condições iniciais são

$$c(X,0) = c_A, \quad X \in \text{domínio dos elementos A} \quad (7.3)$$

e

$$c(X,0) = c_B, \quad X \in \text{domínio dos elementos B}$$

Adimensionalizando o comprimento e o tempo respectivamente em relação a L e D/L^2 , obtém-se as equações

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (7.4a)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad \text{para } x = 0 \text{ e } x = 1 \quad (7.4b)$$

$$c(x, 0) = c_A \quad \text{ou} \quad c(x, 0) = c_B \quad (7.4c)$$

conforme o domínio pertinente.

7.2.1

Esquema de Diferenças Finitas

As equações (7.4) foram discretizadas de acordo com a formulação implícita de Crank-Nicolson [85,118-122], obtendo-se

$$\begin{aligned} -r c_{i-1,j+1} + (2 + 2r) c_{i,j+1} - r c_{i+1,j+1} = \\ = r c_{i-1,j} + (2 - 2r) c_{i,j} + r c_{i+1,j} \end{aligned} \quad (7.5)$$

onde o subscrito i representa o ponto da malha com coordenada $\sum_{k=1}^i \delta x_k$, j representa o ponto da malha com coordenada $\sum_{k=1}^j \delta t_k$ e $r = \delta t / \delta x^2$.

O sistema de equações algébricas obtido foi resolvido através de um procedimento iterativo do tipo Gauss.

7.2.2

Esquema de Elementos Finitos

Como não existe integral variacional para a equação (7.4a), foi utilizado o método de Galerkin no procedimento de discretização [120]. Assim, obteve-se

$$A \dot{c} + B c = 0 \quad (7.6)$$

onde

$$A = [A_{i,j}] = \left[\sum_{e=1}^E \left(\int_0^{\delta x} N_N^e N_M^e dx \right) \Delta_{Ni}^e \Delta_{Mj}^e \right]$$

$$B = [B_{i,j}] = \left[\sum_{e=1}^E \left(\int_0^{\delta_x} \frac{dN_M^e}{dx} \frac{dN_N^e}{dx} dx \right) \Delta_{Ni}^e \Delta_{Mj}^e \right]$$

e

Δ_{Ni}^e Δ_{Mj}^e são matrizes booleanas

onde N_i e N_j são as funções de forma e o sobrescrito (e) denota um elemento.

Na discretização do tempo foi utilizado o método implícito [123,124], que pode ser expresso, em forma geral, como

$$\dot{c}_j = \frac{c_j^{(t+\Delta t)} - c_j^{(t)}}{\delta t} \quad (7.7)$$

Da substituição de (7.7) em (7.6) e da aplicação das condições de contorno obteve-se

$$([A]' + \theta [B]') \langle c \rangle^{t+\delta t} = [A]' \langle c \rangle^t \quad (7.8)$$

onde as matrizes $[A]'$ e $[B]'$ são

$$\left[\begin{array}{ccc|ccc} 2 & 1 & & & & \\ 1 & 4 & 1 & & & \\ \hline & & & 1 & 4 & 1 \\ & & & & & 1 & 2 \end{array} \right] \quad e \quad \left[\begin{array}{ccc|ccc} 2 & -1 & & & & \\ -1 & 2 & -1 & & & \\ \hline & & & -1 & 2 & -1 \\ & & & & & -1 & 2 \end{array} \right]$$

respectivamente.

A obtenção desses resultados é apresentada com maior aprofundamento no Apêndice 1.

7.2.3

Resultados

Foram realizados vários ensaios numéricos sobre o problema formulado, nos quais foram feitos testes de refinamento de malha e variação no avanço de tempo.

Os resultados das soluções numéricas foram comparados com os da solução analítica. Esta foi obtida com base no método de separação de variáveis [85] e tem a forma

$$c(x, t) = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{\sin(n\pi/2)}{n} \cos(n\pi x) e^{-\pi^2 n^2 t} \right] \quad (7.9)$$

conforme as condições iniciais e de contorno do problema, exclusivamente para o caso em que $\bar{c} = 0,5$.

A Figura 7.2 apresenta comparações entre os modelos

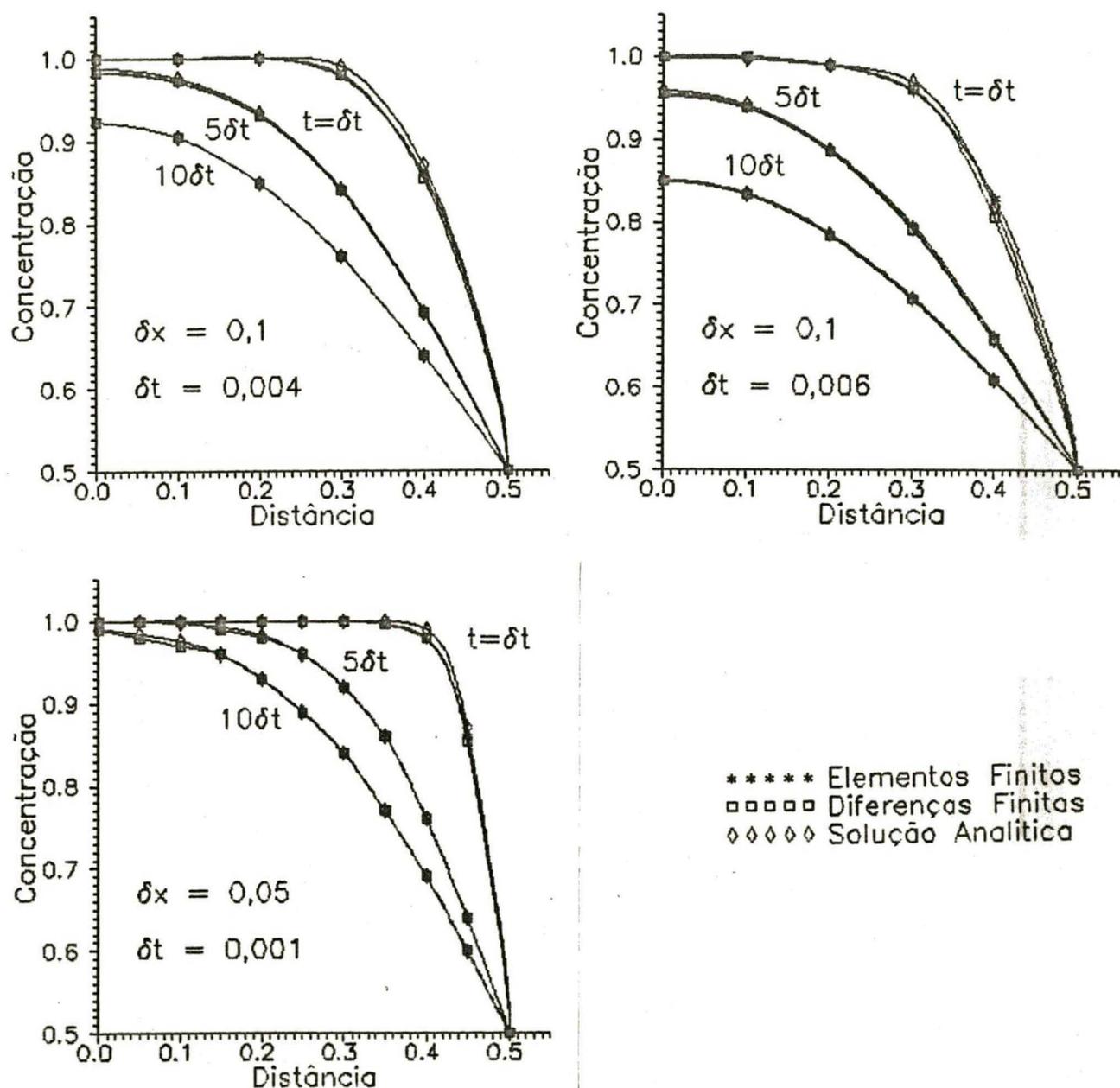


Figura 7.2 - Variação da concentração ao longo de uma interface entre partículas de mesmo tamanho sob diferentes condições de refino de malha ou avanço no tempo (representação de 1/4 da figura para ampliação dos detalhes).

numéricos e a solução analítica. Note-se que ambos os esquemas numéricos apresentam soluções muito próximas entre si e resultados muito bons, quando comparados aos apresentados pela solução analítica, divergindo ligeiramente apenas no início do processo (erros raramente superiores a 0,02%).

O método implícito de Crank-Nicolson mostrou ser dependente dos valores de δx e δt usados. O refino de malha, a partir de um valor ideal, ou o decréscimo de δt não permitiram a melhoria da solução numérica do problema. Quando do aumento de δt , verificou-se o aparecimento de uma função oscilante, junto à descontinuidade apresentada pela condição inicial.

No esquema de elementos finitos não se verificaram alterações nos resultados quando do espessamento da malha ou avanço no tempo.

7.3

MODELO MATEMÁTICO ALTERNATIVO

Conforme já discutido, a etapa de aquecimento normalmente exerce uma forte influência sobre o grau de homogeneização obtido após a sinterização de compactados de misturas de pós comerciais.

Já durante o aquecimento inicia-se a sinterização e a interdifusão entre os componentes da mistura. O transporte de matéria é realizado por todos os mecanismos simultaneamente, de acordo com suas velocidades relativas. Do resultado de experimentos, constatou-se que a difusão superficial é o mecanismo mais importante no início da sinterização. A difusão por contorno de grão também é um mecanismo relevante, inclusive durante a evolução do processo de homogeneização.

Embora se possa estimar a superfície livre de um compactado, é difícil prever o seu decréscimo durante a formação de contatos e o arredondamento de poros na sinterização. Um compactado comercial, obtido da mistura de pós de tamanhos e formas bastante variados, não oferece um arranjo simétrico de curta distância em qualquer direção. Não só a distribuição das partículas é bastante aleatória (pois esta é função da distribuição de tamanho de partícula e da eficiência da mistura), como também a extensão das su-

perfícies de contato e as tensões nelas associadas (dependentes também da pressão de compactação e do método de aplicação de pressão). Logo, torna-se difícil estimar a influência de cada mecanismo de transporte ao longo do tempo de sinterização.

No caso da homogeneização, os modelos contidos na literatura, além de se basearem em arranjos simétricos de curta distância, não representativos de um compactado de mistura de pós comerciais, consideram apenas a difusão volumétrica como mecanismo de transporte do início ao fim da homogeneização.

Os resultados de experimentos evidenciam que os modelos descrevem com razoável precisão como evolui qualitativamente a homogeneização durante a sinterização, havendo, todavia, uma discrepância quantitativa considerável.

Com base nas análises efetuadas, propõe-se:

- que a equação da segunda lei de Fick, considerando apenas a parcela de transporte de matéria devida à difusão volumétrica, seja solucionada por técnicas numéricas, sobre um arranjo de partículas mais representativo de um compactado comercial, como o das lamelas alternadas de tamanho e distribuição variáveis;

- que o tamanho e a distribuição das lamelas sejam alterados de forma a representar mais fidedignamente as variações de tamanho e distribuição de partículas verificadas na prática;

- que o grau de homogeneização seja especificado dentro de uma faixa de variação relativa à não uniformidade de tamanho e distribuição de partículas.

7.3.1

Resultados

Utilizou-se a técnica de elementos finitos para solucionar numericamente o problema. O procedimento usado encontra-se detalhadamente descrito no Apêndice 1. O programa computacional desenvolvido para o cálculo da concentração e fator de homogeneização ao longo do tempo encontra-se no Apêndice 2.

Perfis concentração \times distância em função do tempo, obtidos numericamente, para um teor de 5% de soluto, são mostrados na Figura 7.3

- - Concentração média = 0,05
 $\delta t = 2 \times 10^{-4}$ $F = 0,3272$
 ——— $\delta t = 1 \times 10^{-3}$ $F = 0,6226$
 - - - $\delta t = 2 \times 10^{-3}$ $F = 0,7764$

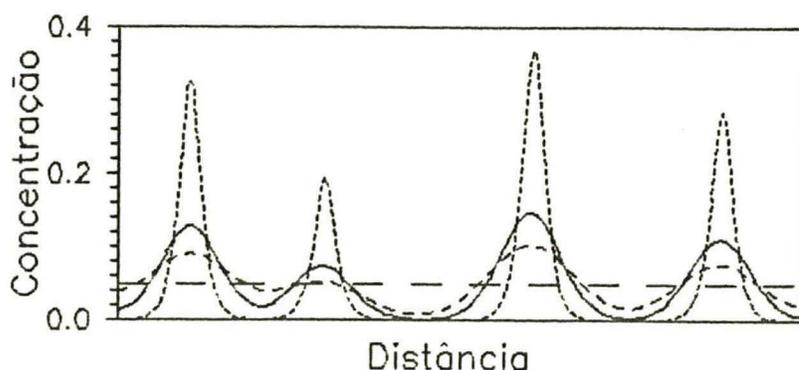


Figura 7.3 - Perfis de concentração em função do tempo, calculados para uma concentração média de soluto de 0,05.

A Figura 7.4 apresenta a evolução temporal do grau de homogeneização ($F \times Dt/l^2$) para resultados numéricos relativos à variação de tamanho e distribuição de lamelas para 5% de soluto, e resultados experimentais obtidos com liga Fe-5% Ni. Note-se a excelente concordância verificada entre os resultados experimentais e os numéricos. Para os tempos de sinterização usuais na prática (30 minutos ou $Dt/l^2 \cong 0,0003$), o modelo prevê com bastante exatidão o grau de homogeneização associado. Observe-se, ainda,

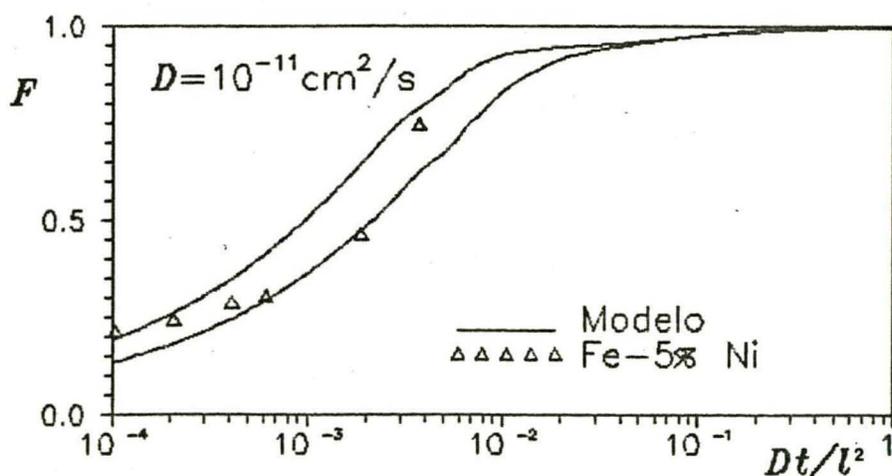


Figura 7.4 - Comparação do grau de homogeneização calculado pelo modelo proposto e o obtido de resultados experimentais com liga Fe-5% Ni.

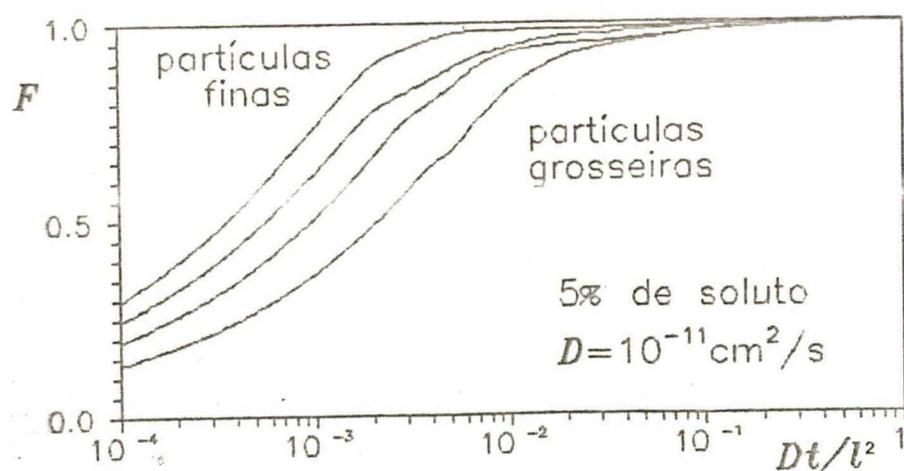


Figura 7.5 - Fator de homogeneização em função da variação de tamanho e distribuição de partículas para um teor de 5% de soluto.

uma ligeira discrepância para tempos muito curtos que, em contrapartida, não são usuais.

Visando-se obter uma faixa de variação de tamanho e distribuição de partículas mais condizente com a observada na prática, procedeu-se a variações do tamanho e distribuição das lamelas, obtendo-se curvas como as apresentadas na Figura 7.5. Observe-se nesta figura que, conforme esperado, quanto maior o refino de partícula, maior é o grau de homogeneização, pois menor é o caminho de difusão e maior é a contribuição da difusão superficial (efeito não considerado na solução numérica).

Tendo-se uma mistura de pós comerciais cujo tamanho médio de partícula é da ordem de $80 \mu\text{m}$, o grau de homogeneização previsto pelo modelo é aquele associado à curva referida como *partículas grosseiras* na Figura 7.5. Já se o tamanho médio de partícula for da ordem de $25 \mu\text{m}$, o modelo prevê um maior grau de homogeneização, referenciado como *partículas finas* na mesma figura. Para faixas de tamanho intermediárias, utilizam-se valores intermediários.

A Figura 7.6 ilustra a faixa de variação proposta para o grau de homogeneização em função do tempo de sinterização (adimensionalizado) para uma concentração de soluto de 5%. Na Figura 7.7 pode-se ver ainda os resultados de dados experimentais obtidos com liga Fe-5% Ni e a curva tracejada referente ao modelo das esferas concêntricas [95].

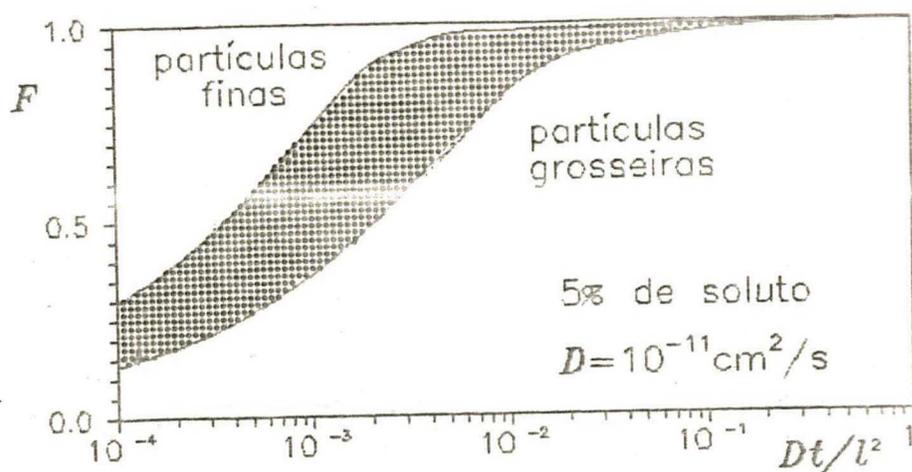


Figura 7.6 - Grau de homogeneização para 5% de soluto em função da distribuição de tamanho de partícula.

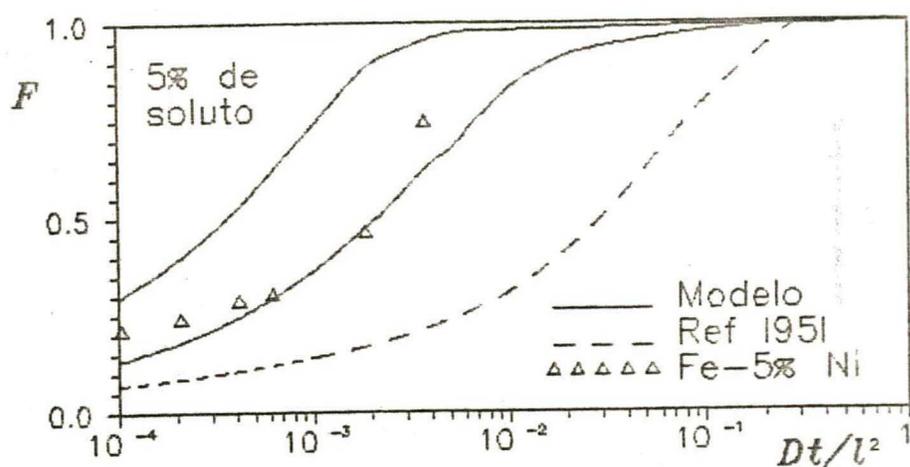


Figura 7.7 - Comparação entre o grau de homogeneização proposto, com o previsto pelo modelo das esferas concêntricas [95] e o obtido de dados experimentais para liga Fe-5% Ni.

As Figuras 7.8 e 7.9 apresentam as faixas de variação propostas para o fator de homogeneização ao longo do tempo, para concentrações de soluto de 1%, 2%, 3% (Figura 7.8), 10%, 20% e 50% (Figura 7.9). Os dados obtidos experimentalmente para ligas Fe-1% Ni, Fe-3% Ni, Fe-10% Ni e Fe-20% Ni, também estão representados. A curva prevista pelo modelo das esferas concêntricas [95] para 2% de soluto encontra-se representado na Figura 7.8(b).

A fim de salientar a influência do teor de soluto sobre o grau de homogeneização, procedeu-se a solução numérica sobre perfis de distribuição uniforme de lamelas, resultando no apresen-

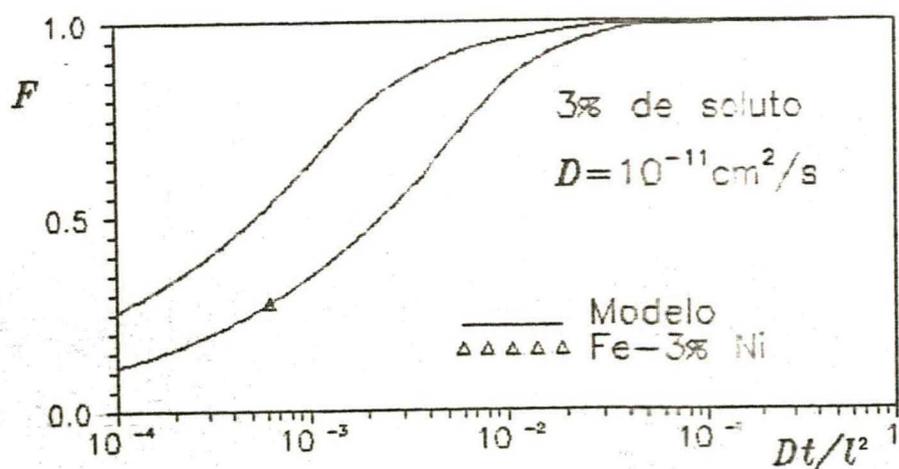
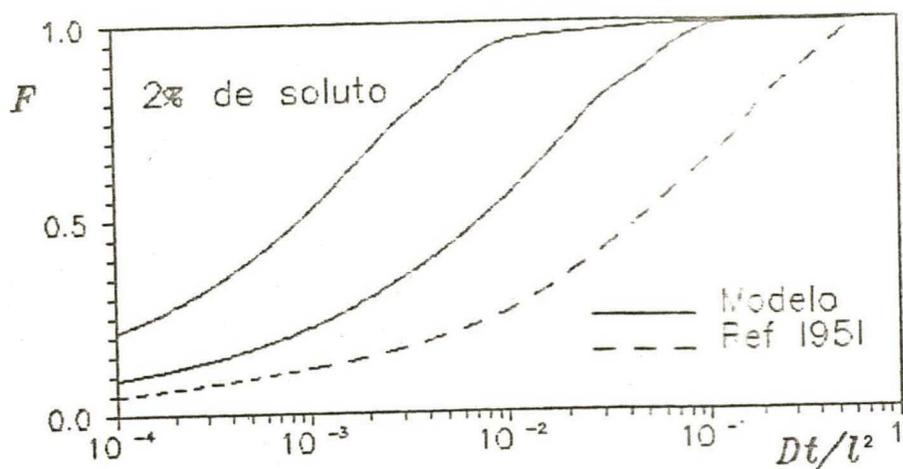
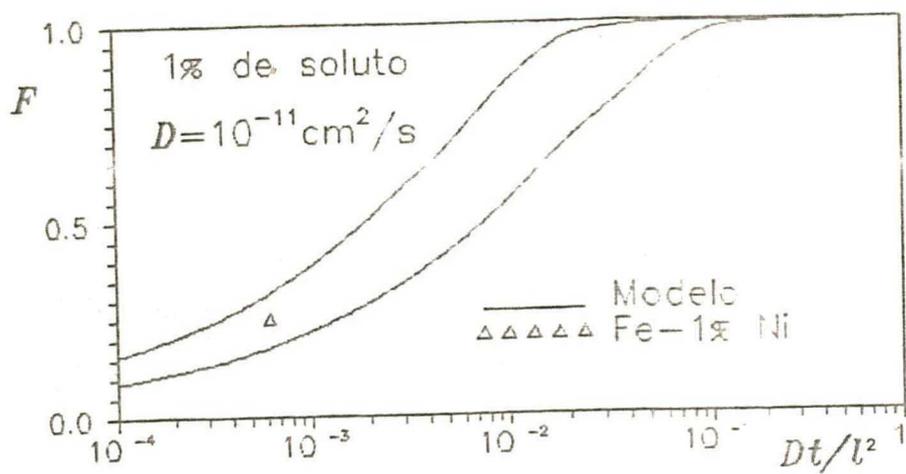


Figura 7.8 - Grau de homogeneização em função do tempo para teores de soluto de (a) 1%, (b) 2% e (c) 3%. Os resultados experimentais obtidos com liga Fe-Ni são apresentados, bem como a curva prevista pelo modelo das esferas concêntricas para 2% de soluto.

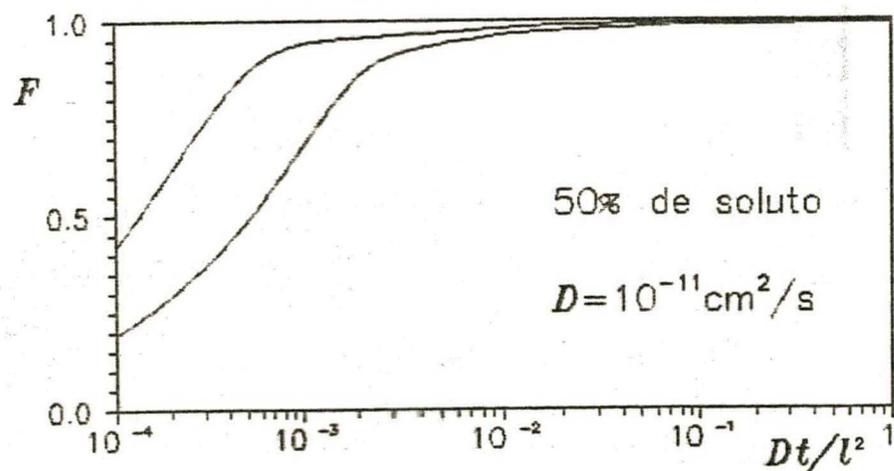
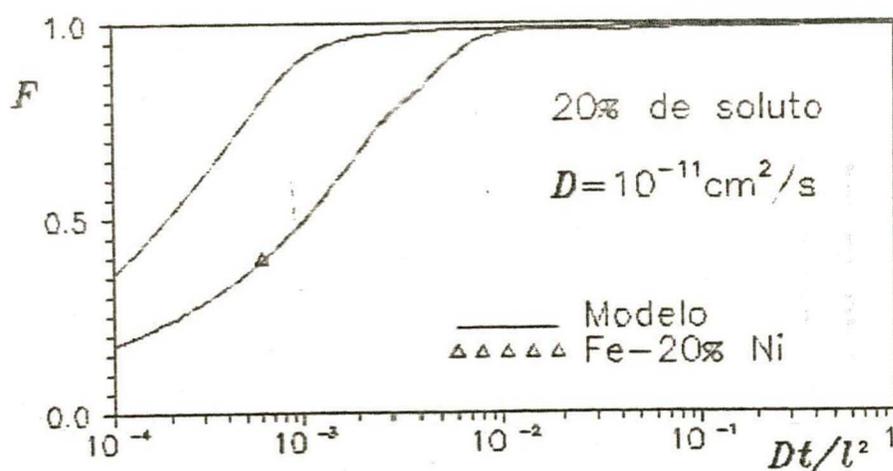
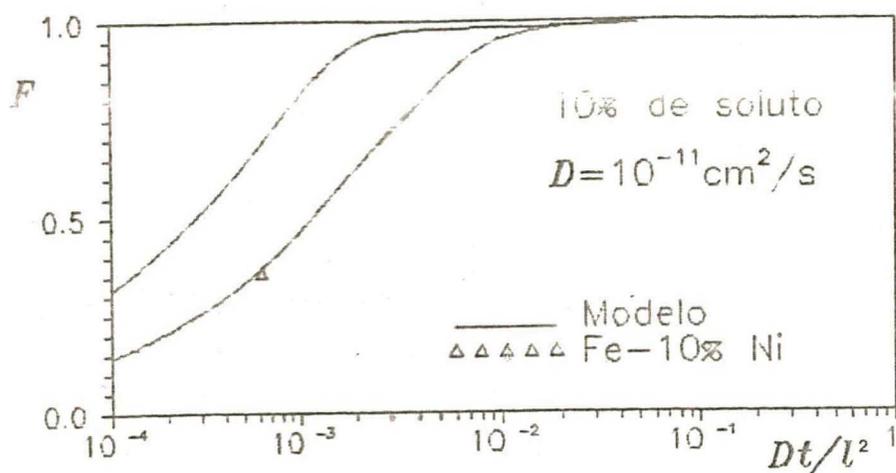


Figura 7.9 - Grau de homogeneização em função do tempo para teores de soluto de (a) 10%, (b) 20% e (c) 50%. Os resultados experimentais obtidos com liga Fe-10% Ni e Fe-20% Ni são também apresentados.

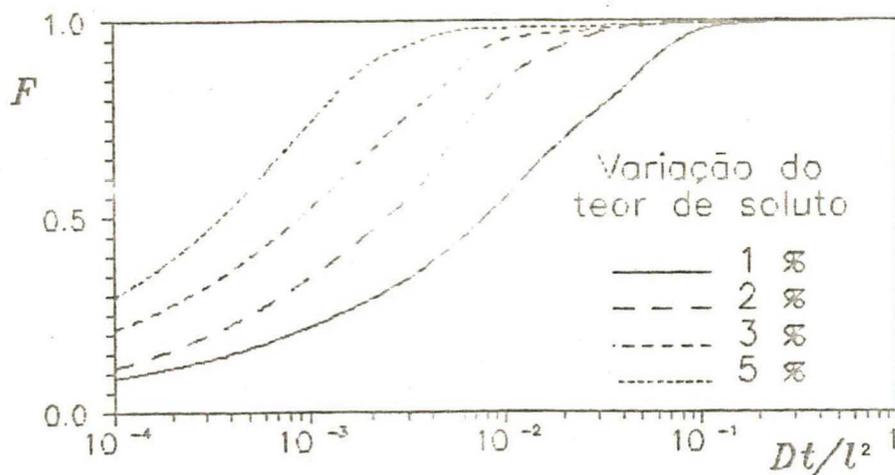


Figura 7.10 - Evolução temporal do grau de homogeneização para vários teores de soluto.

tado na Figura 7.10.

A solução numérica está diretamente relacionada ao parâmetro r (equação 7.8), definido como

$$r = \delta t / \delta x^2$$

onde δt é a variação no tempo adimensionalizado e δx é a distância entre dois pontos discretos. Uma variação de δx de 10^{-2} para 10^{-3} , p.ex., faz com que o parâmetro r varie de 1 para 100, quando δt é igual a 10^{-4} (valor adotado no modelo). Procurando demonstrar a estabilidade do método utilizado na solução numérica, obtiveram-se

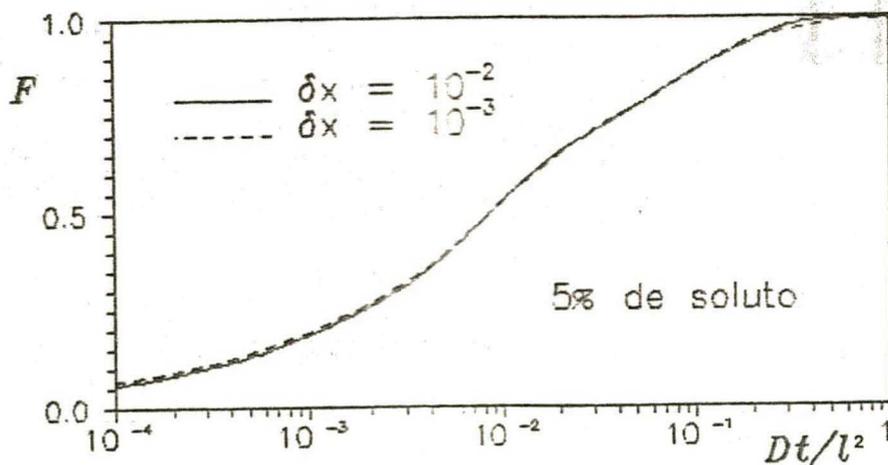


Figura 7.11 - Evolução temporal do grau de homogeneização em função da variação dos parâmetros de cálculo.

soluções para diversas variações de δx e δt . A Figura 7.11 apresenta um destes casos estudados.

7.3.2

Efeito da Variação do Coeficiente de Difusão

Conforme foi discutido no Capítulo 6 e esquematizado na Tabela 6.3, com a variação do coeficiente de difusão de 10^{-14} para 10^{-10} cm^2/s , p.ex., há uma alteração significativa no parâmetro Dt/l^2 . Desta forma, para sistemas onde o coeficiente de interdifusão for mais elevado, propõe-se que

- a faixa de variação do grau de homogeneização em função do tempo (adimensionalizado) seja deslocada proporcionalmente ao valor do coeficiente de difusão do sistema em estudo.

A Figura 7.12 apresenta este deslocamento proposto para 20% de soluto em comparação com dados experimentais contidos em [95] para liga Ni-20% Cu (em peso), com diferentes tamanhos de partículas, sinterizada em temperaturas distintas. Pode-se observar que, embora ocorram discrepâncias entre os resultados dos dados experimentais e do modelo, este se adequa perfeitamente aos tempos de sinterização usados na prática. As discrepâncias verificadas são decorrentes de o modelo não considerar a etapa de aquecimento e influência marcante da difusão superficial (tempos cur-

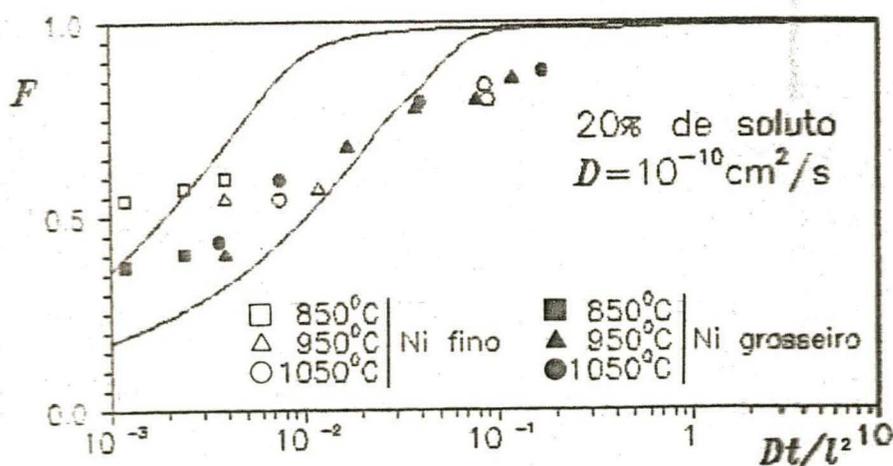


Figura 7.12 - Grau de homogeneização para pares de maior coeficiente de interdifusão em comparação com dados de resultados experimentais [95]. Teor de soluto = 20%.

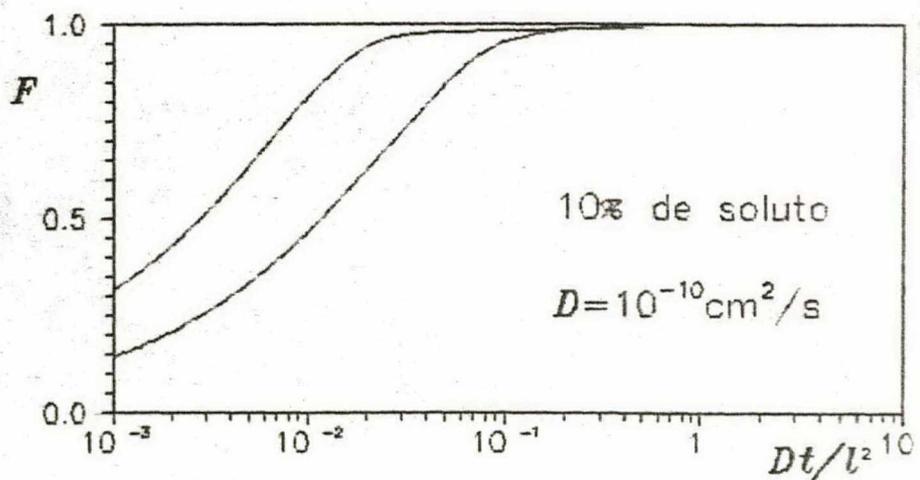
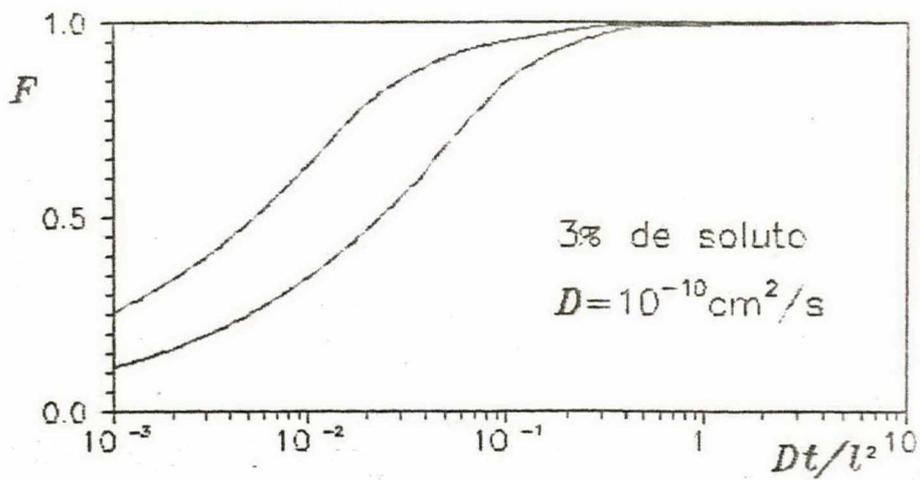
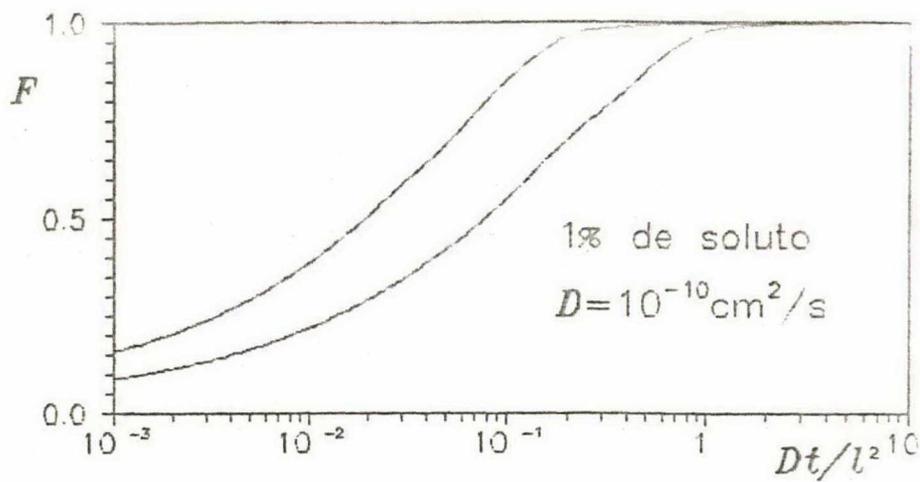


Figura 7.13 - Evolução temporal do grau de homogeneização para maiores valores do coeficiente de interdifusão. (a) 1%, (b) 3% e (c) 10% de soluto.

tes), e a variação do coeficiente de interdifusão com a evolução da homogeneização (tempos longos).

Na Figura 7.13 pode-se observar este mesmo efeito para teores de 1%, 3% e 10% de soluto.

7.3.3

Sinterização com Fase Líquida Transiente

Durante o aquecimento até a temperatura de sinterização, regiões do compactado podem formar uma fase líquida. Em condições de boa molhabilidade, a fase líquida flui entre os contatos das partículas e deposita-se nos poros. Se a estrutura das partículas não for muito rígida, as forças capilares podem causar um rearranjo nas mesmas. Após este rearranjo primário, segue-se a dissolução de material sólido nas interfaces sólido-líquido de maior potencial químico e a reprecipitação em posições de menor potencial químico, resultando num melhor empacotamento. A interdifusão entre os componentes leva à variação de composição química e ao conseqüente desaparecimento da fase líquida, acompanhado do coalescimento das partículas, fechamento dos poros e acomodação de forma. Após esta etapa, a cinética de estado sólido controla a taxa de sinterização. Este processo é descrito com maiores detalhes no Capítulo 3.

O aparecimento de fase líquida durante a sinterização leva à adição dos termos convectivos à equação de Fick. A equação resultante é de natureza matemática complexa, já que as equações diferenciais parciais de massa, momento e energia devem ser solucionadas em um domínio irregular cuja forma depende do tempo e, ainda, do transporte de energia local na interface sólido-líquido.

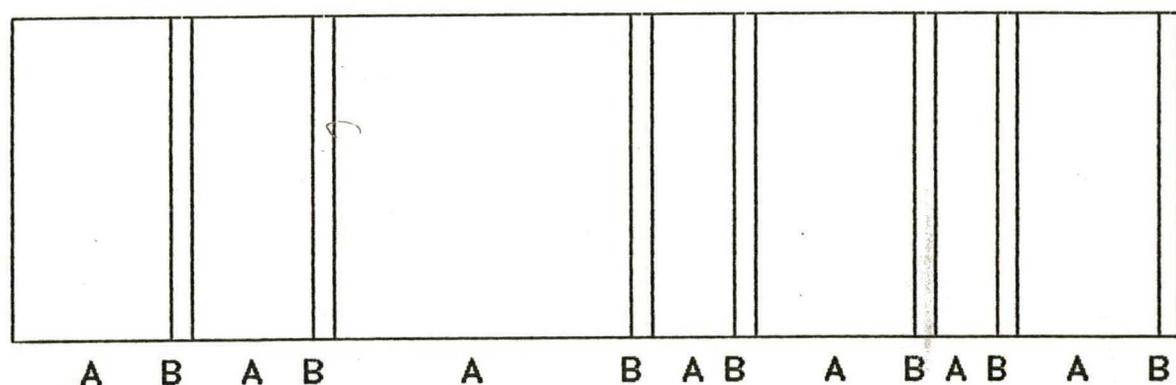
Por outro lado, o líquido formado tem sua composição química variável ao longo do tempo e não existe na literatura dado algum sobre o número de Prandtl, por exemplo, para uma dada composição sequer.

Embora o tempo médio de sinterização seja de cerca de 60 minutos, tem-se, na maioria dos casos, a presença de fase líquida transiente apenas durante a etapa de aquecimento ou, no máximo, nos primeiros minutos de sinterização. Isto deve-se basicamente a dois fatores. Primeiro, o volume de fase líquida é bem inferior ao

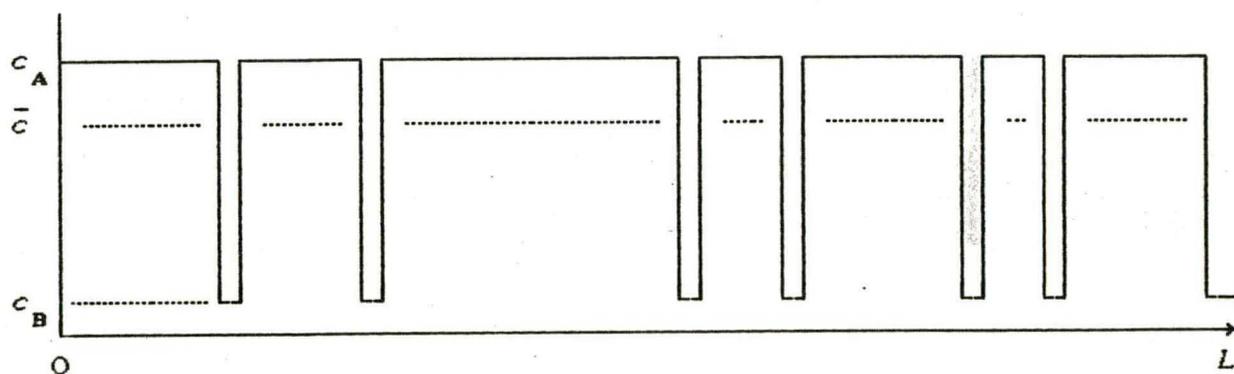
volume de fase sólida. Tendo este líquido boa molhabilidade, ele flui rapidamente, formando um filme entre os contatos das partículas. Segundo, como a difusividade na fase líquida é muito mais eficiente que na fase sólida, a interdifusão é acelerada e a consequente mudança na composição química do líquido leva a sua solidificação.

Assim, ao ser alcançada a temperatura de sinterização, já se tem um alto grau de homogeneização e, como consequência do fluxo de metal fundido entre as partículas sólidas, uma mudança microestrutural apreciável.

Desta forma, considerando-se que a parcela convectiva é



(a)



(b)

Figura 7.14 - (a) Representação do modelo das lamelas alternadas de espessuras distintas e não uniformes após a ocorrência de fase líquida transiente, e (b) perfil de concentração associado (c_A = concentração do componente A; c_B = concentração do componente B; \bar{c} = concentração média da liga).

uma etapa curta no processo como um todo, mas que tem uma influência marcante, já que altera significativamente a forma do domínio, bem como seu perfil de concentração, propõe-se:

- que o fluxo de metal fundido seja considerado como instantâneo e o problema seja tratado como puramente difusivo;

- que as condições iniciais retratem com fidedignidade as alterações verificadas quando da ocorrência de fase líquida. Para tal, propõe-se que a equação da segunda lei de Fick seja solucionada sobre um arranjo de partículas como o representado na Figura 7.14;

A Figura 7.15 apresenta os resultados de dados experimentais para liga Fe-5% Mn, e o resultado numérico obtido quando da solução sobre o modelo acima proposto. Pode-se verificar uma boa concordância de resultados, pelo menos bem superior as até então encontradas.

Para tempos curtos, fica evidenciada a influência da etapa de aquecimento e difusão superficial sobre o grau de homogeneização, efeitos não considerados no modelo. Para tempos longos, a variação do coeficiente de interdifusão faz com que o modelo preveja valores um pouco mais elevados que os obtidos na prática. Todavia, dentro dos tempos usuais de sinterização, o modelo apresenta concordância bastante satisfatória.

A Figura 7.16 mostra soluções numéricas para variações de teor de soluto de 3%, 5%, 8% e 10%, quando da ocorrência de

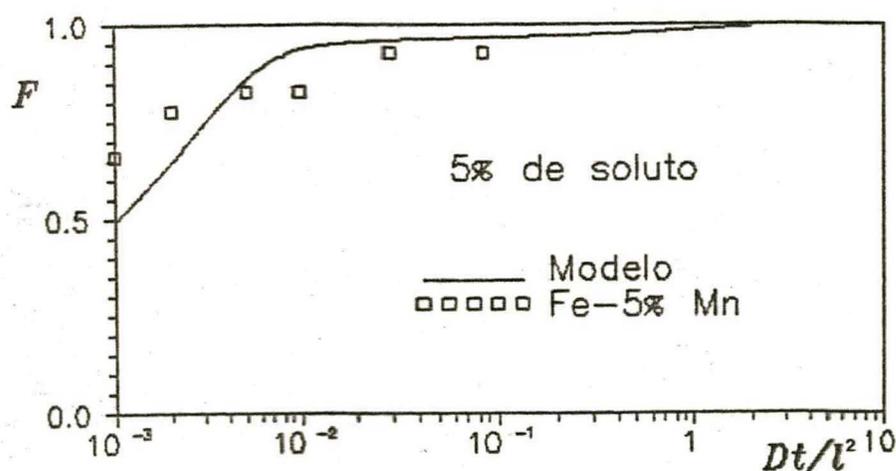


Figura 7.15 - Grau de homogeneização previsto quando da presença de fase líquida transiente, em comparação com resultados experimentais, para liga Fe-5% Mn.

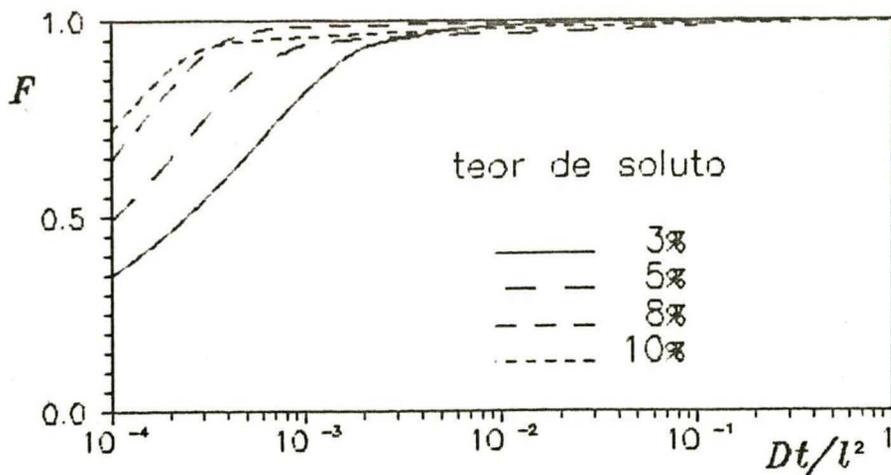


Figura 7.16 - Evolução temporal do grau de homogeneização quando da presença de fase líquida transiente para teores de soluto de 3%, 5%, 8% e 10%.

fase líquida transiente.

Da mesma forma que anteriormente proposto, alterações de uma ou mais ordens de grandeza no coeficiente de interdifusão devem ser devidamente consideradas pelo deslocamento das curvas numéricas proporcionalmente ao longo de Dt/l^2 .

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O grau de homogeneização obtido na sinterização de compactados de misturas de pós comerciais é dependente de diversos fatores, entre os quais se destacam:

- a composição química da liga, que afeta não só o gradiente de concentração, como também a distância de difusão;
- o tempo de sinterização, que propicia a evolução do processo de homogeneização;
- a temperatura de sinterização, que está diretamente relacionada à velocidade de transporte de matéria;
- o tamanho de partícula que, por estar associado a quantidade de superfície livre presente, contribui no transporte de matéria por difusão superficial, e ainda influi sobre a homogeneidade da mistura, alterando, conseqüentemente, as distâncias de difusão;
- a velocidade de aquecimento, que possibilita um maior ou menor grau de interdifusão entre os componentes até que a temperatura de sinterização seja alcançada.

A intensidade de cada um destes fatores depende do sistema de liga em análise, observando-se a forte influência do coeficiente de interdifusão dos componentes do sistema, da pressão de vapor dos mesmos e da presença de fase líquida transiente sobre o

grau de homogeneização alcançado na sinterização.

A comparação entre o grau de homogeneização obtido nos experimentos com aquele previsto nos modelos matemáticos contidos na literatura, apresentou boa concordância de forma, contudo, em termos quantitativos, divergiu significativamente.

Com base nestas análises, propõe-se, no presente trabalho, um modelo geométrico alternativo, onde o compactado é representado por um conjunto de lamelas alternadas de tamanho e distribuição não uniformes.

As soluções numéricas da equação da segunda lei de Fick sobre o modelo proposto, usando o método dos elementos finitos, apresentaram excelentes resultados, quando comparados aos dos dados experimentais.

Devido à influência marcante do tamanho e distribuição não uniformes de partículas encontrados em um compactado comercial, conforme também evidenciado pelos resultados numéricos, propõe-se que o grau de homogeneização em função do tempo de sinterização seja expresso não por uma única curva, mas por uma faixa de variação, associada à composição química da liga em análise. Esta proposição foi fundamentada no fato de que o tamanho médio de partícula usado nos cálculos não é um parâmetro correto, já que não se verifica uma influência linear entre o tamanho de partícula e a cinética do processo.

Quando os resultados de dados experimentais são comparados aos numéricos, utilizam-se o tamanho médio de partícula como parâmetro l e o coeficiente de difusão volumétrica como parâmetro D . Em decorrência, verifica-se que, na fase inicial do processo, o grau de homogeneização previsto nos modelos é inferior aquele obtido dos experimentos. Já para tempos longos de sinterização, os modelos preveem valores superiores aos obtidos na prática. Esta discrepância, na fase inicial do processo, é decorrente da parcela significativa de contribuição no transporte de matéria devida à difusão superficial e ao longo de defeitos cristalinos. Com a evolução do processo, há a redução da superfície livre e dos defeitos cristalinos e a alteração no coeficiente de interdifusão volumétrica decorrente da variação de concentração. Além disso ocorre, à medida que o processo evolui, um aumento das reais distâncias de difusão devido à maior concentração inicial do componente de liga em certos pontos do compactado (mistura não homogênea), em função

da distribuição de partículas de tamanho não uniforme. Considerando a impossibilidade prática de substituir-se os valores corretos de D e l a cada tempo de sinterização considerado, propõe-se um deslocamento relativo da faixa de variação do grau de homogeneização, quando houver uma mudança em ordem de grandeza do coeficiente de interdifusão volumétrica dos componentes da mistura, como decorrência da indefinição de D e l .

Visando considerar a influência da formação de fase líquida transiente sobre o grau de homogeneização obtido na sinterização, propõe-se um modelo similar, onde agora cada lamela do componente não liquefeito é rodeada por finas lamelas do componente que sofreu fusão. Os resultados numéricos da solução da equação da segunda lei de Fick por elementos finitos sobre este modelo apresentaram boa concordância com os de dados experimentais, mostrando a validade desta hipótese. Considerações similares sobre a influência do coeficiente de interdifusão dos componentes da mistura, feitas no desenvolvimento do presente trabalho, mostram-se coerentes.

Pelo exposto, os modelos propostos mostram-se muito úteis na análise física do problema, permitindo antever o efeito da variação de parâmetros do processo sobre a evolução da homogeneização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Singer, R.F., Recent Developments and Trends in High Strength PM Materials, *Powder Metall.Int.*, Vol.18 Nº 2 (1986) 79-82.
- [2] Thamburaj, R., Wallace, W., Chari, Y.N., Prakash, T.L., Influence of Processing Variables on Prior Particle Boundary Precipitation and Mechanical Behaviour in PM Superalloy APK1, *Powder Metall.*, Vol.27 nº 3 (1984) 169-180.
- [3] Bauer, R., Process Requirements for Sintering Mass Produced, High Quality P/M Components, *Rep. Met.Powder Rep.*, Vol.32 Nº 11 (1977) 1-8.
- [4] Hall, D.W., Mocarski, S., Update on P/M Automotive Applications, *Int.J.Powder Metall.Powder Technol.*, Vol.21 Nº 2 (1985) 79-109.
- [5] Johnson, P.K., Winning Parts Show High Strength and Cost Savings, *Int.J.Powder Metall.*, Vol.22 Nº 4 (1986) 267-272.
- [6] Ehlert, S.C., Kühn-Arroyo, I., Klein, A.N., Técnica de Produção de Aços Sinterizados de Alta Resistência, *Proc. 45º Cong. da Assoc. Bras. de Metais*, Vol.1 (1990) 315-333.

- [7] Ehlert, S.C., Kühn-Arroyo, I., Klein, A.N., Forjamento a Frio de Pré-Formas Pré-Sinterizadas: Influência do Grau de Deformação e da Pressão de Forjamento Sobre a Porosidade, *Proc. 45º Cong. da Assoc. Bras. de Metais*, Vol.2 (1990) 39-52.
- [8] Ehlert, S.C., Kühn-Arroyo, I., Klein, A.N., Forjamento a Frio de Pré-Formas de Aço Liga Sinterizado: Parte I - Análise Microestrutural, *Proc. 9º CBECIMAT (Cong. Bras. de Eng. e Ciência dos Materiais)*, (1990) 278-281.
- [9] Ehlert, S.C., Kühn-Arroyo, I., Klein, A.N., Forjamento a Frio de Pré-Formas de Aço Liga Sinterizado: Parte I - Propriedades Mecânicas, *Proc. 9º CBECIMAT (Cong. Bras. de Eng. e Ciência dos Materiais)*, (1990) 282-285.
- [10] Ehlert, S.C., Kühn-Arroyo, I., Klein, A.N., Production of Cold Formed Medium and Highly Alloyed P/M Preforms, *Metalurgia International*, Vol.3 Nº 8 (1990) 26-31.
- [11] Nakagawa, T., Amano, T., Obara, K., Nishino, Y., Maeda, Y., On the Cold Forging of Sintered Iron Powder Preforms, *Proc. Machine to Design and Research Conf.*, Paper 62 (1975) 1-7.
- [12] James, W.B., Overview of High Density P/M Forming Processes, *Int. J. Powder Metall. Powder Technol.*, 21 (1985) 163-182.
- [13] Pease III, L.F., A Perspective on the Markets and Technology for Injection Molded Metal Powder and Ceramic Parts, *Int. J. Powder Metall.*, Vol.22 nº 3 (1986) 177-184.
- [14] Bowers, J.E., Injection Moulded Parts from Metal Powders, *Metalurgia*, Vol.55 nº 12 (1988) 610-612.
- [15] Gummeson, P.U., The Metal Injection Molding Opportunity - A Critical View, *Int. J. Powder Metall.*, Vol.25 nº 3 (1989) 207-216.
- [16] The Dawning of a New Age for Advanced Materials and Processes, *Metals Industry News*, Vol.5 (1988) 4-9.

- [17] Shima, S., Alexander, J.M., The Interrelation of Density and Hardness in the Isostatic Compaction of Powders, *Proc. Machine to Design and Research Conf., Paper 33 (1975) 1-8.*
- [18] Angers, R., Couture, A., A New Approach to Increasing the Compressibility of Iron Powders, *Int. J. Powder Metall., Vol. 22 N^o 2 (1986) 81-89.*
- [19] German, R.M., Christian, K.D.J., Sacher, R.S., Hall, L.L., Reinert, J., Comparative Evaluation of Lubricants for Ferrous Structural Alloys, *Metal Powder Report, Vol. 42 N^o 11 (1987) 781-786.*
- [20] Tengzelius, J., Engstrom, U., Influence on Precision of PM Parts of Various Binder Additions to Powder, *Powder Metall., Vol. 28 N^o 1 (1985) 43-48.*
- [21] Gopa Kumar, K., Pavithran, C., Rohatgi, P.K., Preparation of Copper-Coated Titania Particles for Composites, *J. Mats. Science, Vol. 15 (1980) 1588-1592.*
- [22] Virkar, P.D., The Precipitation of Metal Powders by Direct Reduction, *Chem. Ind. Develop., (1973) 21-23.*
- [23] Yoshizawa, A., Generation of Ultra-Fine-Powder via Gas-Phase Chemical Reaction, *J. Korean Inst. Met., Vol. 23 N^o 7 (1985) 706-715.*
- [24] Fischmeister, H.F., Ozerskii, A.D., Olsson, L., Solidification Structure of Gas-Atomized High-Speed Steel Powders, *Powder Metall., Vol. 25 N^o 1 (1982) 1-9.*
- [25] Vissokov, G.P., Manolova, K.D., Brakalov, L.B., Chemical Preparation of Ultra-Fine Aluminium Oxide by Electric Arc Plasma, *J. Mats. Science, Vol. 16 (1981) 1716-1719.*
- [26] Kimura, T., Takahashi, T., Yamaguchi, T., Preparation and Characteristics of Ni-Ferrite Powders Obtained in the Presence

- [27] Koursaris, A., Cacace, A., PM Techniques in Production of Steel Sections, *Powder Metall.*, Vol.32 N^o 2 (1989) 103-106.
- [28] Kieback, B.F., Schatt, W., Friedrich, E., Sintering of Titanium Alloyed Steels, *Powder Metall.*, Vol.28 N^o 2 (1985) 93-96.
- [29] German, R.M., Hwang, K.-S., Madan, D.S., Analysis of Fe-Mo-B Sintered Alloys, *Powder Metall.Int.*, Vol.19 N^o 2 (1987) 15-18.
- [30] Hamiuddin, M., Increasing Mechanical Properties of Steels Containing Transition Metal Carbides Master Alloy MCM and Phosphorus, *Int.J.Powder Metall. Powder Technol.*, Vol.20 N^o 4 (1984) 343-350.
- [31] Klein, A.N., "Untersuchungen Zur Herstellung und Eigenschaften Neuartiger Si-Mn-Legierter Sinterstähle". Tese. *Fakultat für Maschinenbau der Universität Karlsruhe*, (1983).
- [32] Klein, A.N., Oberacker, R., Thümmler, F., Development of New High Strength Si-Mn-Alloyed Sintered Steels, *Modern Develop. Powder Metall.*, Vol.15-17 (1985) 141-152.
- [33] Klein, A.N., Oberacker, R., Thümmler, F., Development of New High Strength Sintered Steels Containing Silicon and Manganese, *Rep. Met. Powder Rep.*, Vol.39 N^o 6 (1984) 1-4.
- [34] Klein, A.N., Oberacker, R., Thümmler, F., High Strength Si-Mn-Alloyed Sintered Steels - Microstructure and Mechanical Properties, *Powder Metall.Int.*, Vol.17 N^o 1 (1985) 13-16.
- [35] Klein, A.N., Oberacker, R., Thümmler, F., High Strength Si-Mn-Alloyed Sintered Steels - Sinterability and Homogenization *Powder Metall.Int.*, Vol.17 N^o 2 (1985) 71-74.
- [36] Klein, A.N., Salcedo, R.A., Kühn-Arroyo, I., Aços Sinterizados de Elevada Resistência Contendo Nb, Mo, Mn e Si, *Proc. 7^o CBECIMAT (Cong. Bras. de Eng. e Ciência dos Materiais)*, (1986)

- [37] Klein, A.N., Kühn-Arroyo, I., Salcedo, R.A., Aços Sinterizados de Resistência Elevada, *Máquinas e Metais*, Vol.23 Nº 259 (1987) 40-43.
- [38] Kühn-Arroyo, I., Klein, A.N., Palma, E.S., Desenvolvimento de Aços Sinterizados Estruturais contendo Mn, Si e P, *Proc.II ETUAN, (Enc. Tecnol. e Utilização dos Aços Nacionais)*, (1987) 884-896.
- [39] Kühn-Arroyo, I., Klein, A.N., Palma, E.S., Recentes Avanços na Técnica de Liga na Metalurgia do Pó Ferrosa, *Proc. 7º CBECIMAT (Cong.Bras.de Eng. e Ciência dos Materiais)*, (1986) 357-361.
- [40] Miura, H., Tokunaga, Y., The Effect of Phosphorus Additions on the Structure and Mechanical Properties of Sintered Iron Compacts, *Int. J. Powder Metall. Powder Technol. Vol.21 Nº 4 (1985) 269-280.*
- [41] Palma, E.S., Klein, A.N., Kühn-Arroyo, I., Desenvolvimento de Aço Sinterizado Ligado ao Mn e P, *Proc.VIII COBEM (Cong. Bras. de Eng.Mec.)*, (1985) 885-888.
- [42] Pickus, M.R., Improving Properties of P/M Steels Through Liquid Phase Sintering, *Int.J.Powder Metall. Powder Technol. Vol.20 Nº 4 (1984) 311-323.*
- [43] Salcedo, R.A., Klein, A.N., Kühn-Arroyo, I., Desenvolvimento de Aços Sinterizados de Alta Resistência contendo Nióbio como Elemento de Liga, *Proc. 7º CBECIMAT (Cong.Bras.de Eng. e Ciência dos Materiais)*, (1986) 345-349.
- [44] Pickens, J.R., Aluminium Powder Metallurgy Technology for High-Strength Applications, *J.Mats.Science*, Vol.16 (1981) 1437-1457.
- [45] Zapf, G., Hoffmann, G., Dalal, K., Effect of Additional

Alloying Elements on the Properties of Sintered Manganese Steels. *Powder Metall.*, Vol.18 N^o 35 (1975) 214-236.

- [46] Albano-Müller, L., Thümmler, F., Zapf, G., High-Strength Sintered Iron-Base Alloys Using Transition Metal Carbides, *Powder Metall.*, Vol.16 N^o 32 (1973) 236-256.
- [47] Klein, A.N., Kühn-Arroyo, I., Salcedo, R.A., Aços Sinterizados de Elevada Resistência ligados ao Nb, Mo, Mn e Si, *Proc. II ETUAN (Enc.Tecnol. e Utilização dos Aços Nacionais)*, (1987) 744-759.
- [48] Haynes, R., Development of Sintered Low Alloy Steels, *Powder Metall.*, Vol.32 N^o 2 (1989) 140-146.
- [49] Khaleghi, M., Haynes, R., Sintering and Heat Treatment of Steels Made from a Partially Prealloyed Iron Powder, *Powder Metall.*, Vol.28 N^o 4 (1985) 217-223.
- [50] Saito, T., High Strength PM Steels Without Heat Treatment, *Metal Powder Report*, Vol.43 N^o 7 (1988) 537-537.
- [51] Jandeska, W.F., Strength and Ductility Enhancement of Low Temperature Sintered Iron Powder Structures, *Metal Powder Report*, Vol.37 N^o 9 (1988) 461-466.
- [52] Chiou, S.Y., Wang, W.F., Precipitation Strengthening of Sintered Fe-Ni-Al Alloys, *Powder Metall.Int.*, Vol.18 N^o 6 (1986) 411-413.
- [53] Pease, L.F., An Approach to Near Full Density Components by Liquid Phase Sintering of Iron-Graphite Materials, *Metal Powder Report*, Vol.42 N^o 5 (1987) 339-352.
- [54] Bernardini, P.A.N., Marcondes, P.V.P., Klein, A.N., Gobbi, R. H., Sinterização em Baixa Temperatura de Ligas Ferrosas. Parte I: Critérios de Seleção de Aditivos e Potencial do Cu₉P, *Proc. III Sem. Metal. do Pó da ABM*, (1991) 167-183.

- [55] Marcondes, P.V.P., Bernardini, P.A.N., Klein, A.N., Debiassi, F., Sinterização em Baixa Temperatura de Ligas Ferrosas. Parte II: Influência do Teor de Cu_3P e da Temperatura de Sinterização nas Propriedades Mecânicas e na Precisão Dimensional, *Proc. III Sem. Metal. do Pó da ABM*, (1991) 185-199.
- [56] Heckel, R.W., Balasubramaniam, M., The Effects of Heat Treatment and Deformation on the Homogenization of Compacts of Blended Powders, *Metall.Trans., Vol.2* (1971) 379-391.
- [57] Kühn-Arroyo, I., Klein, A.N., Propriedades Mecânicas de Aços Sinterizados: Parâmetros de Influência, *Proc. 45º Cong. da Assoc. Bras. de Metais, Vol.2* (1990) 173-183.
- [58] Rosa, C.S., Kühn-Arroyo, I., Klein, A.N., Avaliação das Propriedades Mecânicas de um Aço Sinterizado Ligado ao Mn como Função do Grau de Homogeneização, *Proc. 42º Cong. da Assoc. Bras. de Metais, Vol.4* (1987) 395-408.
- [59] Rosa, C.S., Klein, A.N., Kühn-Arroyo, I., Blass, I., Homogeneização de Aços Sinterizados. Parte II - Influência do Grau de Homogeneização Sobre as Propriedades Mecânicas, *Proc. IX COBEM (Cong. Bras. de Eng. Mec.)* (1987) 1121-1124.
- [60] Kühn-Arroyo, I., Klein, A.N., Aços Sinterizados: Correlação Entre Propriedades Mecânicas e Microestrutura, *Proc. 8º CBECI-MAT (Cong. Bras. de Eng. e Ciência dos Materiais)*, (1988) 221-224.
- [61] Nakamura, M., Tsuya, K., Effect of Heat Treatment on Structure and Mechanical Properties of Sintered Fe-Ni Alloys, *Powder Metall., Vol.26 Nº 3* (1983) 149-154.
- [62] Kühn-Arroyo, I., Klein, A.N., Rosa, C.S., Homogeneização de Compactados de Misturas de Pós, *Proc. II Sem. Metal. do Pó da ABM*, (1989), 161-178.
- [63] ASM Committee, Physical Fundamentals of Consolidation, *Metals Handbook, ASM (Powder Metallurgy), Vol.7* (198) 308-321.

- [64] Lenel, F.V., "Powder Metallurgy-Principles and Applications". *Metal Powder Inds.Federation, Princeton (1980).*
- [65] Schatt, W., "Pulvermetallurgie: Sinter-und-Verbundwerkstoffe". *VEB, Leipzig, (1979).*
- [66] Hirschhorn, J.S., "Introduction to Powder Metallurgy". *American Powder Metallurgy Institute, New York, (1969).*
- [67] Hotza, D., "Produção de Pó de Cobalto via Redução CO_3O_4 por Hidrogênio em Leito Fluidizado". *Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, (1991).*
- [68] Engstrom, U., Glued Powder Mixes for Improved Tolerance Control. *Metal Powder Report, Vol.42 N° 1 (1987) 22-28.*
- [69] Muller, L.A., Filter Elements of Highly Porous Sintered Metals, *Powder Metall.Int., Vol.14 N° 2 (1983) 73-79.*
- [70] Chermant, J.L., "Les Ceramiques Thermomecaniques". *Presses du CNRS, Paris (1989).*
- [71] Oller, S., "Nuevos Materiales Estructurales Ceramicos en Ingeniería". *Centro Internacional de Metodos Numericos en Ingeniería, Barcelona, (1989).*
- [72] Zapatta, W.C., "Aceros Sinterizados con Niquel y Cobre". *Tese. Universidad Politecnica de Madrid, (1986).*
- [73] Pask, J.A., Thermodynamics and Mechanisms of Sintering, *Rep. Proc.Int.Symp.Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics, (1978) 1-27.*
- [74] Sierra, C.M., Lee, D., Modeling of Shrinkage During Sintering of Injection Molded Powder Metal Compacts, *Powder Metall.Int., Vol.20 N° 5 (1988) 28-34.*
- [75] German, R.M., "Liquid Phase Sintering". *Plenum Press, New*

- [76] Huppmann, W.J., Sintering to High Density, *Int. J. Powder Metall. Powder Technol.* Vol.21 N^o 3 (1985) 183-191.
- [77] James, B.A., Liquid Phase Sintering in Ferrous Powder Metallurgy, *Powder Metall.* Vol.28 N^o 3 (1985) 121-130.
- [78] Kaysser, W.A., Petzow, G., Present State Of Liquid Phase Sintering, *Powder Metall.* Vol.28 N^o 3 (1985) 145-150.
- [79] Kar, P.K., Upadhyaya, G.S., Liquid Phase Sintering of P/M High Speed Steels, *Powder Metall.Int.* Vol.22 N^o 1 (1990) 23-26.
- [80] Danninger, H., Homogenization and Pore Formation During Sintering with Transient Liquid Phase, *Powder Metall.Int.* Vol.20 N^o 1 (1988) 21-25.
- [81] German, R.M., Rabin, B.H., Enhanced Sintering through Second Phase Additions, *Powder Metall.* Vol.28 N^o 1 (1985) 7-12.
- [82] German, R.M., D'Angelo, K.A., Enhanced Sintering Treatments for Ferrous Powders, *Int.Met.Rev.* Vol.29 N^o 4 (1982) 249-272.
- [83] Miodownik, A.P., Figure of Merit for Activated Sintering, *Powder Metall.* Vol.28 N^o 3 (1985) 151-154.
- [84] Madan, D.S., German, R.G., Lall, C., High Strength Ferrous Alloys by Enhanced Sintering, *Metal Powder Report* Vol.42 N^o 5 (1987) 326-335.
- [85] Crank, J., "The Mathematics of Diffusion". Clarendon Press, Oxford (1986).
- [86] Olander, D.R., "Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements". Tech.Information Center/Energy Res.Develop.Administration, Springfield. (1977).

- [87] Reed-Hill, R.E., "Physical Metallurgy Principles". D. Van Nostrand Company, New Jersey, (1968).
- [88] Shewmon, P.G., "Diffusion in Solids". McGraw Hill, New York, (1963).
- [89] Burke, J., "The Kinetics of Phase Transformations in Metals". Pergamon Press, Oxford, (1965).
- [90] Shewmon, P.G., "Transformations in Metals". McGraw Hill, New York, (1969).
- [91] Cahn, R.W., Haasen, P., "Physical Metallurgy". North-Holland, Amsterdam, (1983).
- [92] Geguzin, Ya.Ye., Klinchuk, Yu.I., Paritskaya, L.N., Peculiarities of Void Formation During Mutual Diffusion in Specimens of "Closed" Shape, *Fiz. Metall. Metalloved*, Vol. 43 N^o 3 (1977) 127-134.
- [93] Solunskiy, V.I., Geguzin, Ya.Ye., Vacancy Distribution in a Diffusion Zone, *Fiz. Metall. Metalloved*, Vol. 32 N^o 6 (1971) 148-155.
- [94] Ugaste, Yu.E., Zaykin, Yu.A., Concerning the Concentration Dependence of Diffusion Coefficients in Binary Systems, *Fiz. Metall. Metalloved*, Vol. 37 N^o 6 (1974) 179-182.
- [95] Heckel, R.W., Diffusional Homogenization of Compacted Blends of Powder. In "Powder Metallurgy Processing", ed. H.A. Kuhn & G.A. Lawley, Academic Press, New York (1978), 51-97.
- [96] Heckel, R.W., Lanan, R.D., Tanzilli, R.A., Techniques for the Study Of Homogenization In Compacts of Blended Powders. In "Advanced Experimental Techniques in Powder Metallurgy", ed. J.S. Hirschorn & K.H. Roll, Plenum Press, New York (1970) 139-188.
- [97] Tanzilli, R.A., Heckel, R.W., Numerical Solutions of the Fi-

- nite, Diffusion-Controlled Two-Phase. Moving-Interface Problem (with Planar, Cylindrical and Spherical Interfaces), *Trans. Metall. Soc. AIME*, Vol. 242 (1968) 2313-2321.
- [98] Duwez, P., Jordan, C.B., Application of the Theory of Diffusion to the Formation of Alloys in Powder Metallurgy, *Trans. ASM*, Vol. 41 (1949) 194-212.
- [99] Blass, A., Difusão Unidirecional em Compactados Binários Monofásicos. *Proc. 7º CBECIMAT (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais)*, (1986) 363-366.
- [100] Fisher, B., Rudman, P.S., X-Ray Diffraction of Interdiffusion in Cu-Ni Powder Compacts, *J. Applied Physics*, Vol. 32 (1961) 1604-1611.
- [101] Kühn-Arroyo, I., Blass, A., Klein, A.N., Modelos para a Homogeneização de Misturas de Pós: Comparação entre os Métodos de Diferenças Finitas e Elementos Finitos, *Proc. X COBEM (Cong. Bras. de Eng. Mec.)*, (1989) 153-156.
- [102] Heckel, R.W., An Analysis of Homogenization in Powder Compacts Using the Concentric-Sphere Diffusion Model, *Trans. ASM*, Vol. 57 (1964).
- [103] Masteller, M.S., Heckel, R.W., Sekerka, R.F., A Mathematical Model Study of the Influence of Degree of Mixing and Powder Particle Size Variation on the Homogenization Kinetics of Compacted Blends of Powders, *Metall. Trans.*, Vol. 6A (1975) 869-876.
- [104] Larsson, L.E., Karlsson, B., Homogenization by One-Phase Diffusion, *Mats. Science Engrng.*, Vol. 20 (1975) 155-160.
- [105] Purdy, G.R., Kirkaldy, J.S., Homogenization by Diffusion, *Metall. Trans.*, Vol. 2 (1971) 371-378.
- [106] Karlsson, B., Larsson, L.E., Homogenization by Two-Phase Diffusion, *Mats. Science Engrng.*, Vol. 20 (1975) 161-170.

- [107] Weinbaum, S., Alloying of Metal Powders by Diffusion, *J. Applied Physics*, Vol. 19 (1948) 897-901.
- [108] Blass, A., Kühn-Arroyo, I., Klein, A.N., Homogeneização de Sinterizados Obtidos da Mistura de Pós: Modelação por Séries de Fourier, *Proc. 9º CBECIMAT (Cong. Bras. de Eng. e Ciência dos Materiais)*, (1990) 126-129.
- [109] Hansen, M., Anderko, K., "Constitution of Binary Alloys". *Mc Graw Hill, New York*, (1958).
- [110] Charushnikova, G.A., Chumakova, L.D., Peculiarities of the Crystal Structure of the α Martensite of Iron-Manganese Alloys, *Phys. Met. Metallography*, Vol. 48 (1979) 43-49.
- [111] Beaman, D.R., Isasi, J.A., Electron Beam Microanalysis - Part I, *Mat. Res. Stand., ASTM*, Vol. 11 (nov/71) 8-78.
- [112] Beaman, D.R., Isasi, J.A., Electron Beam Microanalysis - Part II, *Mat. Res. Stand., ASTM*, Vol. 11 (dez/71) 12-56.
- [113] Ferran, G., Análise por Microsonda Eletrônica, *Rev. Bras. Tecnol.*, Vol. 4 (1973) 41-67.
- [114] Nogueira, R.A., "Determinação de Heterogeneidades em $UO_2 - ThO_2$ por Meio de Microsonda Eletrônica". *Dissertação. IPEN* (1984).
- [115] Chambrelaud, S., Walder, A., Blavette, D., Early Stages of Precipitation Base Superalloy: An Atom-Probe Investigation, *Acta Metall.* Vol. 36 N° 12 (1988) 3205-3215.
- [116] Eckstein, H.J., "Wärmebehandlung von Stahl". *VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig*, (1973).
- [117] Desnoes, M., Mocellin, A., Final Stage in Sintered Fe-Ni Alloys: Metallographic Analysis of Martensite, *Proc. P/M Conf.* (1974) 153-169.

- |118| Smith, G.D., "Numerical Solution of Partial Differential Equations". *Oxford University Press, London, (1971)*.
- |119| Anderson, D.A., Tannehill, J.C., Pletcher, R.H., "Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer". *Hemisphere Publishing Corp., Washington, (1984)*.
- |120| Shih, T.M., "Numerical Heat Transfer". *Hemisphere Publishing Corp., New York, (1984)*.
- |121| Thomée, V., Finite Difference Methods for Linear Parabolic Equations. In "Handbook of Numerical Analysis", ed. P.G. Ciarlet & J.L. Lions, North-Holland, Amsterdam, (1990) 5-196.
- |122| Wood, W.L., Some Transient and Coupled Problems - A State-of-the-Art Review. In "Numerical Methods in Transient and Coupled Problems", ed. R.W. Lewis, E. Hinton, P. Bettess & B.A. Schrefler, John Wiley & Sons, New York, (1987) 149-177.
- |123| Chung, T.J., "Finite Element Analysis in Fluid Dynamics". *Mc Graw-Hill, New York, (1978)*.
- |124| Zienkiewicz, D.C., "El Metodo de los Elementos Finitos". *Ed. Reverté, Barcelona, (1980)*.