

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGEM

DESENVOLVIMENTO DE UMA LIGA DE ALUMÍNIO POR
PROCESSAMENTO EM MOINHO DE ALTA ENERGIA.

JOSÉ LESINA CÉZAR

M. Sc., Engenheiro Mecânico

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

1997

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGEM**

**DESENVOLVIMENTO DE UMA LIGA DE ALUMÍNIO POR
PROCESSAMENTO EM MOINHO DE ALTA ENERGIA.**

JOSÉ LESINA CÉZAR

M. Sc., Engenheiro Mecânico

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Metalurgia de Transformação

Porto Alegre

1997

II

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, Área de Concentração: Metalurgia de Transformação e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador:

Prof. Dr. Lírio Schaeffer
PPGEM - UFRGS

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Francisco Ambrósio Filho
Departamento de Engenharia de Materiais - IPEN

Prof. Dr. Arão de Matos Dias
ULBRA - Núcleo de Materiais e Processos

Prof. Dr. Eng. Telmo Roberto Strohaecker
UFRGS - PPGEM

Prof. Frederico Dick
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

A Deus, Senhor de todas as coisas.

Ao professor LÍRIO Schaeffer pela orientação deste trabalho.

Aos colegas e amigos, Arão, Verney, Mauro, Luís Eduardo e Luís Sérgio pelas sugestões, auxílios e estímulos prestados.

Aos colegas do Centro de Tecnologia da UFRGS.

Ao CNPq, pela bolsa de estudo concedida.

À ALCOA pela doação dos pós de alumínio.

Ao Laboratório de Altas Pressões - Instituto de Física da UFRGS, coordenado pelo Prof. João Alziro Jornada.

Ao Laboratório de Metalurgia Física (LAMET) coordenado pelo prof. Telmo Strohaecker, pela utilização do microscópio eletrônico de varredura.

À COPEsul pelos exames de microsonda.

À Delft University of Technology, na pessoa do Dr. Jurek Duszcyk pela colaboração prestada.

A Todos que direta ou indiretamente contribuíram em prol da concretização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	XIII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. ASPECTOS GERAIS DA METALURGIA DO PÓ	4
2.1. Produção de Pós Metálicos	4
2.2. Mistura dos Pós	4
2.3. Lubrificação do Pó	5
2.4. Compactação de pós metálicos	5
2.4.1 Compactação em Efeito Simples	6
2.4.2 Compactação de Duplo Efeito	6
2.4.3 Compactação de Duplo Efeito com Matriz Flutuante	6
2.4.4 Compactação de Múltipla Movimentação com Matriz Flutuante	6
2.5. Mecanismos de Escoamento Plástico	6
2.6. Sinterização	7
2.6.1. Mecanismos de Transporte de Material	9
2.6.2. A Força Motriz na Sinterização	10
2.7. O Processo de Conformação de Sinterizados	14
3. PRODUÇÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO POR METALURGIA DO PÓ	18
3.1. Estado da Arte	18
3.2. A Técnica da Metalurgia do Pó	20
3.3. Consolidação de Pós Metálicos	20
3.3.1. Elaboração da Liga/Mistura	20
3.3.2. Compactação de Ligas de Alumínio	21

3.3.3. Retirada de Lubrificante	21
3.3.4. Sinterização de Ligas de Alumínio M/P	22
3.3.5. Sinterização de Alumínio em Fase Líquida	23
3.4. Processamento de Ligas de Alumínio de Elevada Performance	24
3.4.1. Extrusão de Ligas de Alumínio	25
3.4.2. O Forjamento de Ligas de Alumínio Sinterizadas (Pré-formas)	26
4. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS METÁLICOS	27
4.1. Introdução	27
4.2. Princípios Básicos	28
4.3. Técnica de Fabricação Mecânica	28
4.4. Técnicas de Usinagem	29
4.5. Moagem	29
4.6. Outras Técnicas de Impacto	30
4.7. Técnica de Fabricação Eletrolítica	31
4.8. Técnica de Fabricação Química	32
4.9. Técnica de Fabricação por Atomização	33
4.9.1. Controle da Microestrutura nos Pós	33
4.9.2. O Controle da Microestrutura na Atomização	34
4.9.3. Limitações da Atomização	34
4.10. Caracterização dos Pós	35
4.10.1. Tamanho e Forma de Partícula	35
4.11. Técnicas de Medida	36
5. O PROCESSO DE <i>MECHANICAL ALLOYING</i>	38
6. ANÁLISE FÍSICA DO PROCESSO <i>MECHANICAL ALLOYING</i>	50
6.1. Eventos de Colisão	51
6.1.1. Colisão sem Pó	51
6.1.2. Colisão de Esferas com o Pó	53
6.2. Efeitos da Temperatura	55
6.3. Volume de Material Impactado	56

6.4. Resfriamento do Pó	57
6.5. Tempos de Moagem	57
7. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	60
7.1. Motivação para a Escolha da Liga	60
7.2. Escolha dos Parâmetros do Processo	61
7.2.1. A Preparação da Liga	61
7.2.2. Cálculo da Densidade Teórica da Liga	63
7.2.3. Cálculo de C.R. (Poder de Moagem)	63
7.2.4. Parâmetros Físicos Relacionados ao Processo	63
7.2.5. Contatos Hertzianos	64
7.2.6. Condições das Experiências	64
7.3. Parâmetros Analisados para Caracterização da Liga	65
7.3.1. Análise da Distribuição Granulométrica	65
7.3.2. Análise de Gás Residual	67
7.3.2.1. Princípios Gerais de Operação de um Analisador de Gás Residual	67
7.3.2.2. Análise do Conteúdo de Hidrogênio	67
7.3.2.3. Análise do Conteúdo de Oxigênio	68
7.3.3. Densidade Aparente	69
7.3.4. Curvas de Compressibilidade	71
7.3.5. Análise da Área de Superfície (B.E.T.)	75
7.3.5.1. Análise da Adsorção de Gás na Área de Superfície	76
7.3.5.2. Análise da Área Superficial com Permeabilidade de Gás	77
7.3.6. Análise de Difração de Raios-X	78
7.4. Consolidação dos Pós Obtidos por <i>Mechanical Alloying</i>	80
7.4.1. A Etapa de Compactação à Frio	80
7.4.2. A Etapa de Sinterização	80
7.4.3. O Forjamento de Sinterizados	82
7.5. Análise de Propriedades do Sinterizado-Forjado	83

7.5.1. Análise de Dureza e Microdureza	83
7.5.1.1. Análise de Microdureza	83
7.5.1.2. Análise de Dureza	84
7.5.2. Análise de Tensões de Escoamento	85
7.5.2. Análise de Microestruturas Obtidas	89
7.5.2.1. Análise ao Microscópio Ótico	89
7.5.2.2. Análise ao Microscópio Eletrônico de Varredura	92
7.5.2.3. Análise Através de Microsonda	96
7.5.2.3.1. Análise Quantitativa	96
8. CONCLUSÕES	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
ANEXO 1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	
ANEXO 2 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Processos de fabricação para ligas de alumínio de alta performance obtidas através da metalurgia do pó. (CIP = Compactação Isostática à Frio; VHP = Prensagem à Quente à Vácuo).

Figura 2.1 - Estágios de Sinterização com Fase Líquida.^[9]

Figura 2.2. Efeitos de solubilidade do metal base e dos aditivos.^[10]

Figura 3.1 - Ciclo esquemático da sinterização para ligas de alumínio

Figura 4.1. Vista esquemática da ação de um moedor tipo *jarro* ^[2]

Figura 4.2. Vista esquemática de um equipamento para *Mechanical Alloying*.^[10]

Figura 4.3. Formação de pó metálico em uma célula eletrolítica ^[2]

Figura 4.4. Atomizador horizontal à gás ^[2]

Figura 6.1- Desenho esquemático ilustrando a geometria da colisão durante a compressão máxima de uma esfera numa superfície plana.^[62]

Figura 7.1. Esquema do equipamento para análise do conteúdo de Hidrogênio.

Figura 7.2 - Densidade Aparente das ligas M.A. em função do Tempo de Moagem

Figura 7.3. Curva de Compressibilidade a 1:30h.

Figura 7.4. Curva de Compressibilidade da Liga a 3:00 h.

Figura 7.5. Curva de Compressibilidade da Liga a 4:30h.

Figura 7.6. Curva de Compressibilidade para a Liga a 6:00 h.

Figura 7.7. Curva de Compressibilidade para a Liga a 12:00 h

Figura 7.8. Curvas de compressibilidade das ligas M.A.

Figura 7.9 - Difração de raios-X da amostra M.A. 1:30.

Figura 7.10 - Curva de densidade sinterizada em função do tempo de moagem.

Figura 7.11. Relações entre tempo de moagem e microdureza Vickers.

Figura 7.12 - Relações entre tempo de moagem e dureza HR_E.

Figura 7.13. Tensões de Escoamento a 300°C em função do tempo de moagem (M.A.) da liga Al-5Fe-12Si.

Figura 7.14 - Tensões de escoamento à 400°C em função do tempo de moagem (M.A.) da liga Al-5Fe-12Si.

Figura 7.15. Propriedades de Tensões de Escoamento da Liga Al-5Fe-12Si (M.A. 6h) a várias temperaturas.

Figura 7.16. Propriedades de tensão de escoamento a várias temperaturas, de liga convencionais 2618, ligas de Metalurgia do Pó e liga M.A. (Al 5%Fe 12%Si M.A).

Fig.7.17- Propriedades de tensão de escoamento (K_f) à 400°C de ligas de alumínio produzidas por Mechanical Alloying em diferentes tempos de moagem com ligas de alumínio citadas na literatura.

Figura 7.18- Microestrutura da liga Al-5%Fe-12%Si (1:30 h). Observa-se a formação de partículas aglomeradas. Aumento: 650 x, sem ataque.

Figura 7.19- Microestrutura da liga Al-5Fe-12Si (6 h). Observa-se a separação das partículas aglomeradas que se apresentam melhor distribuídas. Aumento 650 x, sem ataque.

Figura 7.20- Microestrutura da liga Al-5Fe-12Si (10 h). Observa-se partículas dispersas. Aumento: 650x, sem ataque.

Figura 7.21- Microestrutura da liga Al-5Fe-12Si (12 h). Observa-se uma distribuição destas partículas dispersas. Aumento: 650 x, sem ataque.

Figura 7.22 - Microestrutura da liga Al-5Fe-12Si (1:30 h). Observa-se a formação de partículas aglomeradas. Aumento: 1000 x, sem ataque.

Figura 7.23 - Microestrutura da liga Al-5Fe-12Si (3 h). Observa-se uma formação mais intensa das partículas aglomeradas. Aumento: 1000 x, sem ataque.

Figura 7.24- Microestrutura da liga Al-5Fe-12Si (6 h). Observa-se o início de partículas de segunda fase. Aumento: 1000 x, sem ataque.

Figura 7.25- Microestrutura da liga Al-5Fe-12Si (8 h). Observa-se uma fratura mais intensa das partículas intermetálicas aglomeradas. Aumento: 1000 x, sem ataque.

Figura 7.26 - Microestrutura da liga Al-5Fe-12Si.(12 h). Observa-se uma melhor distribuição das partículas intermetálicas. Aumento: 1000 x, sem ataque.

Figura 7.27 - Análise de microsonda qualitativa da amostra M.A. 1:30 hora

Figura 7.28 - Análise de microsonda qualitativa da amostra M.A. 12:00 horas.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Possíveis caminhos de difusão no processo de sinterização.^[7]

Tabela 2.2 - Efeitos da solubilidade na densificação.

Tabela 6.1- Relação de Energia de deformação plástica para energia elástica armazenada na colisão de esferas sem pó.^[62, 63]

Tabela 6.2 - Deformações calculadas e aumento de temperatura durante o impacto.^[62, 63]

Tabela 6.3 - Altura do cilindro inicial de pó durante a MA^[62, 63]

Tabela 6.4 - Tempos de moagem estimados para o equipamento *attritor* M.A.^[62, 63]

Tabela 7.1. Análise Granulométrica e Análise Química do Pó de Alumínio.

Tabela 7.2 - Diâmetro médio das partículas em função do número de horas.

Tabela 7.3. Quantidades de oxigênio e hidrogênio verificadas nas ligas obtidas por M.A.

Tabela 7.4 - Valores de área superficial específica (B.E.T.) para ligas M.A. 6 e 12 horas.

Tabela 7.5. Patamares de temperaturas de sinterização e respectivas medições de vácuo.

Tabela 7.6- Relações entre tempo de moagem e microdureza Vickers

Tabela 7.7 Relações entre tempo de moagem e dureza HR_E.

Tabela 7.8 - Propriedades mecânicas resultantes de ensaio de compressão à quente a 300°C e comparação com materiais convencionais (tecnologia do lingote) e com a liga produzida pelo processo RM.

Tabela 7.9 - Resultados de concentração de elementos presentes em cada fase, por análise de microsonda.

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

a	raio da partícula esférica. [mm]
A	área da partícula exposta à atmosfera. [m ²]
A_0	área ocupacional média da molécula adsorvida. [m ²]
A_t	área transversal. [m ²]
α	permeabilidade. [m ²]
C	Constante que relaciona a entalpia de adsorção. [-]
C.R.	relação de carga. [-]
C_p	calor específico do pó. [J/m ³]
D_m	diâmetro do moinho. [m]
D	densidade a verde. [g/cm ³]
d	diâmetro da amostra. [mm]
δ_{MAX}	deslocamento relativo dos centros de massa das esferas. [m]
E_{cin}	energia cinética. [J]
E_{eff}	módulo de Young efetivo. [MPa]
E	módulo de Young. [MPa]
$\dot{\epsilon}$	velocidade de deformação. [s ⁻¹]
ϵ	porosidade. [-]
g_p	constante geométrica relativa a pressão desenvolvida no contato Hertziano [-]
g_r	constante geométrica relativa ao raio Hertziano. [-]
g_τ	constante geométrica relativa ao tempo de colisão. [-]
h_i	altura instantânea do cilindro de pó. [m]
h_0	altura inicial do cilindro de pó retido entre as esferas de colisão. [m]
ht	coeficiente de transferência de calor. [J/m ²]
h	altura da amostra. [mm]
HR _E	dureza Rockwell E.
K	velocidade constante do processo de difusão.
L	comprimento do moinho. [m]
L_a	comprimento da amostra. [m]
λ	trajetória livre entre as colisões. [m]
m_e	massa das esferas. [g]
m	massa do pó. [g]
M_a	massa da amostra. [g]
M	massa molecular do gás adsorvido. [g]
n	expoente de difusão por superfície, difusão por contorno de grão, difusão volumétrica. [-]
n_b	número de esferas. [-]
N_0	número de Avogadro. [-]
P_{MAX}	Pressão máxima gerada na colisão. [N/m ²]
P	pressão parcial do adsorvido. [Pa]
P_0	pressão de saturação do adsorvido (depende do gás e da temperatura). [Pa]

Q	taxa de escoamento volumétrica. [m ³ /s]
R	raio de impacto das esferas. [m]
r_h	raio de Hertz. [m]
R	raio da esfera. [m]
ρ_B	densidade da esfera. [g/cm ³]
ρ_p	densidade do pó. [g/cm ³]
ρ	densidade teórica da liga. [g/cm ³]
ρ_{Al}	densidade teórica do alumínio. [g/cm ³]
ρ_{Si}	densidade teórica do silício. [g/cm ³]
ρ_{Fe}	densidade teórica do ferro. [g/cm ³]
ρ_a	densidade aparente de Arnold. [g/cm ³]
S_B	solubilidade do metal base. [-]
S_A	solubilidade do aditivo. [-]
σ	tensão de escoamento. [MPa]
S	área superficial. [m ²]
t	tempo de sinterização. [s]
τ_c	tempo entre colisões. [s]
T	temperatura da partícula de pó. [°C]
T_a	temperatura ambiente. [°C]
ΔT	variação da temperatura. [°C]
U	viscosidade de gás. [Pa.s]
U_E	energia elástica por unidade de volume. [J/m ³]
U_p	energia total de deformação plástica. [J]
u_p	trabalho de deformação plástica por unidade de volume. [J/m ³]
U_e	energia elástica. [J]
v'	velocidade da esfera. [m/s]
V_C	volume de pó impactado. [cm ³]
V	volume da partícula. [cm ³]
V	volume do furo [cm ³]
v_o	velocidade média do meio de moagem (esferas) [m/s]
w	peso da amostra [g]
X	quantidade de gás adsorvido a pressão P. [cm ³ /g]
X_m	quantidade de gás necessária para uma camada atômica. [cm ³ /g]
x	tamanho da zona intergranular. [m]

RESUMO

Este trabalho descreve o método de fabricação de uma liga de alumínio de alta performance visando aplicações a temperaturas elevadas.

A composição química básica da liga é :

Al -12% Si - 5% Ferro

O processo de manufatura empregado para a liga é o de *Mechanical Alloying* (M.A.). Esse processo utiliza energia através do impacto do meio de moagem (esferas e braços impulsores) com a massa do pó usada para produzir a liga. Envolve mecanismos de fratura e soldagem de partículas até a obtenção de estruturas refinadas, estruturas endurecidas por dispersão, estruturas amorfas e estruturas nanocristalinas, entre outras.

Esse processo é largamente utilizado em países desenvolvidos. É compatível com os processos modernos de fabricação de pós, como os de solidificação rápida (S.R.), *Reaction Milling* (R.M.) ou o método Osprey.

É descrito o processo M.A., e são apresentados alguns métodos de caracterização de ligas como análise de distribuição granulométrica, análise de gás residual, densidade aparente, curvas de compressibilidade, análise superficial específica (B.E.T.) e análise de difração de Raios-X.

São apresentados métodos de consolidação de pós obtidos por *Mechanical Alloying*, incluindo compactação à frio, sinterização com desgaseificação e forjamento à quente. Apresenta-se uma análise das propriedades de resistência ao escoamento obtidas. É feita uma comparação com as propriedades citadas na literatura para ligas manufaturadas através de métodos convencionais de fabricação (tecnologia do lingote) e para ligas obtidas por outros processos que envolvem a metalurgia do pó.

ABSTRACT

This work describes a high performance aluminium alloy manufacturing method to high temperatures applying.

Its basic chemical composition is :

Al -12% Si - 5% Iron

The processing method is Mechanical Alloying (M.A), using energy through the allowing producing powder mass milling impact (spheres and arm impeller). It goes through particles breaking and soldering process to attain refined, dispersion strengthened, amorphous, and nanocrystallines structures and more.

This process is wide employed in developed countries and compatible to the modern process in powder manufacturing, as Rapid Solidification (R.S.), Reaction Milling (R.M.) or Osprey method.

M.A. process is described and some methods of alloy characterizations are shown: residual gas analysis, apparent density, granulometric distribution analysis, compressibility curves, specific superficial analysis (BET), X-ray diffraction analysis.

Consolidation methods using powder from Mechanical Alloying process are shown, including cold compaction, sintering with degassing and hot forging. The yield stress properties obtained and a comparison to the literature cited manufacturing alloys properties are the following subject. The comparison goes through the regular alloy manufacturing (ingot metallurgy) and other process through powder metallurgy.

1. INTRODUÇÃO

Nos países desenvolvidos é comum a fabricação de peças de alumínio através da metalurgia do pó, pois este processo permite uma alta produtividade e apresenta relativamente um custo mais reduzido em comparação com processos convencionais que envolvem a tecnologia do lingote. Esta técnica utiliza matéria-prima oriunda da fusão subsequente ao emprego de processos de conformação e implica em perda de material, além da necessidade de operações secundárias de usinagem, tratamento térmico e acabamento, que conduzem a um custo final mais elevado para os componentes.

Para o desenvolvimento de ligas de alumínio através da metalurgia do pó, existem duas linhas de atuação principais:

- Metalurgia do pó (usualmente abreviada por M/P) convencional que envolve compactação e sinterização (custo mais baixo, propriedades razoáveis).
- Metalurgia do pó envolvendo processos especiais de fabricação visando a obtenção de ligas de alto desempenho (custo mais elevado, melhores propriedades).

Neste último caso são notáveis os avanços nas técnicas de produção de liga, entre as quais citamos a de solidificação rápida que envolve fusão com subsequente altas taxas de extração de calor (da ordem de 10^5 K/s) e a de *Mechanical Alloying* que envolve a fabricação de ligas no estado sólido através do emprego de energia proveniente do impacto entre os meios de moagem (esferas e braços impulsores do equipamento) e a massa de moagem (liga propriamente dita). Com as ligas obtidas através destes métodos e a posterior consolidação tais como a compactação isostática à frio ou à quente, extrusão e/ou forjamento, assegura-se uma microestrutura refinada com conseqüentemente propriedades superiores às obtidas por técnicas convencionais, além de garantir-se uma isotropia de propriedades. Entre as propriedades, pode-se citar, por exemplo: limite de resistência à tração e ao escoamento, alongamento, fadiga, tenacidade à fratura e combinações destas,

avaliadas tanto a temperatura ambiente quanto a altas temperaturas.

As possibilidades de aplicação para as ligas de alumínio são as mais diversas possíveis, envolvendo em geral, solicitações que requeiram:^[1]

- Resistência mecânica;
- Excelente usinabilidade;
- Estreitas tolerâncias dimensionais;
- Resistência ao calor;
- Estabilidade térmica;
- Resistência ao desgaste;
- Elevado módulo de elasticidade (ligas de alumínio- lítio).
- Baixa densidade.
- Resistência à corrosão.
- Emprego em temperaturas elevadas (ligas com adições de ferro e partículas cerâmicas - compósitos).

Modernamente estão sendo desenvolvidas ligas de alumínio, através da metalurgia do pó, onde busca-se uma combinação de propriedades aliando, por exemplo, alta resistência mecânica e à corrosão, resistência mecânica a altas temperaturas, entre outras possíveis combinações. Isto torna estas ligas candidatas potenciais para aplicações na indústria aeronáutica, automobilística, de maquinarias em geral, entre outras.

Para destacar alguns exemplos de possíveis peças a serem produzidas pela metalurgia do pó, cita-se:

- Componentes de trem de pouso, rotores de helicóptero e fuselagem principal (indústria aeronáutica).
- Projéteis, cápsulas de artilharia e capas de cartuchos (indústria militar).
- Bielas, pistões, engrenagens (indústria automobilística).
- Peças para a indústria eletrônica.
- Peças estruturais para maquinarias em geral (indústria têxtil, etc.)

A figura 1.1 ilustra um fluxograma onde constam os vários caminhos indicados para a consolidação de pós de alumínio. O procedimento adotado para

este trabalho é aquele que envolve a tecnologia de fabricação de ligas de alta performance através do processo de *Mechanical Alloying* (número 3). Os procedimentos e parâmetros de cada etapa deste trabalho são apresentados a seguir.

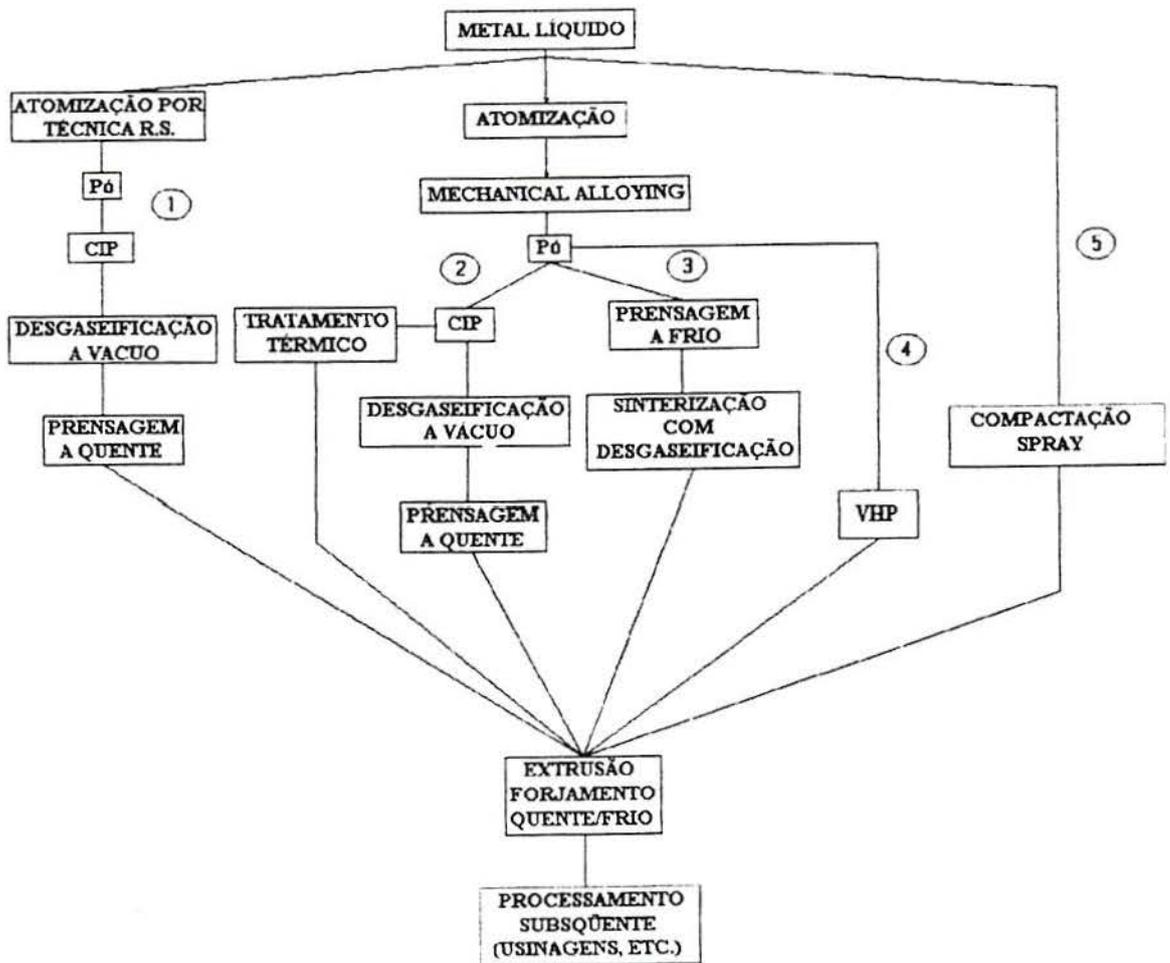


Figura 1.1. Processos de fabricação para ligas de alumínio de alta performance obtidas através da metalurgia do pó. (CIP = Compactação Isostática à Frio; VHP = Prensagem à Quente à Vácuo).

2. ASPECTOS GERAIS DA METALURGIA DO PÓ

2.1. Produção de Pós Metálicos

Os pós podem ser obtidos através de vários métodos que conferem propriedades aos mesmos. Entre estes pode-se citar 4 técnicas distintas: mecânica, química, eletrolítica e atomização. Cada método fornece características específicas, tais como: tamanho e forma de partícula, morfologia, densidade, área superficial, escoamento, etc., que influenciam as propriedades finais do produto. ^[1,2]

A manufatura dos pós de alumínio pode ser por atomização convencional, ou solidificação rápida a partir de ligas fundidas. Neste segundo processo, emprega-se altas taxas de extração de calor, da ordem de 10^4 a 10^6 K/s. Através da solidificação rápida obtém-se estruturas finas e refinadas e uma maior solubilidade dos segundos elementos de liga, diminuindo etapas de conformação mecanotérmicas com conseqüente economia do processo, obtendo-se, desta forma, ligas metálicas com melhores desempenhos. ^[1-5]

Como processo alternativo de fabricação de ligas, cita-se o processo de moagem por atrição conhecido na literatura inglesa por *Mechanical Alloying*. As propriedades obtidas por este processo são compatíveis às de solidificação rápida, com a vantagem de que neste processo, pode-se conseguir tamanhos de partículas extremamente pequenos, da ordem de nm. ^[6]

2.2. Mistura dos Pós

Nesta etapa, inclui-se a elaboração da composição estequiométrica da liga com adição de lubrificante.

O tipo de misturador é importante para determinar a eficiência da mistura. O volume de pó no misturador determina a eficiência do processo. Por exemplo, um volume entre 20 e 40% da capacidade do misturador é usualmente ótimo. A velocidade de rotação também tem um considerável efeito na eficiência da moagem. ^[1]

Uma velocidade lenta irá prolongar o tempo necessário para a obtenção de uma mistura adequada. Alternativamente, a rotação rápida irá conferir uma força centrífuga ao pó, que interfere no escoamento. As melhores misturas ocorrem quando as forças centrífugas são pequenas, mas não tão pequenas de forma que não ocorra turbulência.^[1,2]

2.3. Lubrificação do Pó

O atrito inter-partícula reduz o escoamento do pó e as propriedades de empacotamento. Um problema fundamental é o atrito entre a parede da matriz e o pó durante a prensagem. Desta forma, torna-se necessária a utilização de lubrificante para minimizar o desgaste da matriz e facilitar a extração da peça.^[1,2]

Há duas maneiras de lubrificação^[1, 7]: Lubrificação nas paredes da matriz e lubrificação do pó (entre partículas). A lubrificação nas paredes da matriz é preferida na teoria, mas não é fácil de incorporar em equipamentos de compactação automática. Para lubrificação dos pós metálicos, geralmente utilizam-se estearatos a base de zinco, lítio ou magnésio. A concentração destes lubrificantes pode atingir até 2%, sendo comum um tamanho médio de partículas de 30 µm.

2.4. Compactação de pós metálicos^[1, 2, 7, 8]

A compactação de pós metálicos tem as seguintes funções principais:

- Consolidar o pó no formato desejado;
- Atingir tanto quanto o possível as dimensões finais, levando-se em consideração as variações dimensionais após a sinterização;
- Atingir o nível e o tipo de porosidade desejada;
- Atingir a resistência adequada para o manuseio.

Entre os métodos mais usuais de compactação, podemos citar o de compactação em matriz, que representa a técnica de consolidação mais largamente utilizada.

Há vários tipos distintos de compactação em matriz, quais sejam:^[1,7,9]

2.4.1 Compactação em Efeito Simples

Esse sistema de compactação ocorre quando a pressão é transmitida a partir de um único punção.

2.4.2 Compactação de Duplo Efeito

Este sistema é utilizado para peças de um ou dois níveis que devem ser pressionados com forças a partir de duas direções, e produz peças com densidades mais uniformes do que na prensagem com movimento simples.

2.4.3 Compactação de Duplo Efeito com Matriz Flutuante

Neste sistema, o punção inferior permanece estacionário durante a compactação e a matriz é mantida em sua posição original pela ação hidráulica, pneumática ou mecânica. Durante a fase de compressão surge uma força de atrito entre os pós e as paredes da matriz que, quando supera a força que a suporta, provoca sua movimentação para baixo. Este movimento simula um deslocamento do punção para cima.

2.4.4 Compactação de Múltipla Movimentação com Matriz Flutuante

Neste sistema, em geral, há dois ou mais punções inferiores e superiores e estes são posicionados de tal forma que produzem vários níveis na peça.

2.5. Mecanismos de Escoamento Plástico ^[1, 8]

O comportamento do pó durante a etapa de compactação é de importância fundamental na metalurgia do pó.

Dois mecanismos básicos ocorrem durante a compactação sob pressão:

- movimentação das partículas.
- deformação e fratura das partículas.

O movimento de re-arranjo das partículas irá resultar em um empacotamento mais eficiente do pó, isto é, densificação. Tal movimento é limitado pelas forças de atrito desenvolvidas entre as partículas, a matriz, punções e machos.

Na produção de peças de alta densidade, os principais mecanismos de densificação são as deformações plásticas e elásticas; sendo que esta é recuperada quando da remoção do esforço de conformação e ejeção.

A resistência a verde do compactado resulta principalmente do entrelaçamento mecânico das irregularidades das partículas. Isto é fornecido pela deformação plástica durante a conformação superficial. A resistência a verde pode aumentar por:

- Aumento da rugosidade superficial das partículas;
- Aumento da área superficial do pó.
- Decréscimo da densidade aparente
- Decréscimo da oxidação e contaminação do pó;
- Aumento da densidade verde ou da pressão de compactação;
- Decréscimo do teor de certos aditivos interferentes (elementos de ligas, lubrificantes).

2.6. Sinterização ^[1, 7, 8]

Na metalurgia do pó, a sinterização é uma das etapas mais importantes. Através do aquecimento do material compactado em um forno, obtém-se a energia térmica necessária para iniciar a soldagem inter-partícula e beneficiar as propriedades. Este fenômeno ocorre por movimentos atômicos que atuam para eliminar a alta energia superficial associada às partículas compactadas.^[1, 7, 9]

A sinterização não é um processo simples dada a complexidade dos mecanismos nela envolvidos. Muitos materiais sinterizam pela combinação de ações que envolvem múltiplas maneiras de escoamento de massa. Variáveis tais como tamanho de partícula, temperatura e tempo influenciam os mecanismos desta etapa do processo.

De outra maneira, pode-se dizer que o processo de sinterização consiste na densificação de compactados porosos sob aquecimento através do transporte de matéria em escala atômica com ativação térmica.

A sinterização envolve o aquecimento do material a altas temperaturas, tipicamente entre 0,5 a 0,8 da temperatura de fusão, quando as partículas se unem

incipientemente. Este é um processo espontâneo, onde se observa uma diminuição de energia livre da amostra. A força motriz mais importante é a redução da área superficial, crescendo as partículas grandes às expensas das menores. A microestrutura resultante é composta de grãos individuais, separados pelos contornos de grão e, freqüentemente, por uma porosidade residual.

O tamanho de partícula desempenha um papel muito importante no processo de densificação que acompanha a sinterização dos pós. A taxa de densificação é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Isto significa que, quanto menor for o tamanho de partícula do pó, mais ativo será este no processo, respeitado um limite mínimo. Durante a sinterização, o transporte de matéria em escala microscópica é afetado pela diferença de pressão e mudanças na energia livre através de uma superfície curva. Pela discussão de modelos para sinterização a partir de considerações termodinâmicas, baseadas na difusão atômica ou iônica, que considerem a variação de energia livre de superfície referida e uma isotropia na tensão superficial dos pós, chega-se a equações para o gradiente de concentração ou pressão. A partir da existências destes gradientes, é possível o transporte de massa, da fonte ao sumidouro, por um caminho preferencial. A fórmula geral para as equações da cinética do processo, supondo uma geometria circular para o pescoço intergranular formado na sinterização, tem a seguinte forma geral:

$$(x/a)^n = Kt \quad (2.5.1)$$

em que x é o tamanho da zona intergranular, a o raio da partícula esférica, n é dependente do mecanismo (difusão por superfície, difusão por contorno de grão, difusão volumétrica, etc.), K é a velocidade constante do processo que depende, entre outras coisas, do coeficiente apropriado de difusão e t é o tempo.

2.6.1. Mecanismos de Transporte de Material.:^[1,7,8]

Há duas classes de mecanismos de transporte, quais sejam :

- Transporte de superfície (condensação - evaporação, difusão superficial).
- Transporte de volume (difusão no reticulado, difusão no contorno de grão e escoamento plástico).

Um conjunto de partículas devido a densidade de defeitos cristalinos apresenta um excesso de energia em relação ao seu estado estável (mínima energia). Este excesso de energia encontra-se distribuído no sistema da seguinte forma:

- Excesso de energia de superfície devido a elevada área superficial existente no sistema;
- Energia relacionada aos defeitos cristalinos existente em equilíbrio com esse excesso da superfície.

A existência de um potencial termodinâmico possibilita a ocorrência do processo de sinterização.

2.6.2. A Força Motriz na Sinterização ^[1,7,8,14,15]

As forças motrizes na sinterização são forças internas superficiais, freqüentemente chamadas forças capilares, bem conhecidas nos líquidos (gotículas de mercúrio).

Nos estágios iniciais de sinterização, outras forças, além das forças de tensões superficiais, podem contribuir para a movimentação atômica na sinterização; são as forças gravitacionais e as forças devido às tensões residuais, nos compactados. Somente uma pequena diferença no encolhimento é devido a forças gravitacionais.

As tensões residuais, induzidas até a superfície dos compactados durante a compactação, produzem uma pequena contribuição nas variações dimensionais na sinterização em temperaturas baixas.

Muitos mecanismos de transporte de material são costumeiramente distinguidos:

- Evaporação e Condensação.
- Escoamento difusional.
- Escoamento viscoso.

- Escoamento plástico.

Conforme já visto, de maneira simplificada, os processos de difusão ocorrem devido a gradientes de concentração de lacunas existentes entre as diversas regiões do sistema de partículas. Sabe-se, contudo, que a concentração de lacunas existentes no volume imediatamente abaixo de uma superfície está relacionado com o raio de curvatura desta superfície. Para raios côncavos, a concentração é menor que a concentração de equilíbrio existente no núcleo da partícula. Para raios convexos a concentração é maior nas regiões próximas ao pescoço. Se a temperatura permitir, ocorrerá migração de lacunas de regiões de maior concentração para regiões de menor concentração. Difusão de lacunas num sentido implica em difusão de átomos no sentido oposto. Tem-se assim, fluxo de material para a região de pescoço acarretando esferoidização e diminuição do poro.

O mecanismo de difusão pode ocorrer por cinco “caminhos” diferentes, conforme indica a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Possíveis caminhos de difusão no processo de sinterização.^[7]

Número	Sorvedouro do Material Fonte de Lacunas	Caminho de Difusão	Fonte de Material Sorvedouro de Lacunas
1	Pescoço	Reticulado	Superfície
2	Pescoço	Superfície	Superfície
3	Pescoço	Reticulado	Contorno de grão
4	Pescoço	Contorno de grão	Contorno de grão
5	Pescoço	Reticulado	Discordâncias

Apesar de ocorrerem simultaneamente, as velocidades de contribuição para a sinterização dos mecanismos são diferentes. Isto é devido ao fato destes mecanismos serem diferentemente dependentes da geometria do sistema, da temperatura e dos parâmetros intrínsecos do material. Pode-se controlar os mecanismos através das condições de sinterização para que ocorra ou não densificação preferencial visando-se a obtenção de um produto final com as características de porosidade desejadas.

No estágio inicial, o movimento das partículas é dominado pelos gradientes de curvatura próximos do pescoço criado entre as mesmas. A estrutura do poro é aberta e completamente inter-conectada, embora a forma do poro não seja muito plana.^[8]

No estágio intermediário, a estrutura do poro torna-se mais plana e tem uma estrutura cilíndrica inter-conectada. As propriedades do compactado são desenvolvidas predominantemente neste estágio. A densidade situa-se entre 70 e 92% da densidade teórica.^[8]

No estágio final, os poros tornam-se esféricos e o crescimento do grão torna-se evidente.^[8]

Pode-se utilizar fases aditivas que beneficiam a taxa de difusão durante a sinterização. Estas fases podem ser usadas para estabilizar a estrutura do cristal ou mais tipicamente para formar uma fase líquida visando o aumento da taxa de sinterização. A sinterização com fase líquida é uma opção atrativa para muitos materiais de alta performance, porque conferem excelentes propriedades finais.

Estes estágios do processo associados com a clássica sinterização em fase líquida, podem ser vistos da seguinte maneira, como ilustra a Fig. 2.1, abaixo:

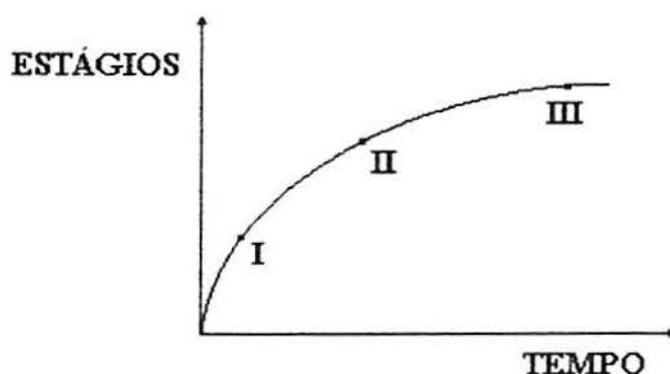


Figura 2.1 - Estágios de Sinterização com Fase Líquida.^[9]

Desta forma, na sinterização com fase líquida existem três estágios que ocorrem em função do tempo, a saber :

I - Re-arranjo - Escoamento do líquido, penetração e re-empacotamento,

densificação rápida ou crescimento, deslizamento de partícula.

II - Solução - Re-precipitação - densificação com controle difusional, acomodação da forma; crescimento do grão; formação de pescoço.

III - Estado Sólido - Estrutura rígida, crescimento de pescoço, crescimento do grão, coalescência, engrossamento do poro.

Neste tipo de sinterização, o líquido pode fornecer um rápido transporte de massa e portanto uma rápida sinterização poderá ocorrer se certos critérios são estabelecidos:

- O líquido deve formar um filme em torno da fase sólida garantindo uma molhabilidade nas partículas.

- O líquido deve ter solubilidade para com o sólido.

- O transporte de difusão para os átomos sólidos dissolvidos no líquido deverá ser alto o suficiente para assegurar uma rápida sinterização.

A combinação da molhabilidade, escoamento do líquido e re-arranjo de partículas, contribuem para uma rápida troca de volume no compactado.

Os produtos sinterizados com fase líquida apresentam melhores propriedades mecânicas se comparados com os sinterizados com fase sólida.

Os efeitos de solubilidade do metal base e dos aditivos implicam na densificação ou no crescimento do poro conforme ilustra a Fig. 2.2.^[10]

Se a relação entre solubilidade do metal base (S_B) e a do aditivo (S_A) for maior que um, ocorre densificação e se a relação entre a solubilidade do metal base e a do aditivo for menor que um, ocorre o crescimento do poro.

A resistência fraca da ligação implica em baixa energia de ativação e rápida difusão.

A baixa temperatura eutética é a mais favorável.

A tabela 2.2, a seguir, apresenta os efeitos de solubilidade na densificação.

Tabela 2.2 - Efeitos da solubilidade na densificação.

Base (S _B)	Aditivo (S _A)	S _B /S _A Solubilidade Relação, (at. %)	Comportamento do Poro
Al	Zn	0.004	crece
Cu	Al	0.1	crece
Cu	Sn	0.001	crece
Cu	Ti	4	contraí
Fe	Al	0.02	crece
Fe	B	7	contraí
Fe	Cu	0.07	crece
Fe	Sn	0.01	crece
Fe	Ti	3	contraí
Mo	Ni	20	contraí
Ti	Al	0.0003	crece
W	Fe	5	crece

$S_B/S_A < 1$, poro cresce.

2.7. O Processo de Conformação de Sinterizados ^[1, 7, 9, 11, 12, 13, 17]

Para a conformação de sinterizados, existem vários processos. Estes são escolhidos em função da aplicabilidade da liga, sempre considerando-se as propriedades requeridas e a relação custo-benefício.

Os processos usuais para a conformação de sinterizados no qual se busca uma densidade próxima da densidade teórica, são os seguintes:

Prensagem isostática a quente (HIP)

Prensagem isostática a frio (CIP)

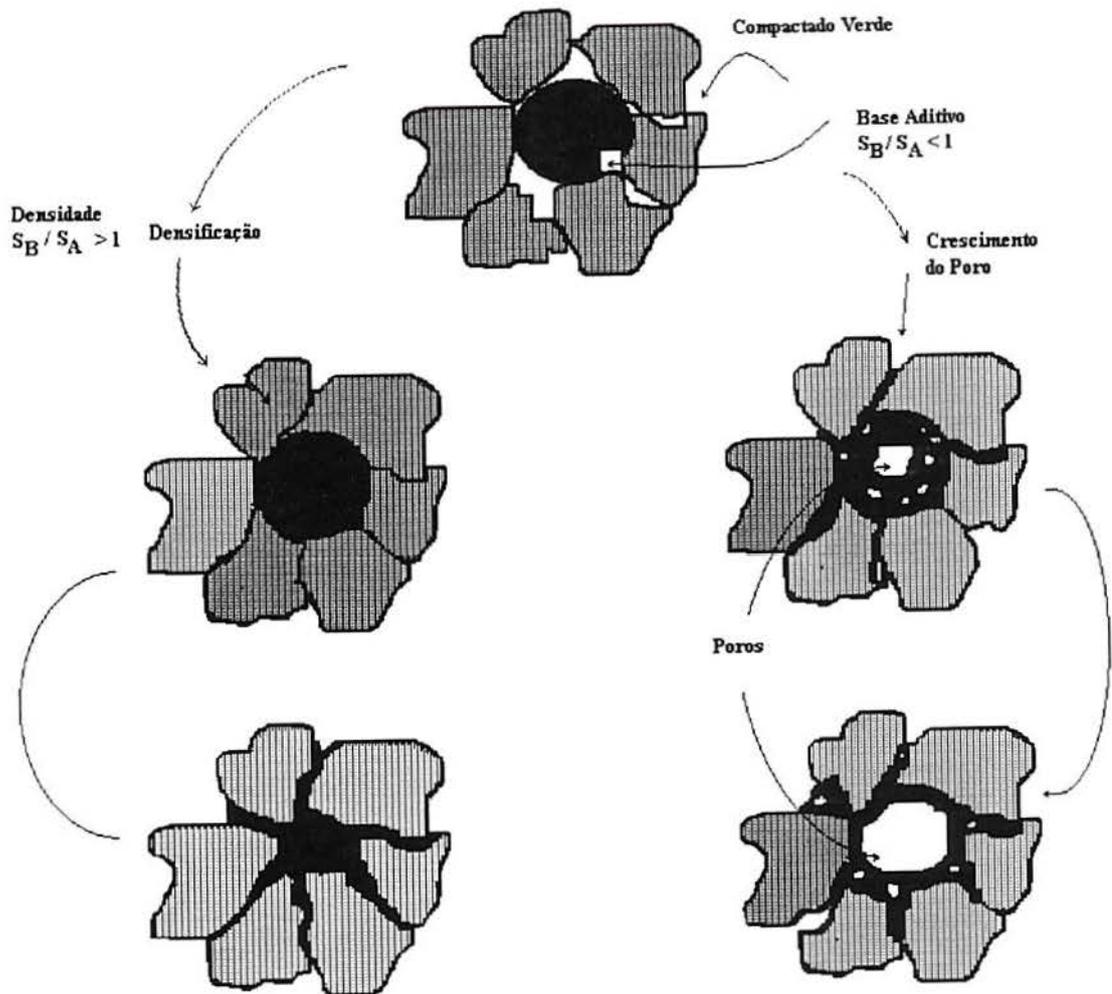


Figura 2.2. Efeitos de solubilidade do metal base e dos aditivos.^[10]

Compactação rápida multidirecional (ROC)

Extrusão

Forjamento

O processo HIP, é uma técnica de processamento em que os materiais (pós metálicos) são submetidos a pressões aliadas a altas temperaturas. ^[1,7,9]

O processo CIP utiliza pressão que é aplicada a um fluido hidráulico. Esta pressão é transmitida ao pó que está armazenado em um molde flexível (por exemplo, elastômeros) na temperatura ambiente. A faixa de pressão utilizada situa-se entre 210 a 410 MPa. Em ambos processos (HIP e CIP), as peças são produzidas em sua forma final e obtém-se uma microestrutura homogênea ^[1,7,9].

O processo ROC emprega altas pressões aliadas a temperaturas, sendo que esta última deve ser suficiente para fazer com que o material escoe como um fluido na matriz, gerando desta maneira pressões hidrostáticas. As pressões são de aproximadamente 1000 MPa. ^[11]

A extrusão é um complicado processo termo-mecânico envolvendo interações entre as variáveis do processo, propriedades do material a elevadas temperaturas e condições de operação. Particularmente é um processo muito importante para ligas de alumínio porque permite quebrar e redistribuir os óxidos, que previnem a efetiva soldagem inter-partícula na sinterização. Esta quebra de óxidos é garantida pelo trabalho redundante. Neste processo, ocorre uma compactação a quente e conformação mecânica e, desta forma, tem-se a união inter-partículas e estruturas maciças, pela quebra da camada de óxidos formada na superfície da película. O processo de extrusão envolve composição química, constituição das fases e condições de deformação. É afetada também pelas características iniciais produzidas pela atomização incluindo tamanho de partícula, distribuição, morfologia e microestrutura. Com grandes deformações, pode-se ter a completa eliminação de poros. ^[12]

A Metalurgia do Pó em seus estágios anteriores, envolve o forjamento de pó. O trabalho de conformação de pós metálicos é provavelmente o exemplo mais antigo de conformação.

O forjamento da pré-forma é a etapa que visa melhorar as propriedades dos sinterizados a fim de que possam ser utilizadas em aplicações que exijam melhor desempenho quanto a ductilidade, energia de impacto e resistência à fadiga, ou seja, aspectos em que as peças de metalurgia do pó convencional deixam a desejar. [1,13]

A principal técnica utilizada para melhorar essas propriedades é a elevação da densidade relativa o mais próximo possível da densidade teórica. A porosidade das pré-formas deve ser, portanto, totalmente eliminada e um dos processos utilizados com êxito é o forjamento a quente. A obtenção da densidade completa é conseguida através do escoamento do material. [1,13]

O trabalho com pós também conduz a estruturas metalúrgicas que não são obtidas pelo processo de fundição. As vantagens e oportunidades continuam a ser as forças diretrizes para aplicações da metalurgia do pó e do forjamento. [13]

A indústria moderna da metalurgia do pó tem crescido visando a produção econômica de peças já próxima da sua forma final de utilização, onde alia-se precisão dimensional com propriedades mecânicas. [13]

Este processo é muito utilizado na indústria automobilística para a produção de cames, engrenagens, pinhões e outros componentes que requerem aplicações de alta resistência. Existem máquinas (prensas) capaz de produzir engrenagens excedendo 99% da densidade completa a uma velocidade de 900 peças por hora. Esta operação pode ser realizada tanto à frio quanto à morno. [13]

O forjamento de sinterizados, envolve compressão axial das pré-formas de pó para desenvolver a densidade completa e encontrar a forma desejada da peça. O processo é geralmente conduzido em uma matriz consistindo de cavidade passante, um punção superior móvel para aplicação da carga e um punção inferior que também serve de extração da peça. [13]

O elemento chave no sucesso o forjamento do pó é a escolha correta da pré-forma, que deve preencher completamente a matriz sem a ocorrência de trincas. Cada peça requer seu próprio desenvolvimento de pré-forma, mas os princípios básicos da mecânica do escoamento de material fornece os conceitos e os caminhos para o

projeto da pré-forma. A ajuda de computador para o projeto da pré-forma também está emergente.^[13]

Existem dois tipos de forjamento de pós que são:^[1, 7, 13]

1- elevado escoamento, em que um formato de pré-forma relativamente simples é utilizada.

2- escoamento limitado, ou re-prensagem, que usa uma pré-forma detalhada objetivando a forma final da peça.

3. PRODUÇÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO POR METALURGIA DO PÓ

3.1. Estado da Arte

As peças produzidas a partir das ligas de alumínio por Metalurgia do Pó possuem, em relação às convencionais (tecnologia do lingote), propriedades superiores de resistência mecânica, ductilidade, resistência a corrosão sob tensão e tenacidade à fratura. Os métodos de Metalurgia do Pó conduzem a uma estrutura metalúrgica fina e composições químicas que não podem ser produzidos por métodos metalúrgicos convencionais. [4,7]

A metalurgia do pó permite o enriquecimento das ligas utilizando-se, por exemplo, adições de cobalto em quantidades geralmente mais elevadas do que aquelas contidas em ligas convencionais que refinam a estrutura do grão. [3]

Ligas de alumínio na forma forjada e extrudada são particularmente bem adequadas para peças aeroespaciais e bélicas que estão sujeitas a condições de corrosão e tensões mecânicas. [1,3]

O desenvolvimento de ligas de alumínio de elevada performance produzidas pela empresa Otto Fuchs- Alemanha, de uma maneira geral, podem ser classificadas nos seguintes grupos: [3]

Ligas que combinam resistência à corrosão aliada a boa resistência mecânica e tenacidade.

Ligas que combinam excelente resistência mecânica tanto a temperatura ambiente quanto a temperaturas elevadas. Neste grupo, onde são desenvolvidos ligas semelhantes às da série AA 7000, aumenta-se o conteúdo de zinco para beneficiar o endurecimento por precipitação. Outros elementos de liga também são adicionados, tais como manganês e ferro para formarem fases intermetálicas do tipo Al_3Fe e Al_6Mn .

Também tem sido projetadas ligas a base de alumínio-ferro ou alumínio-manganês, onde busca-se a combinação de resistência estática e dinâmica a temperaturas elevadas. Ligas como por exemplo: Al-8,5Fe-2Mo-1Zr e Al-11Fe-2V, fazem parte do programa de estudo COST 503 (Cooperação Européia no Campo

Científico e Pesquisas Técnicas).^[10]

Outras ligas que estão despertando a atenção são as ligas de alumínio-lítio ou compósitos a base de alumínio (matriz). Estas ligas podem ser utilizada em altas temperaturas com vantagens de redução de peso e custo.

A grande vantagem em se utilizar ligas de alumínio projetadas para elevadas performance, consiste na superioridade que estas ligas M/P possuem a temperaturas elevadas com relação, por exemplo, à liga AA 2618 (convencional), sendo que as propriedades desta cai abruptamente devido a instabilidade térmica, como resultado do super-envelhecimento. A temperaturas de 300 °C, a resistência de uma liga M/P é quase três vezes maior do que a convencional AA 2618. Outra propriedade inerente da M/P é seu coeficiente de expansão térmica que é aproximadamente 20 % mais baixo do que a convencional AA 2618. Ligas de alumínio projetadas para aplicações em temperaturas elevadas fabricadas através da técnica M/P podem substituir componentes de titânio em aeronaves. Estas ligas são à base de Al-Fe-Ce e Al-Fe-V-Si e suas propriedades são superiores às ligas convencionais na faixa de 149°C - 315,5°C.^[3]

A tecnologia de solidificação rápida em conjunto com o processo M/P, tem sido instrumento na formulação do sistema de ligas onde a estabilidade térmica das mesmas é obtida pela utilização de dispersóides finos e estáveis que são distribuídos na liga matriz. A resistência da liga é controlada pela relativa fração de dispersóides na matriz e as condições do processo são empregadas na fabricação do produto final. As microestruturas destas ligas M/P são tipicamente caracterizadas por grãos finos e equiaxiais com dimensões menores que 8 a 10 µm. O tamanho reduzido tanto do dispersóide como da matriz (Al) conferem uma combinação única de propriedades tanto a temperatura ambiente quanto a elevadas.^[1,3]

O processo alternativo de *Mechanical Alloying* é compatível com o de solidificação rápida e também utiliza dispersóides que são distribuídos na matriz de alumínio através do processamento no estado sólido.

Estes fatores, junto com as vantagens econômicas desta tecnologia, tende dar continuar a expansão do mercado para peças de alumínio. ^[19,20]

Entre as técnicas que apresentam maiores potenciais para o desenvolvimento de ligas de alumínio de elevada performance, destacamos: [25]

- Tecnologia de solidificação rápida.
- Método *Osprey*.
- *Mechanical Alloying*.

Através destas técnicas, pode-se adicionar teores de ferro (8 a 12%) ou outros elementos de liga, tais como vanádio, molibdênio, cobalto, cério, que podem ser utilizados para aumentar a resistência a elevadas temperaturas e estabilizar as fases formadas na liga Al-Fe. [21]

Estas ligas possuem aplicações industriais em componentes tais como bielas, componentes automotivos, componentes aeroespaciais, ferramentas, dispositivos e peças estruturais.

Devido a suas propriedades físicas e mecânicas, as ligas de alumínio M/P beneficiam a engenharia com a flexibilidade na seleção de materiais e projetos.

3.2. A Técnica da Metalurgia do Pó

A metalurgia do pó para ligas de alumínio é similar a técnica empregada para ligas ferrosas, respeitadas algumas particularidades tais como atmosfera de sinterização, tipo de lubrificante, ponto de orvalho, entre outras.

A seqüência de fabricação para a produção de componentes de alumínio, em geral, envolve as seguintes etapas: Produção de pós metálicos, preparação da liga (pós elementares, pós pré-ligados), mistura, compactação e sinterização e em alguns casos, para peças de elevada performance, a conformação de sinterizados.

A seguir são apresentadas as etapas da metalurgia do pó com ênfase para o alumínio.

3.3. Consolidação de Pós Metálicos

3.3.1. Elaboração da Liga/Mistura ^[2]

Após a escolha da liga, os componentes são pesados estequiometricamente, incluindo a adição de lubrificante, em torno de 1% em peso, e são colocados em um misturador que pode ser de vários tipos; como por exemplo: tipo Y, duplo cone, cubo rotativo, cilíndrico.

3.3.2. Compactação de Ligas de Alumínio ^[1,14,22]

A compactação de pós de alumínio segue a regra para os demais pós metálicos, cujos procedimentos já foram apresentados no capítulo anterior.

Devido ao bom escoamento do alumínio dentro da matriz, podem ser produzidas peças com formas complexas e precisas. Por outro lado, deve-se utilizar ferramentas de compactação fabricadas em metal duro e de preferência revestidas com nitreto de titânio, para minimizar a tendência que o alumínio apresenta de soldar na parede da matriz.^[1]

O lubrificante não deve reagir com o alumínio e assim o estearato de zinco, comumente usado na compactação de ferro e aço, não deve ser utilizado.^[1]

O conteúdo ótimo da adição de lubrificante deve estar na faixa de 1,0 a 1,8% em peso. Acima deste valor, a resistência a verde e, especialmente, a resistência mecânica da peça cai drasticamente.^[22]

Este conteúdo depende de geometria e peso da amostra pressionada e da distribuição do tamanho de grão.

A razão de compressão para o alumínio está na faixa de 1,5 a 2:1^[1]

Peças de alumínio M/P são compactadas com baixas pressões e são adaptadas a todos os tipos de equipamentos de compactação. A baixa pressão de compactação requerida para o alumínio permite o uso de prensas de pequena capacidade.

Um alto conteúdo de lubrificante necessita a remoção de uma grande quantidade de graxa antes da sinterização. Desta forma são utilizados fornos especiais

com zonas separadas para a retirada de lubrificantes, a fim de garantir-se um ponto de orvalho adequado.

3.3.3. Retirada de Lubrificante ^[1]

A temperatura de retirada de lubrificante para ligas de alumínio, deve situar-se abaixo de 420°C. Em temperaturas superiores a esta, a cera pode reagir com os eutéticos fundidos emergentes e resultar, desta forma, em amostras sinterizadas frágeis e quebradiças. Na temperatura usual de 400°C, a retirada de lubrificante é completada em torno de 20 minutos sem qualquer problema emergente. Após o *dewaxing*, pode-se utilizar altas taxas de aquecimento, até atingir-se a temperatura de sinterização. Este procedimento é utilizado para minimizar as mudanças dimensionais e otimizar as propriedades das peças sinterizadas.

A taxa de aquecimento pode ser de 10 a 15°C/min com o tempo de permanência na temperatura de *dewaxing* de 20 minutos. Após, a taxa de aquecimento pode ser de 5 a 8°C/min até a temperatura de sinterização.

Estas taxas são utilizadas para minimizar as variações dimensionais (contração ou dilatação) e atingir as propriedades.

3.3.4. Sinterização de Ligas de Alumínio M/P ^[1, 7, 22]

O alumínio M/P pode ser sinterizado em uma atmosfera controlada que pode ser inerte ou vácuo. Geralmente utiliza-se no caso de sinterização com gás inerte, nitrogênio seco e nitrogênio líquido evaporado, com ponto de orvalho de, aproximadamente, - 45°C que deve ser mantido no forno. Apesar destas particularidades, a sinterização do alumínio é, hoje em dia, um processo conhecido. As temperaturas de sinterização estão na faixa de 550 a 625°C, e os tempos de permanência nesta temperatura variam de 10 a 30 minutos.

Pré-formas de alumínio podem ser sinterizadas em muflas ou fornos contínuos. Um controle dimensional ótimo é atingido quando se mantém uma variação de temperatura no forno de $\pm 2,8^\circ\text{C}$ na temperatura de sinterização. Isto deve-se ao fato

de que, na temperatura de sinterização, a liga está parcialmente líquida e altera sua composição; e pode, portanto, afetar consideravelmente as trocas dimensionais (crescimento ou contração).

As propriedades mecânicas das ligas de alumínio são diretamente afetadas pelo tratamento térmico. Em geral as composições respondem a solução de tratamento térmico, solubilização e envelhecimento da mesma maneira que as ligas convencionais tratadas termicamente.

3.3.5. Sinterização de Alumínio em Fase Líquida ^[22, 23, 25, 26]

Na sinterização do estado sólido, os processos podem ser controlados por difusão, escoamento viscoso, plástico e re-cristalização. A sinterização em fase líquida é um dos métodos práticos para produzir alta densidade em materiais de sistemas compostos.

A taxa de difusão na sinterização com fase líquida aumenta consideravelmente, facilitando o deslocamento de partículas sólidas, e preenchendo os poros, resultando em uma rápida densificação.

Portanto, para o alumínio, é indicada uma sinterização com fase líquida. Na sólida, existe a presença de um filme delgado de óxido nas superfícies das partículas que obstruem o processo de sinterização. Sabe-se que toda partícula de alumínio está coberta por uma camada de óxido (alumina) que impede a difusão e, conseqüentemente, a ligação entre as partículas de alumínio. ^[22]

Durante a compactação, esta camada de óxido rompe-se em vários pontos, formando contatos metálicos entre as partículas de alumínio e destas com os elementos de liga adicionados, que tem a função de distribuir os óxidos através da fase líquida formada durante a sinterização. Desta forma, as pontes inter-partículas são completamente reestabelecidas. ^[23]

Os elementos de liga utilizados são principalmente o cobre, magnésio e silício, que são solúveis no alumínio. ^[23]

Pela sinterização, as ligas são formadas e a composição das misturas de pós são selecionadas para adequar o endurecimento por precipitação após a sinterização.

Os pós dos elementos de liga podem ser pré-ligados ou não; por exemplo Al/Mg 50/50; Al/Si 12; Al/Cu 33 sendo que estes difundem mais rapidamente em virtude da melhor molhabilidade. [23]

A fase líquida é também responsável pelo rígido controle de temperatura de sinterização. Devido a suave inclinação da linha *liquidus* do sistema e a base de alumínio, verifica-se que as mínimas alterações de temperatura implicam em grandes variações de quantidade e composição do líquido eutético, podendo gerar distorções e, inclusive, utilizar os componentes que eventualmente estão sendo produzidos.

A figura 3.1 ilustra esquematicamente o ciclo de sinterização para ligas de alumínio.

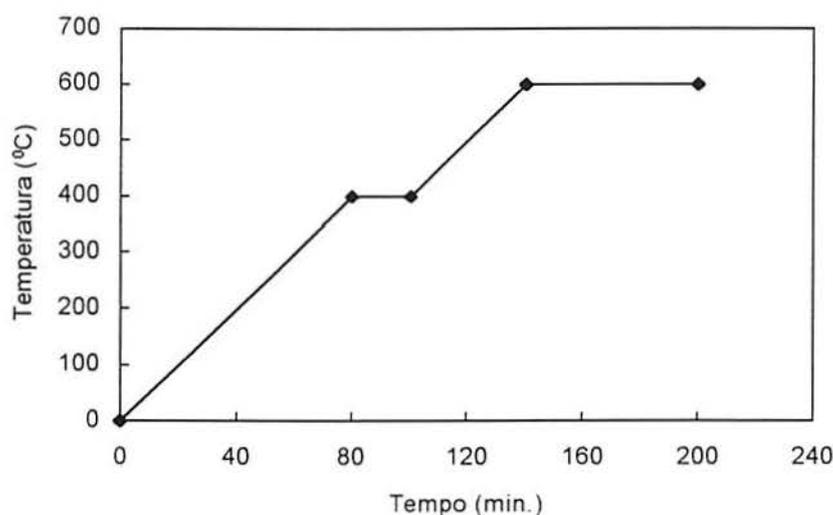


Figura 3.1 - Ciclo esquemático da sinterização para ligas de alumínio

3.4. Processamento de Ligas de Alumínio de Elevada Performance [1,3,10]

O processamento de ligas de alumínio de elevada performance envolve em princípio, a completa eliminação de porosidade. Isto pode ser conseguido através de processos específicos de fabricação que envolve etapas desde a produção dos pós metálicos até a etapa de consolidação final. Os processos já apresentados no capítulo 2, para a produção de ligas, tais como o de solidificação rápida, *Mechanical Alloying*, processo *Osprey* são exemplos típicos de processos para a produção de ligas de elevada performance, entretanto para a transformação destas ligas em

produtos, é necessário o emprego de processos de consolidação que podem variar desde os mais sofisticados tais como os de compactação isostática à frio ou à quente até os mais comuns mas também eficientes tais como os de extrusão e forjamento.

A seguir apresentam-se processos convencionais de consolidação mais comuns para ligas de alumínio a saber : extrusão e forjamento

Os processos de extrusão e forjamento fazem uso de um extensivo cisalhamento, com o material sob certa pressão, e são os mais empregados para consolidação de ligas de alumínio.

Devido à camada de óxidos e hidróxidos que cobrem as superfícies de alumínio, é necessário para a obtenção de contatos fortes entre as partículas granuladas, o cisalhamento destas camadas de óxidos, que é encontrado somente a suficientemente altas taxas de deformação. A técnica a ser escolhida depende de muitos fatores: custo do material, forma final requerida, cisalhamento necessário e valores de força e temperaturas aceitáveis visando encontrar o grau requerido de plasticidade. Para remover a camada de óxido, é necessário um cisalhamento desta, que pode ser proveniente da extrusão à quente de compactados a verde, ou forjamento. No processo de extrusão a quente, consegue-se, por exemplo, uma efetiva dispersão do óxido. Quando o pó é convertido em barra metálica por extrusão à quente, a estrutura do grão da barra ainda extrudada é muito fina. Pode ocorrer, necessariamente, uma re-cristalização para se obter melhores propriedades.^[38]

3.4.1. Extrusão de Ligas de Alumínio

Com relação à extrusão de alumínio através da metalurgia do pó, pouco trabalho tem sido feito. Ligas de alumínio-silício fabricadas através da tecnologia do lingote são largamente utilizadas na indústria automobilística. Para estas ligas, entretanto, utilizando-se a metalurgia do pó, pode-se conseguir: ^[12]

- Estrutura refinada;

- Extensiva solubilidade sólida;
- Assegurada homogeneidade química.

Desde a metade da década de 1980, as ligas de alumínio silício (em torno de 20%) com elementos de transição tais como ferro, manganês ou níquel tem sido desenvolvidas, sempre com o objetivo de obtenção de novas composições sem as restrições impostas pela tecnologia do lingote.

As propriedades obtidas dependem da temperatura de extrusão. Para o alumínio a faixa de temperatura situa-se entre 325°C e 400°C.

3.4.2. O Forjamento de Ligas de Alumínio Sinterizadas (Pré-formas) ^[1,13]

O forjado de precisão do alumínio produz com vantagens, melhores propriedades que às apresentadas pelas peças apenas sinterizadas com propriedades, no mínimo, similares às peças forjadas por processos convencionais. No caso de ligas obtidas através de processos especiais de fabricação tais como o de solidificação rápida ou *Mechanicall Alloying*, consegue-se propriedades superiores em algumas aplicações específicas, por exemplo estabilidade térmica. O forjamento de pó converte a pré-forma sinterizada em sua forma final, obtendo-se boas propriedades. ^[13]

O forjamento de alumínio M/P já é uma tecnologia bem estabelecida. Ligas de alumínio tem sido forjadas em uma variedade de peças desde engrenagens até largas peças estruturais.

4. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS METÁLICOS ^[1,2,7,8,27,28,29]

4.1. Introdução

Os pós metálicos são elementos ou ligas na forma de partículas finamente divididas. Eles são produzidos por vários métodos que conferem propriedades distintas para cada produto. ^[28]

A faixa de tamanho das partículas metálicas pode estar compreendida entre 0,1 e 1000 μm . O formato depende do método de fabricação. Eles podem apresentar-se por exemplo no formato de esfera para fabricar filtros, ou até mesmo como partículas laminares que são usadas em pigmentos metálicos. Algumas são dendríticas, algumas esponjosas, algumas aciculares (formato de agulhas). A maioria dos pós metálicos são produzidos por atomização, redução de óxidos, eletrólise ou redução química. ^[28]

A partícula de pó metálico é um material altamente utilizado em engenharia e a seleção do pó para aplicações específicas envolve a consideração de várias propriedades. Por exemplo, a forma (formato) da partícula de pó, que depende do método de preparação tem uma influência direta na densidade, na área superficial, na permeabilidade e nas características de escoamento e, desta forma, nas propriedades do produto final. Uma partícula irregular, por exemplo, tem uma área superficial maior que uma partícula esférica de igual tamanho. ^[28]

A estrutura metalúrgica das partículas pode apresentar-se na forma de cristais simples ou pode consistir de um determinado número de grãos que influenciam nas propriedades tais como dureza e resistência. O método de fabricação dos pós está relacionado ao tamanho, tipo e composição química dos mesmos.

Uma vez que uma combinação de propriedades é requerida, o fabricante do pó pode controlar todos os fatores essenciais de fabricação visando assegurar a qualidade do produto final.

Os métodos de produção estão baseados nos princípios de cinética básica e termodinâmica que auxiliam no entendimento das características intrínsecas dos pós.

4.2. Princípios Básicos^[2]

Um entendimento básico das características dos Pós conduz a uma melhor definição do processo de fabricação dos mesmos. De outra forma, as técnicas de fabricação de pós fornecem uma boa base para estimar as características dos pós. Quase todos os materiais podem ser transformados em pó. O método selecionado para a fabricação de pós depende das propriedades específicas do material a ser confeccionado.

Existem quatro técnicas principais de fabricação de pós que são: mecânica, química, eletrolítica e atomização.

A formação de pós envolve o fornecimento de energia para o material para gerar uma nova área superficial.

As características importantes que devem ser consideradas na fabricação dos pós são: eficiência do processo, tipo de energia, tipo de alimentação e possíveis fontes de contaminação.

Uma avaliação da técnica de fabricação do pó depende da relação custo-benefício, que em todos processos é um fator determinante.

4.3. Técnica de Fabricação Mecânica^[2,27]

Há quatro mecanismos para a redução do material em pó por cominuição mecânica, quais sejam: Impacto, Atrição, Cisalhamento e Compressão.

O impacto envolve a rápida e instantânea pancada no material causando trincas (fraturas) e conseqüente redução no tamanho. O movimento de atrito também causa diminuição no tamanho de partícula.

O cisalhamento é um tipo de fratura associado a operações de trituração. Entretanto os pós formados por cisalhamento são grossos e não são freqüentemente usados em M/P, uma vez que o material torna-se extremamente duro.

Finalmente, o material pode ser obtido por esforços compressivos, se o mesmo for suficientemente frágil para transformar-se através da cominuição em pó grosseiro.

A fabricação de pós metálicos por técnicas mecânicas conduz geralmente, a várias combinações destes 4 mecanismos básicos.

4.4. Técnicas de Usinagem^[2]

Pós grosseiros com formatos irregulares resultam a partir do cisalhamento associado com a usinagem de material bruto. Durante o processo de usinagem, ocorre uma grande quantidade de produção de cavacos (resíduos provocados por retiradas de material). Estes cavacos podem ser, posteriormente, reduzidos a pó por processos de moagem.

O processo é prático para pequena escala de produção. A desvantagem do processo é o controle das características dos pós, incluindo contaminação química, provocada por óleos provenientes da usinagem e oxidação.

4.5. Moagem^[2]

A moagem por impacto mecânico, usando-se esferas duras, é um clássico método para a fabricação de pós a partir de materiais frágeis.

A moagem, como desvantagem, tem suas limitações quanto ao emprego de materiais dúcteis, pela soldagem a frio nas paredes do jarro e a baixa eficiência do processo.

A rotação do jarro (figura 4.1) deve estar adequada para uma máxima energia de impacto.

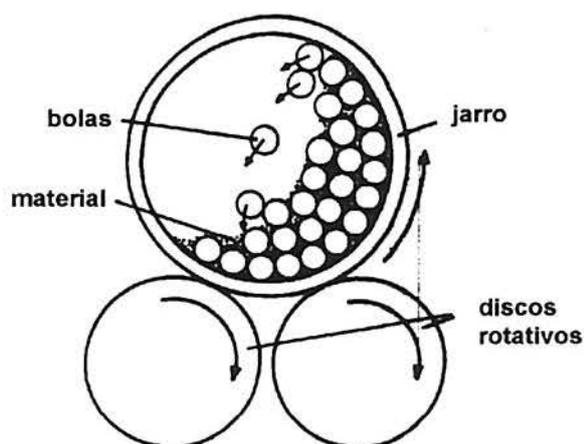


Figura 4.1. Vista esquemática da ação de um moedor tipo *jarro*^[2]

A velocidade de rotação ótima para a moagem varia com o inverso da raiz

quadrada do diâmetro do *jarro*.

A fabricação de partícula é através de fratura e, desta forma, quanto menor for o tamanho de partícula, maior o tempo de moagem e energia.

4.5.1. *Mechanical Alloying*^[2, 27]

Nas três últimas décadas, têm sido desenvolvidos materiais endurecidos por dispersão de óxidos principalmente para aplicações que requerem resistência à fluência a altas temperaturas. Desta forma as técnicas de moagem têm-se expandido para gerar uma fina dispersão de óxidos da ordem de sub-microns. A técnica de moagem que obteve maior sucesso é a de M.A.

Uma inerente dificuldade na fabricação de ligas endurecidas por dispersão é a obtenção de distribuição uniforme de dispersóides através do material.

A M.A. emprega o atrito entre as esferas agitadas para criar um pó compósito microligado.

Em escala microscópica, a repetida moagem, soldagem a frio e fratura da mistura de pó metálico com partículas de óxidos produz o pó compósito desejado.

A partícula elementar inicial torna-se continuamente inter-misturada, conduzindo a um material homogêneo com uma dispersão uniforme de inclusões de segunda fase. O produto obtido pode ser uma liga especial com propriedades únicas.

A seleção de um agente fluido orgânico, como o álcool, é muito importante visando-se encontrar um balanço entre a moagem e a soldagem, necessário para o processo de M.A.

A figura 4.2 ilustra uma vista esquemática de um equipamento atritor utilizado no processo de M.A.

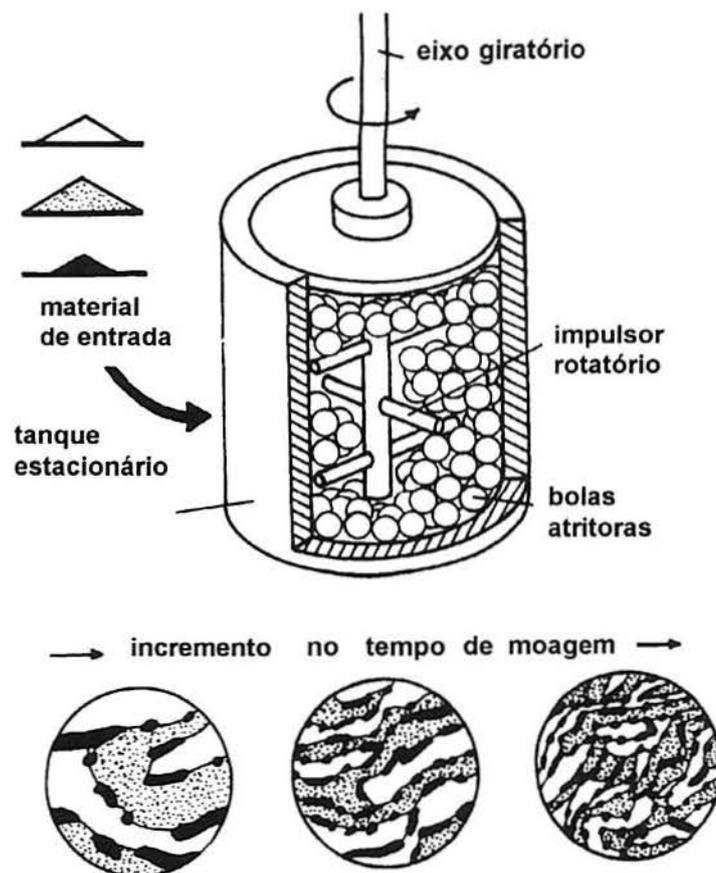


Figura 4.2. Vista esquemática de um equipamento para *Mechanical Alloying*.^[10]

Detalhes específicos desta técnica para ligas de alumínio são apresentados nos capítulos 5 e 6.

4.6. Outras Técnicas de Impacto ^[2]

As técnicas de fabricação de pós, baseados em impactos, com altas taxas de deformação, são práticas para materiais frágeis e reduzem partículas para até 1 μm .

Moinhos de impacto de alta velocidade, usando lâminas de carboneto de tungstênio (WC) podem, posteriormente, reduzir o tamanho de partícula. A taxa de produção é baixa, com os tamanhos de partículas sendo controlados através do tempo de moagem.

Outro método é a técnica *Cold Stream*. Neste processo o pó é acelerado e atirado contra um alvo de carboneto de tungstênio a baixa temperatura. O pó

resultante está em torno de 10 μm com formato irregular. Esta técnica é utilizada para obter pós de aço inoxidável para filtros.

4.7. Técnica de Fabricação Eletrolítica ^[2]

Outra técnica de fabricação é através da precipitação de pós no cátodo de uma célula eletrolítica sob certas condições de operação.

Exemplos comuns de pós de alta pureza obtidos pela técnica eletrolítica são: Titânio, Paládio, Cobre, Ferro e Berílio.

A principal atração desta técnica é a alta pureza. O ciclo começa com a dissolução de um ânodo sob aplicação de voltagem e uma célula eletrolítica.

O pó formado por esse processo tem, freqüentemente, forma dendrítica ou esponjosa.

A figura 4.3 ilustra a formação de um pó metálico em uma célula eletrolítica.

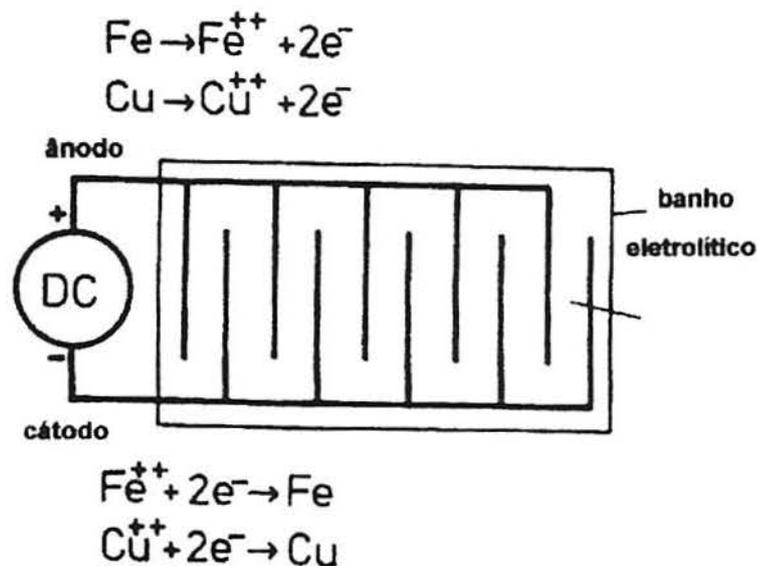


Figura 4.3. Formação de pó metálico em uma célula eletrolítica ^[2]

4.8. Técnica de Fabricação Química ^[2,7]

Quase todos os metais podem ser transformados em pó por técnicas químicas. Tipicamente o tamanho e a forma de partícula podem ser controlados através das variáveis das reações. Os pós podem ser formados por decomposição de sólidos por

um gás, decomposição térmica de vapor e condensação, precipitação a partir de um líquido e precipitação a partir de um gás.

4.9. Técnica de Fabricação por Atomização ^[2,29]

Nos últimos 20 anos a M/P mostrou muitos avanços nas técnicas de fabricação de pós. Desta a que mais se destacou foi a de atomização.

Anterior ao desenvolvimento da técnica de atomização, as características química e a forma do pó eram difíceis de serem completamente controladas.

A atomização envolve a formação de pó a partir de um metal líquido, usando *spray* de gotículas. Tanto pós elementares, como pós ligados podem ser formados por este processo.

Os principais tipos de atomização são: à gás, à água e centrífuga.

Existem, ainda, atomização por eletrodo rotativo, disco giratório, cadinho giratório, eletrodo vibratório e explosões de metal fundido.

A figura 4.4 ilustra um atomizador horizontal a gás.

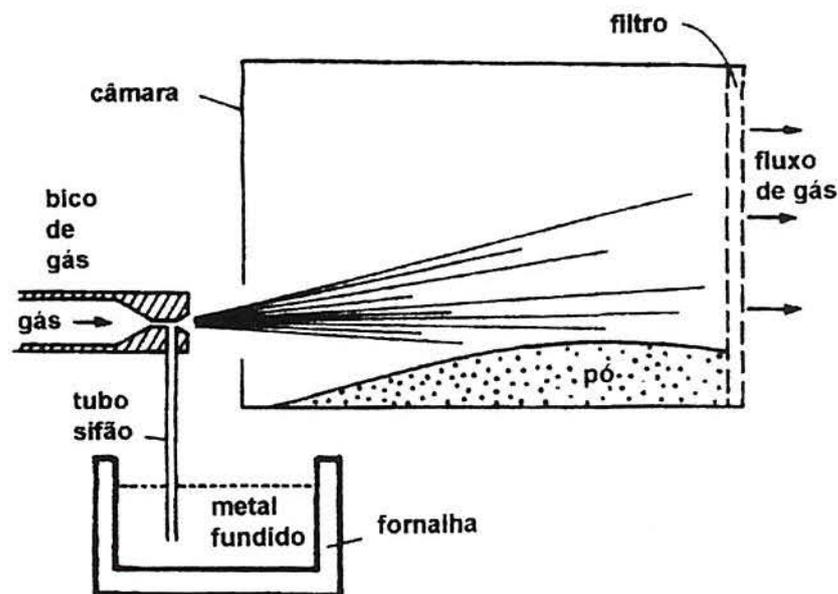


Figura 4.4. Atomizador horizontal à gás ^[2]

4.9.1. Controle da Microestrutura nos Pós ^[2,29]

A técnica de solidificação rápida dos pós resulta em benefícios na resistência à

corrosão, resistência mecânica, comportamento magnético, fadiga.

Desta forma, a atenção tem sido dirigida para uma rápida extração de calor a partir da liga fundida para formar estruturas microcristalinas ou amorfas.

Em geral, as taxas de resfriamento para a obtenção de estruturas amorfas em muitas ligas, são superiores a 10^6 K/s. A taxa de resfriamento da partícula determina a homogeneidade, tamanho do cristal e o grau de cristalinidade.

4.9.2. O Controle da Microestrutura na Atomização ^[2, 29]

A atomização a gás é uma técnica atrativa para formar microestrutura controlada devido ao rápido resfriamento convectivo. Por exemplo, para a formação de uma partícula (gotícula) esférica, tanto a convecção como a radiação podem contribuir para o resfriamento. A contribuição de cada, depende da condutividade térmica do gás, temperatura de atomização, temperatura do gás, velocidade de partícula e pressão do gás. Para atomização em vácuo, a perda de calor ocorre por radiação que fornece uma taxa de resfriamento mais baixa do que a obtida por resfriamento convectivo.

O controle da microestrutura na solidificação rápida é dependente dos eventos de nucleação e do crescimento dos cristais.

Pós amorfos são favorecidos por longos gradientes de temperatura durante solidificação, rápida extração de calor e taxas de difusão reduzidas.

Alternativamente, estruturas segregadas são favorecidas por baixas temperaturas de resfriamento e menores gradientes térmicos.

4.9.3. Limitações da Atomização ^[2]

A seguir apresenta-se algumas limitações da técnica de atomização :

As velocidades são menores que a velocidade do som.

O limite superior de extração de calor estipulado é 10^5 J/(m³.s.K).

Para um tamanho de partícula na faixa de 10 a 100 μ m, a taxa de resfriamento aproximado é de 10^4 K/s.

A atomização a água fornece uma melhor microestrutura do que a atomização a gás.

Entre o limite amorfo e o de estrutura dendrítica, estão os pós microcristalinos.

Usando atomização a gás, o máximo tamanho de grão, visando-se a produção de ligas amorfas deve ser de 40 μm .

A atomização a água fornece uma melhor microestrutura do que a atomização a gás. Conseqüentemente, pode-se juntar a atomização a gás e a água para formar esferoidização com simultaneamente um resfriamento brusco.

4.10. Caracterização dos Pós ^[2, 29]

A caracterização dos pós requer uma análise de dados quantitativos, incluindo o seguintes parâmetros : tamanho de partícula, forma, atrito inter-partícula e área superficial.

Toda a técnica de Metalurgia do Pó começa com o pó. Conseqüentemente, para se entender o processo, deve-se conhecer o pó. Uma partícula é definida como a menor unidade de pó que não pode ser dividida.

A microscopia eletrônica de varredura (M.E.V.) é a melhor ferramenta para observar as características discretas dos pós metálicos.

Alguns dados quantitativos dos pós pode incluir:

- 1) Tamanho de partícula e sua distribuição.
- 2) Forma de partícula e sua variação com o tamanho .
- 3) Área de superfície.
- 4) Atrito Inter-partícula.
- 5) Escoamento e empacotamento.
- 6) Estrutura interna da partícula.
- 7) gradientes químicos, filmes superficiais e impurezas do material.

Todos estes parâmetros são importantes para uma padronização satisfatória tanto em processos de produção como em pesquisa.

4.10.1. Tamanho e Forma de Partícula ^[2]

O tamanho de partícula, ou seja as dimensões das mesmas, tem um acentuado efeito no atrito inter-partícula, densidade de empacotamento e no tamanho do poro,

por exemplo, tamanhos de partículas mais finos apresentam maiores dificuldades de prensagem e resultam em uma menor resistência à verde; já a taxa de densificação é maior para partículas mais grosseiras.

A forma de avaliação do tamanho da partícula depende da técnica de medida e da forma de partícula. A base para análise pode ser alguns dos seguintes fatores geométricos, tais como área de superfície, área projetada, dimensão máxima, área mínima transversal ou volume.

A forma da partícula tem influência no empacotamento, escoamento e compressibilidade do pó; por exemplo um formato irregular de partícula implica em uma menor densidade aparente e impede uma alta densidade. Entretanto, um pó irregular pode fornecer uma mais alta resistência a verde devido a interconecção mecânica.

Geralmente um tamanho de partícula mais fino irá contribuir para a sinterização devido a difusão superficial porque exibe uma maior taxa de sinterização. A partir do exame de partículas, algumas generalizações são possíveis:

- A difusão superficial e a difusão no contorno de grão são asseguradas pelo decréscimo no tamanho de partículas.

- Partículas mais finas irão mostrar um rápido crescimento do pescoço e necessitam menos tempo de sinterização ou alternativamente, menores temperaturas de sinterização.

Em resumo pode-se dizer que quanto menor o tamanho de partículas tem-se maior difusão superficial e maior difusão no contorno de grão.

4.11. Técnicas de Medida ^[2, 29]

1) Microscópio : A imagem para análise pode ser gerada por microscópios óticos de varredura e de transmissão.

2) Peneiramento : A técnica mais comum para uma rápida análise de partícula está no peneiramento. O tamanho da malha está determinado pelo número de arames por unidade de comprimento. O tamanho da partícula varia inversamente com o tamanho da malha. A classificação de tamanho de malhas e aberturas são padronizadas

pela norma ASTM E11.

3) Sedimentação : A análise do tamanho de partícula por sedimentação é mais aplicável para tamanho fino de partículas. A sedimentação de partículas em um fluido (líquido ou gás) alcança uma velocidade terminal dependente, tanto do tamanho da partícula, como da viscosidade do fluido. Dependendo da densidade da partícula e forma, as técnicas de sedimentação são mais aplicáveis para partículas na faixa de 0,05 até 60 μm . A extensão da sedimentação para tamanhos pequenos de partículas, depende do uso de forças centrífugas e da alta viscosidade do fluido.

4) Dispersão da Luz : Esta é uma técnica versátil para análise do tamanho de partículas. O ângulo de dispersão varia inversamente com o diâmetro de partículas. A intensidade de dispersão varia com o quadrado do diâmetro da partícula. A Dispersão é mais típica para tamanhos de partículas na faixa de 1 a 200 μm . A forma da partícula, tanto neste caso, como nos outros é assumida como esférica.

5) Condutividade Elétrica : A condutividade elétrica de um fluido passando através de uma pequena abertura fornece um método de medir o número e o tamanho de partículas suspensas no fluido. As partículas dispersas num eletrólito são conduzidas pelo escoamento do fluido na abertura e provoca um decréscimo na condutividade. O decréscimo na condutividade da abertura é proporcional ao volume de partícula e gera, portanto, pulsos que são relacionados ao tamanho da partícula. A corrente decresce com a passagem da partícula.

6) Bloqueio de Luz : É uma técnica de análise do tamanho de partícula que baseia-se em princípio similar ao do conceito da condutividade elétrica. Utiliza fotocélula, feixe de luz e um escoamento de partículas. Quando o feixe de luz passa em frente a janela, luz é parcialmente interrompido.

7) Técnicas de Raio X: Esta técnica pode ser aplicada para análise de tamanho de partículas muito finas, na faixa de 50 nm - 200 nm.

5. O PROCESSO DE *MECHANICAL ALLOYING*

Sabe-se que as ligas de alumínio são materiais atrativos para aplicações estruturais, onde a economia de peso é um fator importante. Entretanto, em aplicações que requeiram um material com boa combinação de resistência a altas temperaturas e dureza (por exemplo, componentes usados em motores de combustão interna), ligas de alumínio produzidas por técnicas convencionais (metalurgia do lingote) não são indicadas porque apresentam falhas na estabilidade térmica e baixa resistência ao desgaste.^[30]

Técnicas como as de solidificação rápida (S.R.); fundição de metais a velocidades de resfriamento maiores que 10^5 K/s oferecem a oportunidade para produzir ligas de alumínio com microestruturas que beneficiam as propriedades a temperaturas elevadas. Entre os sistemas de interesse, citam-se o Al-Fe binário e Al-Fe com adições de elementos de transição ou alguns elementos terras raras, que são promissores. Entretanto, apresentam falhas na estabilidade térmica a altas temperaturas ($> 315^\circ\text{C}$) devido ao rápido engrossamento (crescimento) das fases intermetálicas.^[30]

Atualmente, compósitos a base de alumínio tais como os reforçados com partículas SiC ou Al_2O_3 tem recebido atenção considerável devido sua elevada dureza, resistência mecânica e excelente resistência ao desgaste.^[30]

Em geral, o desenvolvimento ligas de alumínio de alta performance, prevê uma combinação de propriedades como por exemplo, resistência a alta temperatura e boa resistência ao desgaste, como é o caso dos componentes usados em motores de combustão interna.^[30,36]

Maiores concentrações de esforços tem sido feitas no aperfeiçoamento dos materiais tradicionais, visando aplicações que requeiram um alto desempenho de ligas, por exemplo estruturas em sistemas aeroespaciais e em motores de alta performance. No desenvolvimento atual, materiais compósitos orgânicos e cerâmicos podem competir com sucesso com metais em muitas aplicações. Desta forma, torna-se necessário que os metalurgistas inovem no projeto de sistemas metálicos avançados. Dentro deste contexto, uma técnica que tem recebido atenção especial é a

Mechanical Alloying. Esta técnica oferece um número de oportunidades para o metalurgista aumentar a performance das ligas leves e certamente irá receber considerável atenção nos próximos anos.^[31]

A M.A., desenvolvida há cerca de três décadas atrás, oferece uma possibilidade única de produzir estruturas nanocristalinas de diferentes sistemas de ligas. Materiais tais como intermetálicos e dispersóides podem ser adicionados nas ligas para contribuir com as propriedades mecânicas. Nas ligas de alumínio produzidas por este processo, a estrutura é caracterizada por grãos finos e partículas de óxidos e carbeto distribuídos finamente.^[32, 34, 48-57]

Esta técnica de fazer ligas via processamento no estado sólido, a partir de componentes normalmente incompatíveis metalurgicamente por processos de fusão, é uma das atrações do processo. Desta forma, há um considerável interesse no desenvolvimento de sistemas intermetálicos tais como aluminídeos (Al_3Fe , Fe_3Al) onde constatou-se uma combinação de propriedades.^[27, 34, 47]

A técnica M.A. possibilita uma alternativa para a técnica de solidificação rápida, visando a produção de microestruturas ultra-finas, ligação de elementos com diferentes pontos de fusão que podem envolver trajetórias complexas de solidificação e permite a iniciação de reações químicas a temperaturas mais baixas do que aquelas em que estas, normalmente, iriam ocorrer^[33]. Esta técnica possibilita um excelente controle de composição e de tamanho de grão e é adequada para a produção de ligas intermetálicas.^[34]

Os principais métodos de produção de materiais endurecidos por dispersão são: M.A. e *Reaction Milling*. Ambas as técnicas estão baseadas na Metalurgia do Pó e possibilitam uma distribuição uniforme de dispersóides finos e envolvem a extrusão ou forjamento como método de consolidação.^[35,36]

A técnica M.A. tem sido utilizada para a produção de ligas homogêneas e também para ligas com estrutura fina de sub-grão, ligas com estruturas amorfas e, também, para a produção de materiais endurecidos por dispersão.^[35]

A técnica de M.A. surgiu devido às limitações da tecnologia moderna de alguns metais formar ligas. Por exemplo, é muito difícil ligar por técnicas

convencionais, um metal com alto ponto de fusão e outro com baixo ponto de fusão. Embora cada dois metais possam formar uma solução no *estado líquido*, o metal com baixo ponto de fusão tende a se separar no caminho do resfriamento e solidificação.^[37]

Com esta técnica pode-se gerar verdadeiras ligas de metais e óxidos metálicos que são muito difíceis ou impossíveis de se combinar por outros meios. Entre as diversidades de aplicações possíveis de se obter ligas por M.A., citamos as superligas de elevada resistência para aviões a jato.^[37]

Pesquisas iniciais de cada material foram feitas por Stern em 1943 e Irmann 1949. A liga descrita, comumente conhecida por S.A.P. (*Sintered Aluminium Product*) foi produzida por moagem de alumínio seguida por prensagem a quente e por trabalho termo-mecânico convencional. Benefícios na dureza e resistência foram atribuídos a dispersóides e óxidos de alumínio presentes inicialmente como filmes delgados superficiais nas partículas do pó original.^[40]

Esta técnica foi desenvolvida inicialmente usando ácido esteárico como lubrificante para inibir a soldagem e promover a redução de tamanho de partícula. Gualandi alterou esta prática pelo uso de graxa silicone num esforço para produzir material com alto número de compostos orgânicos. Jang usou carbono como aditivo de moagem. Finalmente, Gilman e Nix utilizaram um lubrificante comercial de metalurgia do pó, com nome químico de *ethylene bis disteramide* para controlar a moagem do alumínio.^[40]

Uma vez que a M.A. é conduzida no estado sólido, as limitações impostas pelo diagrama de fases, tais como a imiscibilidade nos estados sólidos e líquido, não se aplicam a este processo, e desta forma, a capacidade de se formarem as ligas é muito maior do que na técnica S.R. Em ligas S.R., os limites de solubilidade sólida tem sido determinados a partir de considerações termodinâmicas, usando-se o conceito de temperatura (T_0), em que para uma dada composição, as fases sólidas e líquidas têm a mesma energia livre. A M.A. é uma operação mais complexa que a S.R., e a formação da fase final é dependente da carga inicial, tempo e tipo de moagem, e a caracterização da técnica empregada.^[45]

As técnicas convencionais de fabricação via metalurgia do pó, se comparadas com a M.A. são limitadas porque:^[37]

- Não se pode começar com pós de granulometrias muito grosseiras.
- Os lubrificantes tais como ácidos graxos que devem ser usados na mistura podem contaminar a mesma.
- Por outro lado, quando o pó é muito fino, obtido através de simples moagem, pode queimar-se espontaneamente.

Desta maneira, a M.A. foi desenvolvida como um meio de superar as desvantagens da mistura de pós sem encontrar as dificuldades associadas com pós ultra-finos. Encontrou-se que certas combinações de metais moídos sem lubrificante, tendem a formar metais compósitos.^[37]

O equipamento utilizado para a produção de ligas M.A., pode ser do tipo *atritor*, onde são geradas altas energias devido ao giro dos braços, fazendo com que as esferas sejam impactadas contra as paredes do recipiente.^[37]

Neste moinho de alta energia, as partículas de pós metálicos são repetidamente achatadas, fraturadas e re-soldadas. Cada vez que duas esferas de aço colidem, elas retêm partículas de pós entre elas. A força de impacto deforma as partículas e gera atômica e molecularmente novas superfícies polidas. Quando essas superfícies ficam em contato, ocorre a soldagem. A operação de moagem é conduzida em atmosfera de nitrogênio ou outro gás inerte, para evitar a oxidação superficial das partículas.^[37]

No início do processo, os pós metálicos estão ainda macios, e a tendência para eles soldarem-se em largas partículas predomina. Uma ampla faixa de partículas é obtida, com algumas partículas sendo duas ou três vezes maiores em diâmetro que as partículas originais. Como o processo continua, as partículas endurecem, e sua habilidade para deformar-se, sem que ocorra a fratura, decresça.^[37]

As partículas mais largas estão mais propensas a incorporar defeitos e para quebrar-se quando batidas pelas esferas de aço.^[37]

Em determinado tempo, a tendência para fraturar e a tendência para soldar ficam em balanço e o tamanho das partículas fica constante dentro de uma

determinada faixa.^[37]

Após o balanço entre soldagem e fratura, obtém-se uma estrutura refinada. A espessura de cada camada nas partículas compósitas decresce devido ao impacto repetitivo das esferas de aço e ao mesmo tempo o número de camadas dentro de cada partícula aumenta. A taxa de refinamento da estrutura interna das partículas é grosseiramente uma função logarítmica com o tempo de processamento. Como resultado, tem-se que pós grosseiros podem iniciar o processo.^[37]

A dureza das partículas é resultado da acumulação de energia de deformação. Eventualmente, um valor constante chamado de saturação de dureza pode ser atingido.^[37]

Esta saturação de dureza sugere que algum tipo de trabalho de amolecimento ou difusão deve ocorrer nos pós, embora as temperaturas de processamento sejam relativamente baixas (100 - 200°C) na maioria das condições.^[38, 40]

A estrutura metalúrgica obtida através do processo de M.A. tem aplicações onde são requeridas altas resistência a temperatura aproximando-se do ponto de fusão. Aplicações típicas são peças para motores de aviões a jato e para turbinas, que estão sujeitas a solicitações combinadas de tensões, temperatura e corrosão devido aos gases exauridos. As ligas convencionais (a base de níquel, contendo ainda Cr, Al, Ti) apresentam falhas a altas temperaturas, no que diz respeito à resistência. Estas ligas de níquel-cromo também podem ser processadas através de M.A., sendo que neste caso, o níquel, como é o mais macio constituinte da liga, torna-se o cimento que une os outros constituintes. O cromo, que é um metal mais duro e menos dútil tende a fragmentar-se em placas, que são embutidas no níquel.^[37]

Ligas de Alumínio produzidas por processamento de moagem no estado sólido, tais como M.A., tem novas combinações de propriedades. A estrutura destes materiais é caracterizada por grãos finos e partículas de óxidos e carbeto distribuídos finamente.^[40]

A M.A. envolve um balanço dinâmico entre a soldagem e a fratura das partículas e requer a utilização de um agente de controle de processo (P.C.A.) para

prevenir a excessiva soldagem do alumínio, nas cargas de esferas, no recipiente e nos braços impulsores.^[37, 39]

A quantidade de agente adicionado deve ser:^[37]

- suficiente para prevenir o excessivo desgaste do equipamento (esferas e tanque).

- suficiente para não proibir a soldagem.

O P.C.A. é essencial para permitir a fratura das partículas. Com a utilização de carbono na forma de grafite, formam-se partículas finas e bem distribuídas de Al_4C_3 . Este composto exibe alta dureza e resistência ao cisalhamento e é praticamente insolúvel no alumínio, mesmo a temperaturas próximas do ponto de fusão. Desta forma, não ocorre crescimento do grão durante a exposição térmica do produto final endurecido por dispersão. O tamanho de grão muito fino é estabilizado por dispersóides finos de óxidos e carbeto. Uma vez que os óxidos das partículas são finos e atuam como dispersóides, eles não são indesejáveis.^[32]

As reações começam durante a moagem e devem, entretanto, ser completadas pelo tratamento térmico. Em uma escala de produção industrial, este tratamento térmico é usualmente atingido durante o aquecimento do compactado, até a temperatura de extrusão.^[39-42]

Existem variantes da técnica de M.A. onde não se emprega atmosfera protetora e neste caso, efetua-se a moagem de ligas de alumínio ao ar, ocorrendo desta maneira, uma rápida oxidação da superfície do mesmo, provocando a formação de Al_2O_3 , que após é transformado em partículas finas que atuam como dispersóides.^[35]

A produção de alumínio endurecido por dispersão depende do fato de que as superfícies do alumínio novo exposta a um ambiente ativo atua rapidamente e envolve a partícula do alumínio através de uma camada fina aderente de óxido ou outras espécies. Estes compostos podem atuar como dispersóides. No caso do alumínio, cita-se que este é o único elemento metálico que pode ser endurecido por dispersão por seu próprio óxido refratário.^[40]

O objetivo quando se produz alumínio endurecido por dispersão é produzir um pó, que quando consolidado, tem uma necessária distribuição de fases de endurecimento. Por esta razão, o processamento com sucesso destes materiais é feito com a utilização da metalurgia do pó, e em particular, pela moagem dos pós.^[40]

O endurecimento por dispersão com dispersóides não metálicos, oferece propriedades especiais sem a necessidade de utilização de grandes quantidades de outros elementos de ligas. Tem sido encontradas propriedades ótimas de resistência mecânica e a fadiga a temperaturas elevadas combinadas com excelente resistência à fluência. As microestruturas finas e muito uniformes conduzem a um comportamento isotrópico tanto a baixas como altas temperaturas.^[32]

O desenvolvimento de materiais com estruturas nanocristalinas aparecem atrativos como um meio de beneficiar certas propriedades mecânicas ou físicas através do aumento do número de contornos de grão cujas estruturas desordenadas irão modificar a mobilidade atômica.^[32]

Em algumas composições de ligas, por exemplo, de alumínio-ferro, é necessário um recozimento do pó moído ou até mesmo uma consolidação a quente (compactação a quente para a formação de compostos Al_3Fe)^[32]

As idéias básicas do processo podem ser resumidas como segue:^[38]

Primeiro: Tanto a soldagem como a fratura ocorre durante a moagem dos pós metálicos.

Segundo: Os moinhos de alta energia tais como os moinhos vibratórios e *Stirred ball mills*, podem aumentar a taxa de moagem e o processo de fratura.

Terceiro: Diversas composições químicas podem ser manufaturadas com a utilização de pós elementares ou de ligas-mãe, ao invés de depender de pós pré-ligados atomizados, que são relativamente raros e de custos elevados.

Quarto: A atividade termodinâmica dos reativos formados pela combinação de elementos químicos tais como alumínio e titânio pode ser reduzida pela combinação destes com outros metais tais como o níquel, visando a obtenção de compostos intermetálicos.

A M.A., é desta forma, um método para produzir compósitos de matriz metálica com microestrutura fina controlada. Isto ocorre através de repetidas fraturas e soldagem de uma mistura de partículas de pós em um moinho de alta energia. O processo requer um metal dútil para atuar como hospedeiro ou ligante. Os outros componentes podem consistir de outros metais dúteis, metais frágeis, compostos intermetálicos ou não-metais e compostos refratários.^[38]

O endurecimento por dispersão é similar ao bem conhecido endurecimento por precipitação. Partículas finas e duras, homoganeamente distribuídas dentro da matriz inibem o movimento das discordâncias e estabilizam uma microestrutura muito fina. Em contraste com o endurecimento por precipitação, as partículas que efetuam o movimento por dispersão são praticamente insolúveis na matriz e assim não estão propensos ao crescimento de grão a temperaturas elevadas.

O tamanho das partículas aumenta nas duas primeiras horas e, então, decresce gradualmente com a continuação do processo.^[45]

A moagem do pó de alumínio para produzir ligas endurecidas por dispersão tem-se dirigido a dois tipos de processos:^[13]

a) Aquele que reduz o tamanho das partículas individuais e assim permite encontrar um efetivo dispersóide.

b) Aquele que produz a incorporação dos dispersóides no interior das partículas.

Ambos tipos de processo exigem o uso de aditivos para controlar a soldagem inter-partícula e assegurar a eficiência do processo. Esta necessidade surge porque o alumínio tem um ponto de fusão relativamente baixo. A moagem é conduzida a temperaturas próxima a ambiente. O agente de controle PCA é usualmente adicionado na liga para manter o balanço entre a fratura e a soldagem das partículas de pós de alumínio durante a operação de moagem e fornecer carbono e oxigênio para a subsequente conversão em dispersóides inertes. O PCA é intimamente incorporado as partículas de pós, durante a repetida soldagem, fratura e re-soldagem das partículas de alumínio.^[13]

Nos últimos anos, tem aumentado a importância tecnológica das ligas de alumínio endurecidas por dispersão. Estas ligas possuem elevada resistência à temperatura, dureza e resistência à corrosão, porque estabilizam a estrutura grão fino/sub-grão dentro da liga.^[43]

No mínimo, dois tipos de dispersóides podem ser introduzidos nas ligas de alumínio através de *Mechanical Alloying*:^[43]

- dispersóides inertes tais como óxidos e carbetos.
- fases intermetálicas do tipo Al_nX .

Os dispersóides podem contribuir para o aumento da resistência das ligas de alumínio devido ao fato de que:^[43]

- causam resistência ao movimento de deslocamento dos grãos.
- podem estabilizar uma estrutura de grãos/sub-grãos fina e, portanto, indiretamente contribuir para o endurecimento do contorno do grão.

A formação da liga ocorre através de uma íntima mistura dos metais, que é provocada pelo processo de *Mechanical Alloying*. Pode-se obter soluções sólidas supersaturadas, cristalinos metaestáveis, fases quase-cristalinas, estruturas amorfas, entre outras. A razão para a ocorrência destas fases ainda não estão bem claras. Microestruturas ultra-finas e uma dispersão muito fina e uniforme de partículas de segunda fase também são observadas. Neste respeito, a M.A. produz efeitos muito similares aqueles produzidos por S.R.^[45]

A M.A. geralmente resulta em uma alta dispersão estável das partículas de segunda fase, enquanto a técnica de solidificação rápida conduz a um estado metaestável.^[45]

Em ligas de alumínio M.A., o tamanho de grão muito fino é estabilizado por uma dispersão muito fina de óxidos e carbonetos, principalmente derivados a partir dos P.C.A. adicionados. A operação de moagem é conduzida sob atmosfera protetora com desgaseificação para remover voláteis a partir do agente de moagem e da mistura desde a superfície de óxidos hidratados nas partículas dos pós. As características que se obtém com um produto, no caso o alumínio moído por M.A.

são de alto limite de resistência mecânica associada a um baixo conteúdo de dispersóides. [24]

Em contraste com ligas de alumínio convencionais endurecidas por precipitação, as ligas endurecidas por dispersão dependem da presença de dispersóides com características de alto ponto de fusão, finos, estáveis e de elevada dureza que beneficiam sua elevada resistência à temperatura, dureza, resistência à corrosão e estabilidade térmica. Os benefícios na resistência a temperaturas elevadas surgem como resultado da habilidade dos dispersóides interagirem com a mobilidade das discordâncias acima de uma larga faixa de temperatura comparadas a presença dos precipitados presentes nas ligas convencionais. [43]

Após a moagem por atrição, a liga deverá sofrer uma subsequente etapa de desgaseificação, sendo que desta forma, o PCA é convertido em carbetos e óxidos que apresentam-se uniformemente distribuídos nas partículas dos pós. Em processos que envolvem fusão e subsequente solidificação, a incorporação de dispersóides, têm a probabilidade de ser um esforço inútil devido aos problemas de segregação. [43]

Ligas de alumínio endurecidas por dispersão são usualmente caracterizadas pela estrutura de grão muito fino que é altamente resistente ao crescimento de grãos. [43]

Esta estrutura de grãos finos evita o crescimento dos mesmos, e surge devido às seguintes considerações: [43]

a) O alumínio sendo um metal de alta energia devido a falha na seqüência de empilhamento do cristal exibe deslizamento transversal durante a deformação.

b) Ligas de alumínio M.A. podem conter 4 - 5 V/O de dispersóides inertes finos. A presença de cada dispersóide fornece uma pressão de arraste nos contornos de grão em movimento, assim retardando o seu movimento. Estes dispersóides são responsáveis pelo retardamento da recristalização e da cinética de crescimento de grão, e portanto fornecem excelente estabilidade microestrutural às ligas de alumínio endurecidas por dispersão. [43]

A nova substância não pode ser formada sem o re-arranjo das posições de todos os átomos de ambos componentes sólidos. Desta forma, o tratamento mecânico

acompanha a desordem global da estrutura cristalina e da mistura das substâncias a nível atômico.^[47]

No processo mecânico-químico há 2 fenômenos químicos: destruição e ordenação da estrutura atômica.^[58]

As forças químicas surgem e atuam em todos os estágios da mistura mecânica. Estas forças, barreiras de energia, ocorrem pela difusão.^[58]

Sucintamente, pode-se dizer que o processo de *Mechanical Alloying*, consiste das seguintes etapas:^[58]

ETAPA 01:

Neste estágio, as partículas apresentarão maior reatividade química com o meio ambiente, podendo chegar a entrar em combustão espontânea, mostrando linhas de difração de raios-X, típicas de redes cristalinas dos metais componentes (dezenas de minutos).

ETAPA 02:

Os choques das esferas duras causarão, na rede cristalina, enormes deformações plásticas, responsáveis por um certo grau de encruamento que facilita a fratura e a difusão atômica devido ao maior grau de desarranjo cristalino.

Na análise de difração de raios-X, as ligas apresentarão picos largos e mais baixos, no lugar onde antes ocorriam os picos dos metais originais (em algumas horas de processamento).

ETAPA 03:

Numa fase mais adiantada de processamento, deverá ocorrer uma grande “mistura mecânica” de partículas com regiões nanocristalinas quase homogêneas, chegando-se a um alto grau de amorfização dessas regiões e, presume-se, até difusão atômica auxiliada pelas temperaturas alcançadas neste microforjamento.

Neste estágio ocorre considerável adesão de pós às esferas e às paredes da câmara. Surgem picos de difração de raios-X, típicos de novas fases previstas pelo diagrama de equilíbrio (em dezenas de horas).

ETAPA 04:

Período de centenas de horas.

Estágio onde ocorre soluções sólidas quase homogêneas e amorfas em todas as partículas.

Um tratamento térmico posterior em vácuo ou em atmosfera desta mistura de pó muito friável e reativa servirá para recristalizar as redes dos metais originais e consolidar a cristalização das novas fases e sua homogeneização química, eliminando as deformações plásticas ainda remanescentes nas novas redes cristalinas e nas redes dos metais originais.

Desta forma a M.A. permite ao cientista de materiais explorar as limitações destes e em particular fabricar ligas a partir de componentes normalmente incompatíveis tais como sistemas metal-óxidos (i.e., ligas ODS), cermets em geral, líquidos imiscíveis, componentes de fusão-incongruentes, intermetálicos, fases metaestáveis (i.e., materiais amorfos), ligas cerâmicas e/ou poliméricas e dominar o tamanho limite do pó metálico, relacionando a sua contaminação e pirofocidade.^[43]

A possibilidade de formação de compostos por moagem necessita ser explorada para cada composição específica e é função do tempo de moagem.^[32]

A M.A. oferece uma grande flexibilidade na manufatura da estrutura e portanto, as propriedades das ligas de alumínio endurecidas por dispersão podem adequar-se para uma larga variedade de aplicações.^[43]

6. ANÁLISE FÍSICA DO PROCESSO *MECHANICAL ALLOYING* ^[61-63]

A análise física do processo *Mechanical Alloying* envolve os seguintes parâmetros: velocidade de impacto, volume do material impactado, tempo entre impactos, deformações, velocidades de deformações, entre outros. ^[61]

Em princípio, a redução de partículas ocorre principalmente devido ao impacto entre as esferas. A energia cinética, que é transferida do agitador para as esferas, é uma função da velocidade e massa das esferas, e pode ser calculada pela expressão (6.1): ^[61]

$$E_{cin} = \frac{m^* v^2}{2} \quad (6.1)$$

Quando duas esferas colidem o material que se encontra em seu intermeio é cominuído. O grau de redução é, desta forma, uma função da pressão específica entre as duas esferas.

Adicionalmente, a energia cinética disponível, partindo-se do pressuposto que as duas esferas de colisão sejam iguais, deve ser uniforme a fim de garantir um grau de redução constante. Os três fatores principais que influenciam o efeito de moagem, são: ^[61]

1. Velocidade das Esferas.
2. Massa das Esferas.
3. Superfície de contato das esferas que colidem.

Para a análise física do processo de *Mechanical Alloying*, existem modelos que consideram os mecanismos envolvidos no processo. Neste modelos, a geometria envolvida na colisão, essencialmente define o volume do material afetado pela mesma e a partir desta informação e das características específicas do moinho, pode-se estimar o tempo de duração do impacto, deformações e velocidades de deformação, aumento da temperatura e tempos de resfriamento dos pós e tempos de moagem.

A teoria empregada é a de impacto de Hertz, que considera um cilindro de pó poroso impactado entre as esferas, tendo uma velocidade relativa que é específica para cada equipamento (moinho). O objetivo de utilizar-se este modelo é entre outros propósitos, estimar o tempo requerido para o processo de *Mechanical alloying*. A seguir descreve-se os eventos de colisão atuantes no processo.

6.1. Eventos de Colisão ^[62]

Para melhor caracterizar os mecanismos atuantes no processo de *Mechanical Alloying*, estuda-se em primeiro plano, uma colisão simples entre esferas, isto é, sem pó no seu intermeio. Isto permite que certas características mecânicas e geométricas sejam estabelecidas. Após é feito um estudo sobre as colisões entre esferas envolvendo pó em seu intermeio. Conforme exposto, os eventos de colisão podem então ser divididos em dois tipos, quais sejam :

6.1.1. Colisão sem Pó ^[62]

Neste tipo de colisão, vários tipos de fratura das partículas podem ocorrer dependendo do ângulo de impacto ou seja, o ângulo de incidência das esferas com as partículas. Este fator geométrico, tem um efeito importante no tipo de fratura. Dependendo deste ângulo, poderão ocorrer mecanismos de coalescência ou fragmentação. Por exemplo, quando o ângulo de impacto é normal, tem-se uma tendência para a soldagem a frio. Por outro lado, com altas velocidades de deformação, o impacto normal favorece a fratura da partícula.

As velocidades que as esferas atingem imediatamente antes da colisão (pré-impacto) estão na faixa de décimos de metro/segundo para um equipamento *atritor*, até m/s para um equipamento do tipo *spex mill* (vibratório).

As colisões entre as esferas podem ser concebidas como sendo perfeitamente elásticas, em que não há perda de energia cinética, ou imperfeitamente elásticas em que a energia é dissipada. Muitas colisões reais são consideradas perfeitamente elásticas e podem freqüentemente ser aproximadas usando a teoria de impactos de Hertz que considera que nenhuma energia é dissipada durante o contato. Isto é

justificado baseando-se na energia consumida na deformação do cilindro de pó, que é pequena relativamente a energia cinética armazenada nas esferas.

A figura 6.1, apresenta um desenho esquemático de uma esfera sendo comprimida em uma distância máxima de compressão $S_{m\acute{a}x}$.

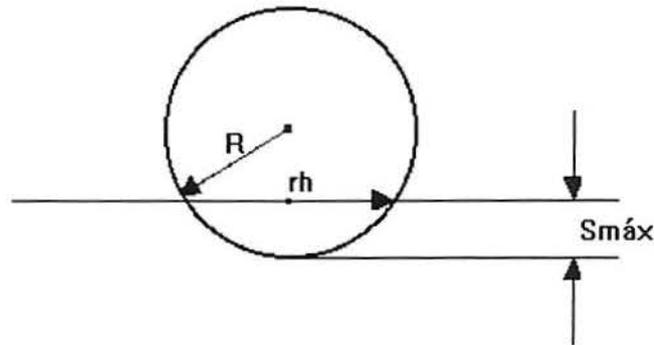


Figura 6.1- Desenho esquemático ilustrando a geometria da colisão durante a compressão máxima de uma esfera numa superfície plana.^[62]

Pode-se fazer uma estimativa do tempo entre as colisões; este tempo é dado pela equação 6.2:^[63]

$$\tau_c = \frac{\lambda}{v_0} \quad (6.2)$$

Sendo v_0 a velocidade média do meio de moagem(esferas) e λ , a trajetória livre entre as colisões.

O deslocamento relativo dos centros de massa das esferas δ_{MAX} pode ser escrito pela equação 6.3 :

$$\delta_{MAX} = R - (R^2 - r_h^2)^{0,5}, \quad (6.3)$$

sendo R o raio de impacto das esferas e r_h o raio de Hertz.

Como r_h é muito menor que R , a eq. (6.3) pode ser aproximada pela expressão 6.4 :

$$\delta_{MAX} = r_h^2 / 2R \quad (6.4)$$

E considerando-se a colisão entre as esferas de impacto, tem-se o apresentado na equação 6.5:

$$r_h = \left[R_1 * R_2 / (R_1 + R_2) \right]^{0,5} * (\delta_{MAX})^{0,5} \quad (6.5)$$

onde R_1 e R_2 são os raios de curvatura das esferas em contato.

A pressão média desenvolvida através das superfícies de contato considerando-se compressão máxima, pode também ser encontrada pela teoria de Hertz. Este parâmetro é usado para determinar a energia de deformação elástica envolvida na colisão. O cálculo da pressão é dado pela equação 6.6.

$$P_{MAX} = g_p * V^{0,4} * (\rho / E_{eff})^{0,2} * E_{eff} \quad (6.6)$$

onde g_p é também a constante geométrica, ρ a densidade da esfera e E_{eff} o módulo de Young efetivo (quando as esferas são do mesmo material, este módulo é o módulo de Young, ou seja $E_{eff} = E$).

Desta maneira, considerando-se a colisão de esferas sem pó, pode-se calcular: tempo de colisão, pressão desenvolvida durante a colisão e área de contato.

6.1.2. Colisão de Esferas com o Pó ^[62]

Durante a *Mechanical Alloying*, ocorre uma espécie de microforjamento e uma vez que o raio de Hertz (r_h) é muito menor que o raio de impacto (R), a superfície da ferramenta pode ser considerada lisa.

No caso de colisões envolvendo pós, pode partir-se do pressuposto que o tamanho das partículas é muito menor que o das esferas de colisão, e desta maneira pode-se considerar as curvaturas das esferas como sendo infinitas. Neste caso, as colisões com pó podem ser estimadas como sendo um processo de forjamento livre entre duas placas paralelas. Desta maneira, a teoria do forjamento permite determinar a deformação, velocidade de deformação e temperatura cujos pós estão sujeitos.

Uma vez que, a energia dissipada na deformação do pó agregado durante a colisão é muito menor que a energia de impacto de Hertz, pode-se, portanto, determinar a velocidade de deformação com base na velocidade de pré-impacto dos corpos que colidem. Esta velocidade de deformação verdadeira ε é dada pela equação 6.7:

$$\varepsilon = v'/h \quad (6.7)$$

onde v' =velocidade da esfera (equivalente a velocidade do martelo de forja) e h a altura instantânea do cilindro de pó.

A energia elástica por unidade de volume é dada pela equação 6.8:^[62]

$$U_E = \rho_{MAX}^2 / 2E \quad (6.8)$$

A energia total de deformação plástica U_p é dada pela equação 6.9:^[62]

$$U_p = \pi * r h^2 * u_p * h_0 \quad , \quad (6.9)$$

sendo u_p o trabalho de deformação plástica por unidade de volume e h_0 a altura inicial do cilindro de pó retido entre as esferas de colisão.

A energia elástica U_e é dada pela equação 6.10:^[62]

$$U_e = 2 * \pi * R * r_h^2 * \rho_{MAX}^2 / 3E \quad (6.10)$$

E a relação U_p/U_e é fornecida pela expressão 6.11:^[62]

$$U_p/U_e = (3h_0 * u_p * E) / (2R * \rho_{MAX}^2) \quad (6.11)$$

Esta relação tem sido utilizada para vários moinhos e materiais.

Valores de U_p são determinados a partir das propriedades de escoamento dos materiais e são vistos na tabela 6.1.

A energia utilizada na deformação plástica é sensível aos parâmetros de moagem, tais como a relação de carga C.R., também conhecida como poder de moagem. Esta relação é definida pelo quociente entre a massa das esferas de moagem e massa da liga (pó) e está apresentada na equação 6.12. Com esta relação de carga, estão correlacionados vários parâmetros do processo, inclusive tempos de moagem. A correlação destes parâmetros estão apresentados nas tabelas 6.1 a 6.4.

$$C.R. = \frac{\text{Massa do Meio de Moagem}}{\text{Massa de Pó (liga de alumínio)}} \quad (6.12)$$

6.2. Efeito da Temperatura^[62]

A temperatura experimentada pelos pós, sem dúvida, tem uma profunda influência no processo, tais como na ligação, formação de fases, formação de fases vítreas, fases intermetálicas, etc., que ocorrem durante o processo de *Mechanical Alloying*.

Aproximadamente 95% do trabalho feito durante as operações de conformação mecânica convencional é manifestada sob a forma de evolução de calor. Isto também pode ser considerado na M.A.

Assumindo que o trabalho de deformação plástica é inteiramente convertido em aumento de temperatura adiabática, chega-se a equação 6.13:

$$V_C \int \sigma d\varepsilon = V_C * C_p * \Delta T \quad (6.13)$$

onde:

V_C = volume de pó impactado.

C_p = calor específico do pó.

σ = tensão de escoamento.

A tensão de escoamento (σ) é uma função da deformação, velocidade de deformação e temperatura e pode ser fornecida pela equação 6.14:

$$\sigma = \sigma_0 + K * \varepsilon^n \quad (6.14)$$

Esta expressão pode ser substituída na equação 6.11 e, desta forma, o aumento de temperatura é dado pela equação 6.15:

$$\Delta T = C_p^{-1} * \left\{ \sigma_0 * \varepsilon_{MAX} + \left[K * \varepsilon_{MAX}^{n+1} / (n+1) \right] \right\} \quad (6.15)$$

A Tabela 6.2 apresenta os valores de deformações máximas durante o impacto e o aumento de temperatura em função do poder de moagem e do material que está sendo moído. Este pequeno aumento de temperatura é estimativo e é feito com base na equação constitutiva da plasticidade para baixas temperaturas, que não considera os efeitos da velocidade de deformação. Na prática ocorre um maior aumento de temperatura.

6.3. Volume de Material Impactado ^[62]

O volume de pó sujeito a impacto é um volume cilíndrico igual a: $\pi \cdot r_h^2 \cdot h_0$.

O cilindro de altura inicial (h_0) estimado empiricamente é dado pela equação 6.16.

$$h_0 = \left[16(L - 2R)\rho_B / 3\rho_p C_R \left[n_b R^3 / (3LD_m^2 - 16n_b R^3) \right] \right] \quad (6.16)$$

onde:

L = comprimento do moinho.

D_m = diâmetro do moinho.

R = raio da esfera.

n_b = número de esferas.

ρ_B = densidade da esfera .

ρ_p = densidade do pó.

C_R = relação de carga (massa da esferas / massa de pó).

A altura h_0 é apresentada na Tabela 6.3 e está correlacionada com o material a ser moído e poder de moagem (C.R.).

6.4. Resfriamento do Pó ^[62]

É assumido um resfriamento Newtoniano, devido aos gradientes de temperatura existentes entre as partículas serem desprezíveis.

A taxa de calor removido a partir das partículas é a taxa de transferência de calor para a atmosfera que é dada pela equação 6.17:

$$-V * C_p * (dT/dt) = ht * A * (T - T_a) \quad (6.17)$$

onde:

V = volume da partícula.

ht = coeficiente de transferência de calor.

A = a área da partícula exposta à atmosfera.

T = temperatura da partícula de pó.

T_a = temperatura ambiente.

6.5. Tempos de Moagem ^[62, 63]

O tempo de processamento pode ser estimado, fornecendo as seguintes informações e/ou parâmetros conhecidos ou estipulados:

- Volume total de pó.
- Nível de deformação requerida para a ligação.
- Tempo entre colisões.
- Volume do cilindro de pó.
- Processo de deformação (função da velocidade de colisão, tempo de colisão e altura do cilindro de pó).

Com base nas equações propostas, parâmetros de processo e tipo de equipamento; podem ser estipulados para cada material: o tempo de processo, deformações envolvidas, aumento de temperatura durante o impacto etc. Todos estes parâmetros estão correlacionados com o poder de moagem e tipo de material. A tabela 6.4 apresenta os tempos estimativos para equipamentos específicos para o processo de *Mechanical Alloying*.

A partir de cálculos do poder de moagem (C.R.), pode-se estimar os tempos necessários para uma efetiva moagem.

Tabela 6.1- Relação de Energia de deformação plástica para energia elástica armazenada na colisão de esferas sem pó.^[62, 63]

EQUIPAMENTO	MATERIAL	C.R.	U_p/U_e	C.R.	U_p/U_e
<i>Attritor</i>	Alumínio	10	0,0010	3	0,0016
($r=0,0024$ m)	Cobre		0,0034		0,0028
	Ferro		0,0098		0,0095
	Nióbio		0,0095		0,0093

Tabela 6.2 - Deformações calculadas e aumento de temperatura durante o impacto. ^[62, 63]

EQUIPAMENTO	MATERIAL	C.R.	ϵ_{MAX}	ΔT (K)	C.R.	ϵ_{MAX}	ΔT (K)
<i>Attritor</i>	Alumínio	10	0,012	0,2	3	0,003	0,1
($r=0,0024$ m)	Cobre		0,039	1,6		0,012	0,4
	Ferro		0,034	4,1		0,010	1,2
	Nióbio		0,037	6,5		0,011	1,9

Tabela 6.3 - Altura do cilindro inicial de pó durante a MA ^[62, 63]

EQUIPAMENTO	MATERIAL	C.R.	h_0 (10^{-4} m)	C.R.	h_0 (10^{-4} m)
<i>Attritor</i>	Alumínio	10	1,866	3	6,22
($r=0,0024$ m)	Cobre		0,562		1,87
	Ferro		0,640		2,13
	Nióbio		0,588		1,96

Tabela 6.4 - Tempos de moagem estimados para o equipamento *attritor* M.A. ^[62, 63]

EQUIPAMENTO	MATERIAL	C.R.	TEMPO (min)	C.R.	TEMPO (min)
<i>Attritor</i>	Alumínio	10	120 - 210	3	500 - 830
($r=0,0024$ m)	Cobre		38 - 64		120 - 210
	Ferro		44 - 73		150 - 250
	Nióbio		41 - 68		140 - 230

7. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A liga objeto deste estudo, é a Al, 12% Si, 5% Fe, e foi projetada com o objetivo de atender especificações de resistência a temperaturas elevadas, na faixa de 300°C, visando aplicações para a indústria automotiva, especialmente pistões.

O teor de silício foi escolhido com base na literatura ^[21], que utiliza 12% de silício, obtendo boas propriedades de limite de resistência à tração. Esta mesma referência informa, também, que para se obter um alto nível de resistência à tração na liga, deve-se adicionar ferro entre 5 e 6%.

Com base nestas considerações, procedeu-se o desenvolvimento da liga proposta via processo de *Mechanical Alloying*.

7.1. Motivação para a Escolha da Liga

Existe um forte interesse, especialmente na indústria automotiva, no desenvolvimento de ligas de alumínio que apresentem combinações de propriedades, tais como resistência mecânica, condutividade térmica e resistência ao desgaste a temperaturas elevadas, com custos razoavelmente baixos.

Ligas que preenchem estas características podem ser às do tipo Al-20Si-X com alto conteúdo de Silício ou com adições de ferro.

O ferro quando adicionado na liga, torna-se o elemento responsável pelo alto conteúdo de fases intermetálicas em fina dispersão. Com adições de ferro em torno de 5 % em peso, consegue-se alta fração de compostos intermetálicos ^[67]

A ligação do alumínio com ferro aumenta a resistência a alta temperatura devido a dispersão de partículas de segunda fase. ^[24]

Durante a consolidação à quente (extrusão/forjamento), a soldagem das partículas de pó ocorre devido a alta deformação imposta ao material e, desta forma, os compostos intermetálicos aciculares são fragmentados devido ao escoamento plástico do Al- α .

Já a adição de silício deve-se ao fato de que as ligas de alumínio-silício possuem excelente resistência ao desgaste, boa estabilidade térmica dimensional e baixo

coeficiente de expansão térmica, sendo que durante o processo de M. A., os cristais de silício ficam dispersos na matriz de alumínio. A adição de silício é desta forma um meio efetivo de aumentar a resistência ao desgaste e diminuir o coeficiente de expansão térmica.

Através da adição destes dois elementos (silício e ferro) no alumínio, consegue-se através do emprego do processo de *Mechanical Alloying*, o endurecimento de ligas por dispersão, visando o atendimento dos requisitos de propriedades para aplicações em temperaturas elevadas. Desta maneira, acredita-se que a opção pelo processo e pela liga está justificada.

7.2. Escolha dos Parâmetros do Processo

7.2.1. A Preparação da Liga

Características dos pós utilizados :

A liga Al, 5%Fe, 12%Si foi preparada com pós elementares e as características de cada componente estão apresentadas a seguir:

1) Alumínio: Pó atomizado ALCOA TIPO 101.

A tabela 7.1 apresenta características (análise granulométrica e análise química) do pó de alumínio utilizado.

2) Ferro Carbonyl

As características do ferro carbonyl tais como procedência, tamanho de partícula e grau de pureza estão apresentados a seguir:

Procedência: GAF Chemicals

Tamanho de Partículas Médio: 3 a 5 μm

% Fe > 97 %

% C < 0,9 %

% oxigênio < 0,6 %

% nitrogênio < 0,8 %

Tabela 7.1. Análise Granulométrica e Análise Química do Pó de Alumínio.

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA [%]					ANÁLISE QUÍMICA [%]		
Malha	Faixa Típica		Espec. para desembarque			TÍPICO	LIMITE
			Min	Máx			
+8							
-8 +40					Al	99,7	
-40 +100	0,0	Traços		0,2	Fe	0,15	0,25
-100+200	0,0	0,5			Si	0,07	0,15
-200+325	9,0	25,0			Outros, cada		0,05
-325	75,0	90,0	75,0	90,0	Outros, total		0,15

3) Silício Metálico :

As características do silício são as seguintes:

O silício utilizado é oriundo da Unitrading e foi obtido através de moagem no equipamento *attritor* por 6 horas. A granulometria resultante deste silício foi menor que 325 *mesh* (menor que 45 μm).

A composição química do mesmo é a seguinte :

Silício - mínimo 98,50%

Ferro - máximo 0,30%

Cálcio - máximo 0,20%

Carbono - máximo 0,1%

Alumínio - máximo 0,2%

Outros - total 0,7%

7.2.2. Cálculo da Densidade Teórica da Liga

Para o cálculo da densidade teórica da liga, utilizou-se a seguinte expressão:

$$\rho = \frac{1}{\frac{\%Al}{\rho_{Al}} + \frac{\%Si}{\rho_{Si}} + \frac{\%Fe}{\rho_{Fe}}} \quad (7.1)$$

Sendo, $\rho_{Al} = 2,705 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Si} = 2,390 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Fe} = 7,87 \text{ g/cm}^3$, as densidades respectivas para o alumínio, silício e ferro. Desta forma, a densidade para a liga objeto do estudo é $\rho = 2,742 \text{ g/cm}^3$.

7.2.3. Cálculo de C.R. (Poder de Moagem)

Conforme apresentado no capítulo 6, o poder de moagem C.R. é definida pela relação :

$$C.R. = \frac{\text{Massa do Meio de Moagem}}{\text{Massa de Pó (liga de alumínio)}} \quad (7.2)$$

Para a elaboração da liga em estudo através do processo de *Mechanical Alloying*, utilizou-se os seguintes parâmetros :

massa de esferas = 3.000 g

massa de pó = 1.000 g

Desta forma o valor de C.R. para as condições dos experimentos é igual a 3. Este valor de C.R. define o tempo de moagem, que deverá estar na faixa entre 500 a 830 minutos, conforme apresentado na tabela 6.4.^[62, 63]

7.2.4. Parâmetros Físicos Relacionados ao Processo:

Os parâmetros físicos relacionados com o processo apresentados a seguir foram todos extraídos da literatura; levando-se em consideração o material utilizado, no caso liga de alumínio, o equipamento *attritor* e a relação de carga utilizada (C.R. = 3).

- Constantes Geométricas :

Os valores das constantes geométricas empregados no caso de colisões do tipo esfera com esfera são os seguintes:^[62, 63]

$$g_{\tau} = 5,5744, g_r = 0,9731 \text{ e } g_p = 0,4646.$$

- Relação de Energia Plástica versus Energia Elástica (U_p / U_E):

Para este valor de C.R., a relação de energia de deformação plástica para energia elástica armazenada é, conforme tabela 6.1:

$$U_p / U_E = 0,0016.$$

- Altura do Cilindro de Pó (h_o):

A altura do cilindro inicial de pó, estimado para o equipamento *attritor* é, conforme a tabela 6.3:

$$h_o = 6,22 \cdot 10^{-4} \text{ m.}$$

- Deformação durante o Impacto:

A deformação máxima durante o impacto conforme a tabela 6.2, é:

$$\varepsilon_{\text{máx.}} = 0,003.$$

7.2.5. Contatos Hertzianos

As características de contatos Hertzianos para o equipamento *attritor*, utilizando-se esferas de aço, são as seguintes:^[62, 63]

$$R = 2,4 \times 10^{-3} \text{ m. (raio das esferas de moagem)}$$

$$2\tau = 1,62 \times 10^{-5} \text{ s (tempo de duração do impacto).}$$

$$r_h = 0,59 \times 10^{-4} \text{ m. (raio de Hertz)}$$

$$\rho_{\text{máx.}} = 2,47 \times 10^9 \text{ N/m}^2. \text{ (pressão máxima gerada na colisão).}$$

7.2.6. Condições das Experiências

O moinho de atrição utilizado nos experimentos é do tipo *attritor*.

As amostras, após balanceadas estequiometricamente, foram colocadas no tanque deste moinho com atmosfera protetora de argônio numa rotação de 700 r.p.m. e refrigerada com água corrente, para evitar o aumento demasiado de temperatura.

O tempo de moagem foi variável da ordem de 1:30 , 3:00 , 4:30 , 6:00 , 8:00, 10:00 e 12:00 horas. Após cada tempo foram retiradas amostras para as diversas análises.

Adicionou-se, como agente de controle de processo, o ácido esteárico numa proporção de 1% em peso.

7.3. Parâmetros Analisados para Caracterização da liga.

7.3.1. Análise da distribuição granulométrica

A análise granulométrica foi realizada conforme procedimento apresentado no anexo 2. O conhecimento da distribuição do tamanho de partícula é muito importante, porque está correlacionado com as características microestruturais do material, tais como a escala de heterogeneidade, tamanho dos grãos e a ocorrência de segundas fases através da taxa de processamento.

Com esta técnica de medida, procedeu-se a análise nos pós obtidos com a liga em estudo em diferentes tempos de moagem.

Inicialmente procedeu-se uma análise de distribuição granulométrica em uma liga Al, 12 Si, 5 Fe preparada com pó de ferro com granulometria média em torno de 100 μm . Os resultados obtidos estão apresentados a seguir.

As granulometrias médias para cada tempo foram as seguintes:

3 horas - 52 μm ,

6 horas - 53,6 μm

12 horas - 47,5 μm .

Constata-se através destas análises, que todas as amostras obtidas com os diferentes tempos de moagem possuem granulometrias que estão compreendidas na faixa de 4 a 100 μm . Observa-se que para as ligas moídas com 6 horas, a faixa de maior concentração situa-se entre 59 - 62 μm ; já para a liga preparada com 12 horas, esta faixa situa-se entre 52-56 μm .

Conforme pode-se constatar pela análise de distribuição granulométrica, a granulometria final média resultante com o pó inicial não se apresenta muito fina, com o pó moído por 12 horas não apresentando muita diferença em relação ao tempo de 6 horas; Sabe-se, contudo, que quanto mais fina a granulometria melhor será a difusão na sinterização. Desta forma com base na literatura ^[40], substituiu-se o pó de ferro inicial (150 μm) pelo ferro carbonyl (5 μm).

A tabela 7.2, a seguir, apresenta a granulometria média da liga final em estudo (liga com ferro carbonyl) em função do tempo de moagem (1:30, 3:00, 4:30, 6:00, 8:00, 10:00 e 12:00 horas).

Cabe frisar que embora o tamanho de partículas esteja nesta faixa; o grão possui uma estrutura interna altamente refinada, consistindo presumivelmente de uma mistura de fases.

Conforme pode-se constatar, a granulometria final obtida com a liga 12 horas com ferro carbonyl é mais fina do que a liga preparada com pó de ferro mais grosseiro, o que indica um eventual refinamento do processo.

Tabela 7.2 - Diâmetro médio das partículas em função do número de horas.

Tempo de Moagem (h)	Diâmetro Médio de Partícula (μm)
1:30	45,66
3:00	47,90
4:30	53,16
6:00	57,63
8:00	47,21
10:00	36,05
12:00	24,67

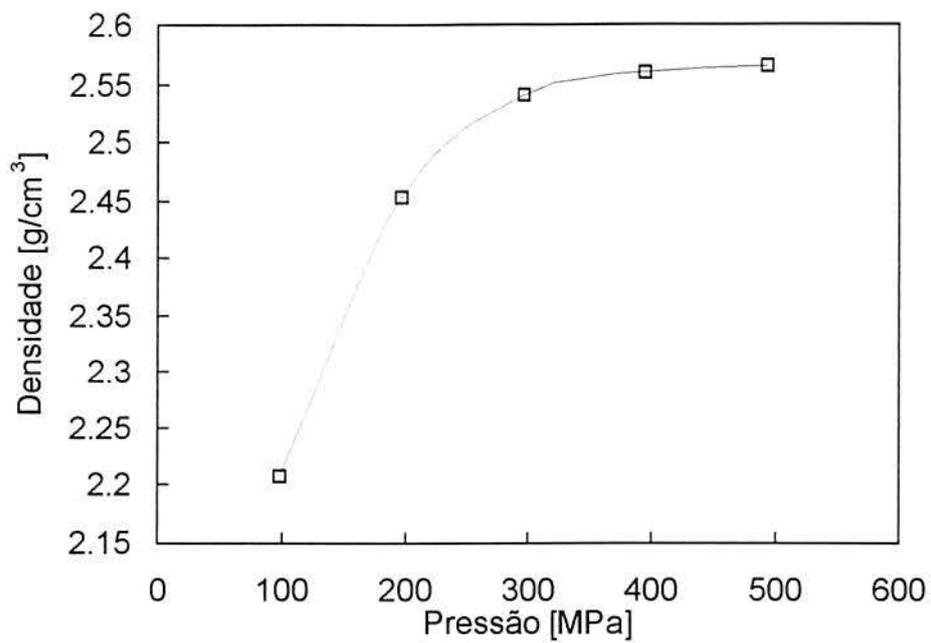


Figura 7.5. Curva de Compressibilidade da Liga a 4:30h.

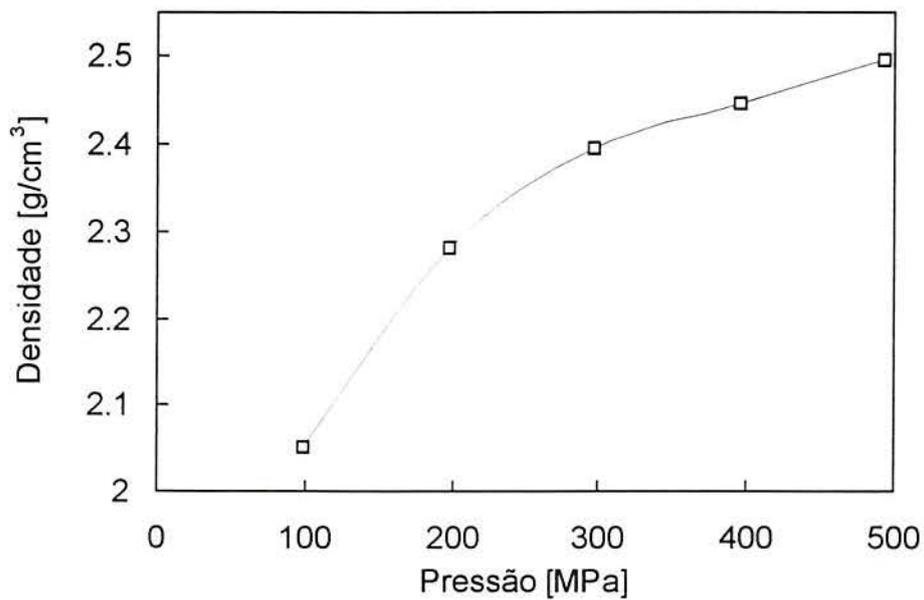


Figura 7.6. Curva de Compressibilidade para a Liga a 6:00 h.

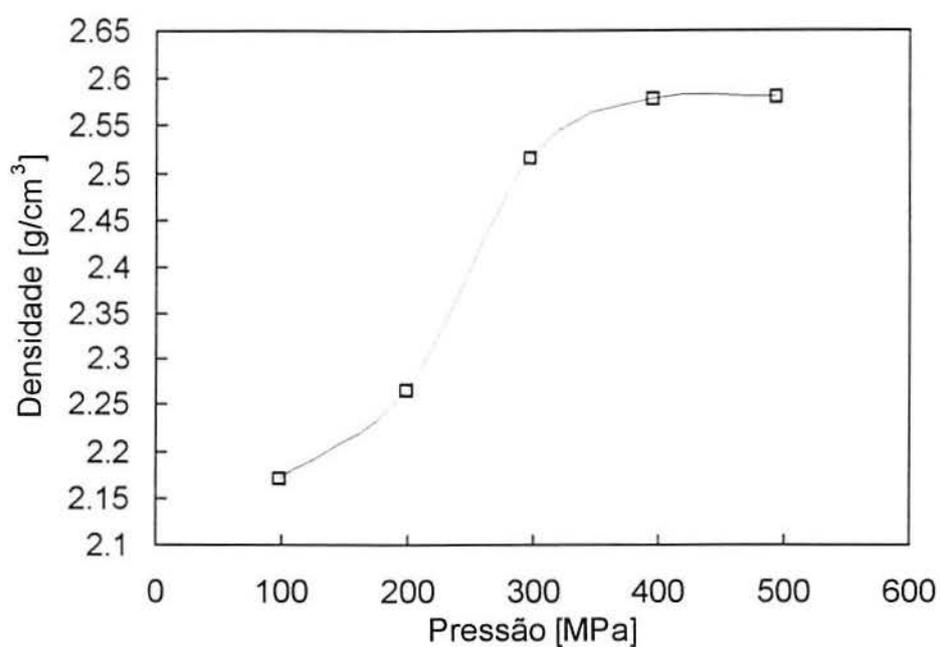


Figura 7.7. Curva de Compressibilidade para a Liga a 12:00 h

As curvas de compressibilidade das várias ligas M.A., em função do número de horas de moagem, podem ser vistas na figura 7.8.

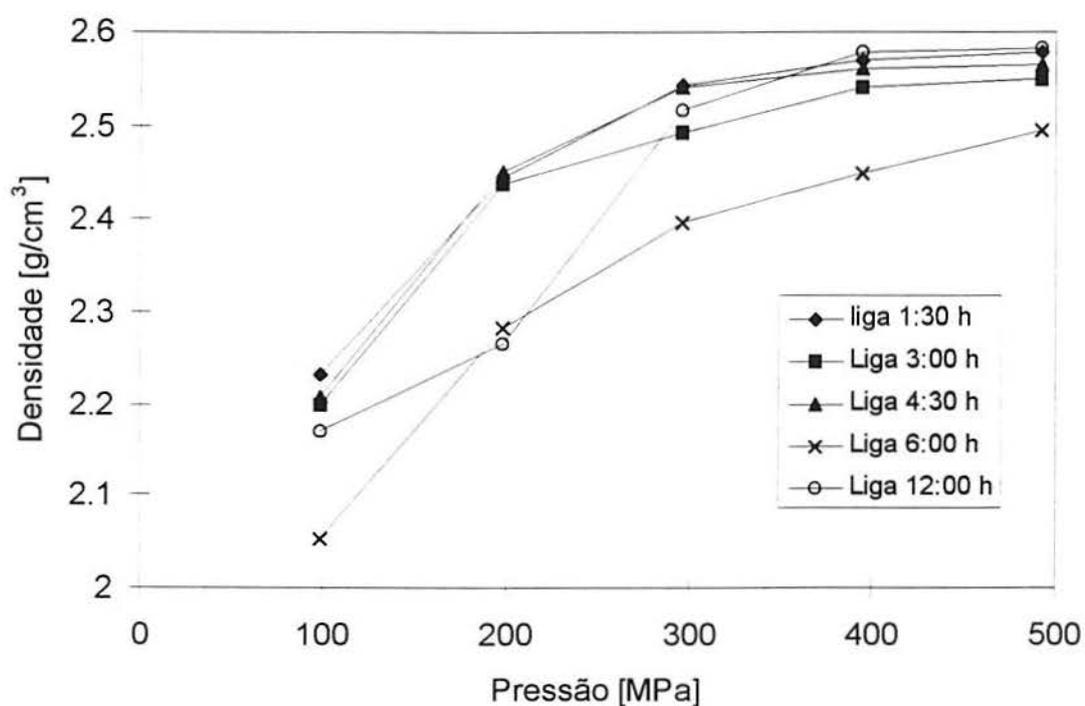


Figura 7.8. Curvas de compressibilidade das ligas M.A.

Observa-se em todas as curvas de compressibilidade, que aumentando-se a pressão consegue-se um melhor empacotamento propiciando um decréscimo de porosidade. Desta maneira, quanto mais alta a pressão maior a densidade, com os contatos entre as partículas sendo provocados pela deformação plástica.

À medida que a pressão de compactação é aumentada a possibilidade de cada partícula sofrer deformação plástica aumenta. Com baixas pressões tem-se um escoamento plástico localizado e a medida que esta pressão é aumentada obtém-se um escoamento mais homogêneo através do compactado. Com pressão suficiente, a partícula endurece por deformação e a quantidade de porosidade decresce. Conseqüentemente um aumento na densidade à verde requer um maior dispêndio de energia.

É visível que quanto mais finas as partículas maior a dificuldade na compactação, isto devido ao alto atrito inter-partícula.

A partir da análise destas curvas, estipulou-se uma pressão de compactação de 400 MPa para todas as ligas, o que conferiu uma densidade em torno de $2,5 \text{ g/cm}^3$, adequada para forjamento.

7.3.5. Análise da Área de Superfície (B.E.T.)^[1,2]

A área de superfície é uma medida média da superfície externa de um largo número de partículas. É, também, uma característica para análise prática do pó, pois está freqüentemente relacionada com as várias características cinéticas e geométricas. Quando combinada com atividade química - catálise, fricção, adsorção, contaminação, pressão e sinterização, a área superficial ajuda no entendimento do comportamento do pó. Entretanto, a área da superfície do pó não está correlacionada com a distribuição das propriedades, textura ou estrutura interna dos pós. Conseqüentemente, a área superficial combinada com outros parâmetros consiste numa parte da análise dos pós.

Há duas técnicas principais para que se possa medir a área de superfície: adsorção de gás e permeabilidade de gás.

7.3.5.1. Análise da Adsorção de Gás na Área de Superfície

Nesta técnica, é feita uma limpeza inicial da superfície do pó com vácuo ou gás inerte. Após, a superfície do pó é exposta a variação da pressão parcial de vapores adsorvidos conhecidos.

A medida é feita com a quantidade de gás adsorvido na superfície do pó versus a pressão parcial.

A medida é frequentemente referida a superfície específica B.E.T.

Em equilíbrio, a taxa de adsorção iguala-se a taxa de evaporação. Nestas condições tem-se:

$$\frac{P}{X \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{X_m \cdot C} + \frac{C - 1}{X_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (7.4)$$

onde,

P = pressão parcial do adsorvido

P₀ = pressão de saturação do adsorvido (depende do gás e da temperatura)

X = quantidade de gás adsorvido a pressão P.

X_m = quantidade de gás necessária para formar um revestimento uniforme de superfície com espessura de uma camada atômica.

C = Constante que relaciona a entalpia de adsorção.

Existe uma relação linear entre o termo da esquerda do sinal de igualdade e a relação de pressão parcial **P/P₀**. Esta é a equação BET e é, geralmente, válida para pós na faixa **P/P₀** entre 0,05 e 0,30.

A equação 7.4 pode ser re-escrita da seguinte forma:

$$\frac{P}{X \cdot (P_0 - P)} = B + A \cdot \frac{P}{P_0} \quad (7.5)$$

onde :

$$X_M = \frac{1}{A+B} \quad (7.6)$$

onde **A** é a inclinação e **B** é a interceptação da equação linear.

Finalmente a área superficial pode ser calculada por:

$$S_m = X_m \cdot N_0 \cdot A_0 / (w \cdot M) \quad (7.7)$$

sendo **M** o peso molecular do adsorvido, **A₀** a área ocupacional média da molécula adsorvida, **N₀** número de Avogadro e **w**, o peso da amostra.

7.3.5.2. Análise da área superficial com permeabilidade de gás

A permeabilidade de um gás passando através de uma estrutura porosa é dependente da área superficial, assumindo um escoamento viscoso do gás.

A equação de Darcy para escoamento em material poroso fornece uma taxa de escoamento **Q** em termos de queda de pressão e viscosidade de gás **U**, como segue:

$$Q = \frac{\Delta P \cdot \alpha \cdot A}{L \cdot U} \quad (7.8)$$

onde: **L** é o comprimento da amostra, **A** a área transversal e **α** o coeficiente de permeabilidade.

A área superficial **S** está relacionada à permeabilidade através da porosidade **ε**, sendo **ρ_m** a densidade teórica da liga e pode ser calculada pela equação (7.9):

$$S = \frac{1}{\rho_m} \left[\frac{1}{5\alpha} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7.9)$$

Desta forma, as medidas de área superficial são possíveis usando-se a permeabilidade do pó. Neste caso, uma pequena quantidade de pó pré-pesada é

exposta a uma vazão de gás conhecida onde mede-se a queda de pressão com o objetivo de determinar-se a permeabilidade. Conhecendo-se a porosidade do pó e a densidade teórica, a área superficial específica é calculada usando-se a equação (7.9).

Os valores das grandezas contidas nestas equações são todos fornecidos pelo equipamento que contém um *software* aplicativo.

A tabela 7.4 apresenta os valores de área superficial específica para as ligas preparadas em tempos de moagem de 6 e 12 horas.

Tabela 7.4 - Valores de área superficial específica (B.E.T.) para ligas M.A. 6 e 12 horas.

Tempo M.A. (h)	B.E.T. (m²/g)
06	1,2465
06	1,2419
12	2,0031
12	1,9587

Observa-se que as ligas preparadas com maiores tempos apresentam áreas superficiais específicas maiores se comparadas com às de menores tempos; o que comprova que quanto menor o tamanho de partícula, maior a área superficial específica. Isto está correlacionado a um maior atrito inter-partícula, envolve maiores pressões durante a compactação e auxiliam a difusão na sinterização. Por outro lado, quanto maior a área específica maior a probabilidade de oxidação.

7.3.6. Análise de Difração de Raios-X ^[78, 79]

Detalhes específicos da técnica de difração de raios-X estão apresentados no anexo 1. O capítulo contém as curvas de calibração específica para cada elemento da liga, sendo que estes dados também estão apresentados em forma de tabela.

Analisando-se o espectro de difração de raios-X e dados de distâncias interplanares contidas nas tabelas, constata-se que, no início do processo com 1:30 horas, ainda existem os elementos individuais Al, Fe e Silício. À medida que aumenta-se

o tempo de moagem, a mistura vai-se formando com o contínuo desaparecimento dos picos de cada elemento individual.

Constata-se, também, a formação de compostos intermetálicos do tipo Fe_3Al , sendo a taxa de formação do mesmo maior no início do processo, tendendo a estabilizar-se no decorrer do mesmo.

No início do processo (1:30 h), são visíveis os picos de elementos individuais (alumínio, silício e ferro). Neste período, o ferro combinou-se apenas parcialmente dando início a formação de intermetálicos do tipo Fe_3Al . Esta evolução prossegue com o decorrer do processo de moagem.

Com o decorrer do tempo de moagem, os elementos vão se combinando, com a formação de partículas dispersas e intermetálicos (combinações de alumínio-ferro, alumínio-ferro-silício) que apresentam-se distribuídos ao longo da matriz de alumínio.

A figura 7.9 apresenta uma curva proveniente da difração de raios-X para a amostra M.A. preparada com tempo de moagem de 1:30 horas.

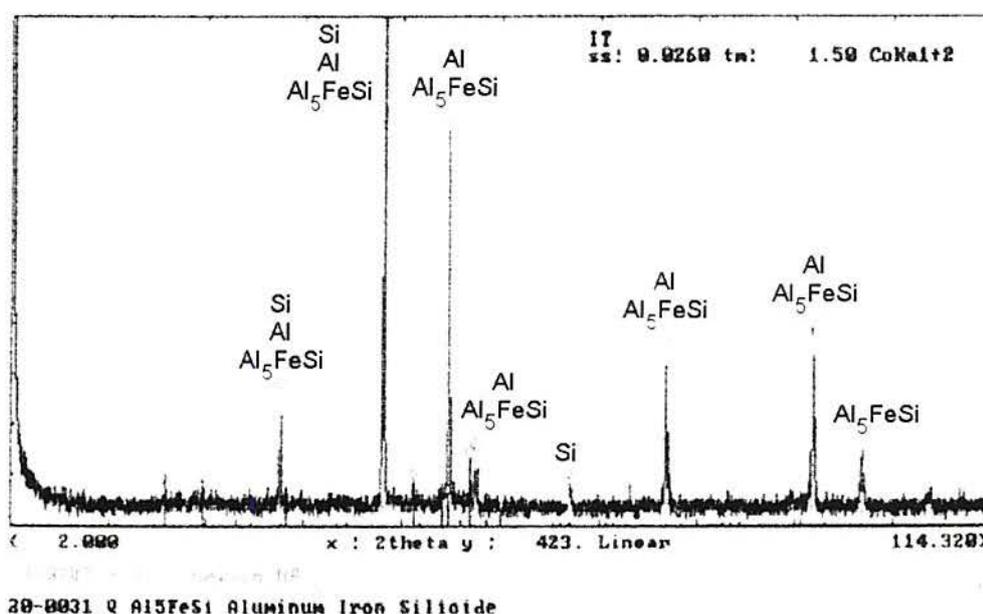


Figura 7.9 - Difração de raios-X da amostra M.A. 1:30.

Analisando-se o espectro de difração de raios-X e os dados de distâncias interplanares contidas nas tabelas, constata-se no início do processo a formação de

intermetálicos (compostos de Al-Fe e Al-Fe-Si), que apresentam-se aglomerados na matriz de alumínio.

No final do processo (tempo de 12:00 horas), verifica-se que a liga possui a seguinte característica: a matriz de alumínio apresenta-se combinada com compostos de ferro-alumínio e ferro-alumínio-silício.

7.4. Consolidação dos Pós Obtidos por *Mechanical Alloying*

7.4.1. A Etapa de Compactação à Frio

Após o processo de M. A., as amostras foram compactadas em uma matriz de dupla ação, a uma pressão de 400 MPa, a fim de garantir-se uma densidade em torno de 90% da teórica. Com esta densidade é possível garantir um bom processo de desgaseificação à quente, com os poros facilitando um fluxo de retirada de gases.

7.4.2. A Etapa de Sinterização

A Sinterização dos corpos de prova foi realizada em conjunto com a desgaseificação. Esta etapa do processo, anterior a consolidação por trabalho a quente é de importância fundamental para as ligas de alumínio porque ela remove o hidrogênio e o oxigênio absorvido, decompõe os óxidos hidratados e, provavelmente, transforma o hidróxido de alumínio em alumina- γ cristalina frágil.^[74, 75] Esta operação, que beneficia as propriedades tanto à temperatura ambiente quanto à elevada, pode ser realizada em vácuo e pela lavagem com argônio ou nitrogênio.^[74, 75, 76]

É bem conhecido que a desgaseificação de pós metálicos à quente é, correntemente, o método de escolha mais efetivo para a eliminação dos gases absorvidos nos pós metálicos.^[73]

A sinterização foi conduzida à vácuo a 600°C por um tempo de 60 minutos. O procedimento adotado foi o seguinte:

Inicialmente foi realizada uma lavagem com N₂ analítico e, após, um pré-vácuo a 5.10⁻² Torr sem aquecimento (com bomba mecânica) durante 30 minutos. Após

conseguiu-se um vácuo de $1,5 \cdot 10^{-4}$ Torr e iniciou-se o aquecimento com uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$, com os respectivos patamares:

- 240°C - 30 minutos
- 260°C - 30 minutos
- 420°C - 30 minutos

Finalmente as amostras foram aquecidas até 600°C com a mesma taxa permanecendo nesta temperatura durante 60 minutos.

O vácuo foi medido em temperaturas previamente estabelecidas e pode ser visto na tabela 7.5.

Tabela 7.5. Patamares de temperaturas de sinterização e respectivas medições de vácuo.

TEMPERATURA ($^\circ\text{C}$)	VÁCUO (Torr)
40	$1,5 \cdot 10^{-4}$
53	$1,10^{-4}$
104	$1 \cdot 10^{-4}$
200	$3 \cdot 10^{-4}$
242	$2,5 \cdot 10^{-4}$
277	$1,8 \cdot 10^{-4}$
491	$2 \cdot 10^{-4}$
536	$3,2 \cdot 10^{-4}$
577	$2,5 \cdot 10^{-4}$
600	$8 \cdot 10^{-4}$

A figura 7.10 apresenta a curva de densidade das amostras sinterizadas em função do número de horas.

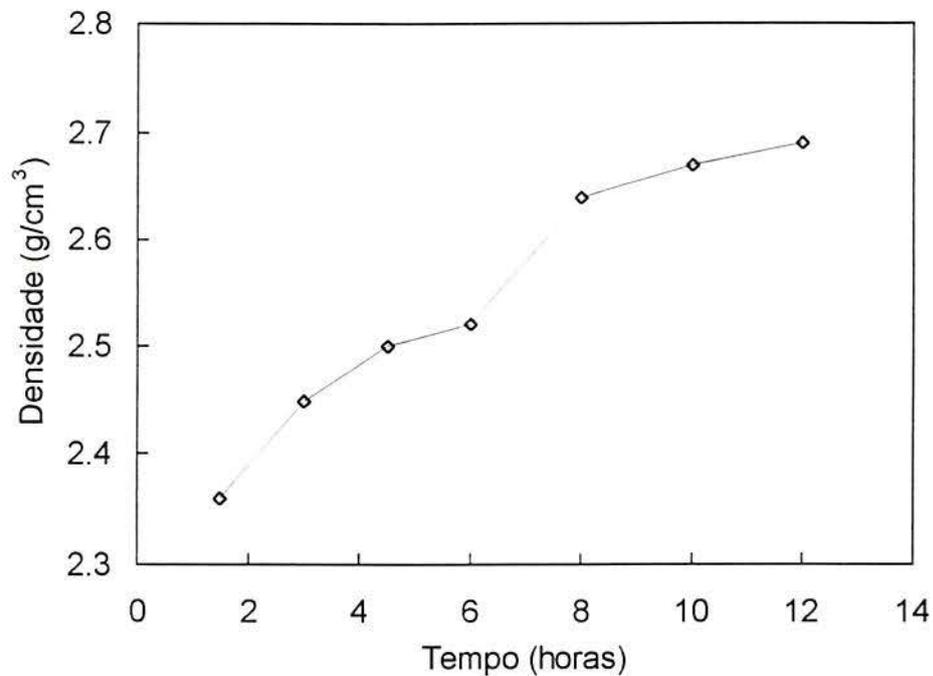


Figura 7.10 - Curva de densidade sinterizada em função do tempo de moagem.

Analisando-se as densidades dos corpos de prova sinterizados com os diferentes tempos de moagem, constata-se que as ligas preparadas com maior tempo, apresentaram melhor densificação. Este fato é amplamente citado pela literatura que afirma que quanto menor o tamanho de partícula mais ativo é o processo de densificação.^[2,8]

Observa-se, também, que as ligas obtidas com tempos de 12 horas apresentam densidades quase próximas da teórica e, desta forma, estão adequadas para muitas aplicações estruturais.

7.4.3. O Forjamento de Sinterizados

Para a eliminação da porosidade, procedeu-se a etapa de forjamento das pré-formas sinterizadas, sendo que esta etapa está descrita a seguir.

A etapa de forjamento das pré-formas foi efetuada a 400°C, com o objetivo de eliminar a porosidade e garantir propriedades mecânicas satisfatórias para ligas de alta performance.

Esta etapa foi realizada em uma máquina universal de ensaios mecânicos marca Schenk com capacidade para 400 kN , velocidade de deformação controlada e forno acoplado. O forjamento foi realizado em uma matriz aberta sem fluxo lateral. A matriz foi montada na própria máquina e consistia de placas paralelas fabricadas em aço específico para trabalho à quente.

Os corpos de prova sinterizados foram lubrificados com nitreto de boro.

7.5. Análise de Propriedades do Sinterizado-forjado

Após a etapa de forjamento os corpos de prova foram submetidos a análise de dureza, microdureza, tensão de escoamento e microestrutura.

7.5.1. Análise de Dureza e Microdureza

7.5.1.1. Análise de Microdureza

A análise de microdureza foi efetuada nas amostras sinterizadas-forjadas obtidas de pós moídos em diferentes tempos: a saber, 1:30, 3:00, 4:30, 6:00 horas. O objetivo desta análise foi o de observar o aumento de dureza da matriz de alumínio. A tabela 7.6 e a figura 7.11 apresentam os valores medidos.

Tabela 7.6- Relações entre tempo de moagem e microdureza Vickers

Tempo (h)	1,5	3	4,5	6
Microdureza (Vickers)	58,7	70,5	85	96,5

Observa-se um aumento da microdureza, à medida que o tempo de moagem é aumentado. isto ocorre devido ao aumento da quantidade de fases dispersas.

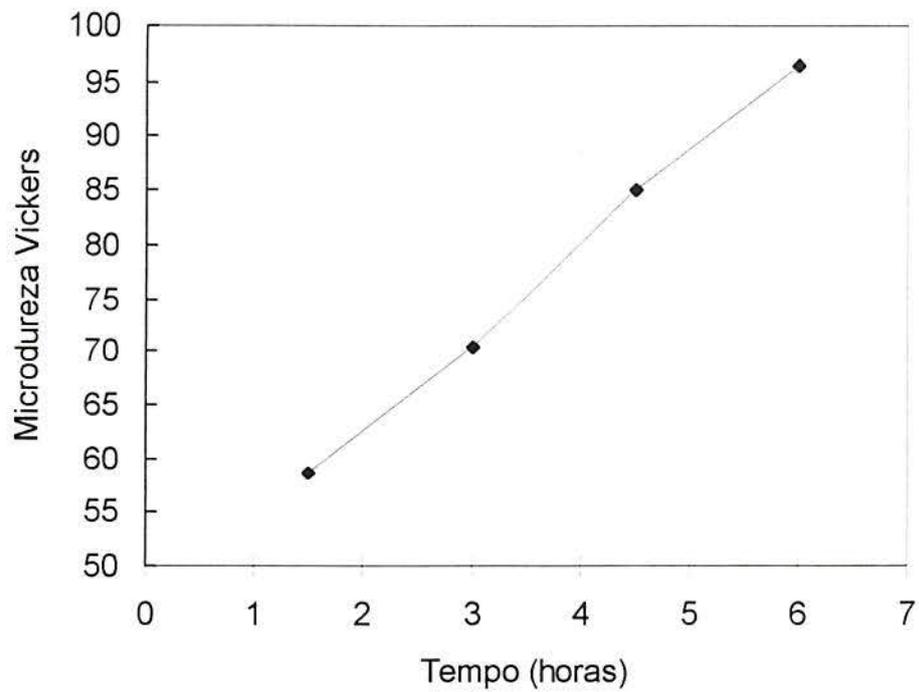


Figura 7.11. Relações entre tempo de moagem e microdureza Vickers.

7.5.1.2. Análise de Dureza

A análise de dureza foi efetuada nas amostras moídas nos diferentes tempos: 1:30, 3:00, 4:30, 6:00, 8:00, 10:00 e 12:00 horas, e podem ser observadas na tabela 7.7 e figura 7.12 .

Tabela 7.7 Relações entre tempo de moagem e dureza HR_E .

Tempo (horas)	Dureza (HR_E)
1:30	68
3:00	82
4:30	81.5
6:00	85
8:00	90.5
10:00	98
12:00	103

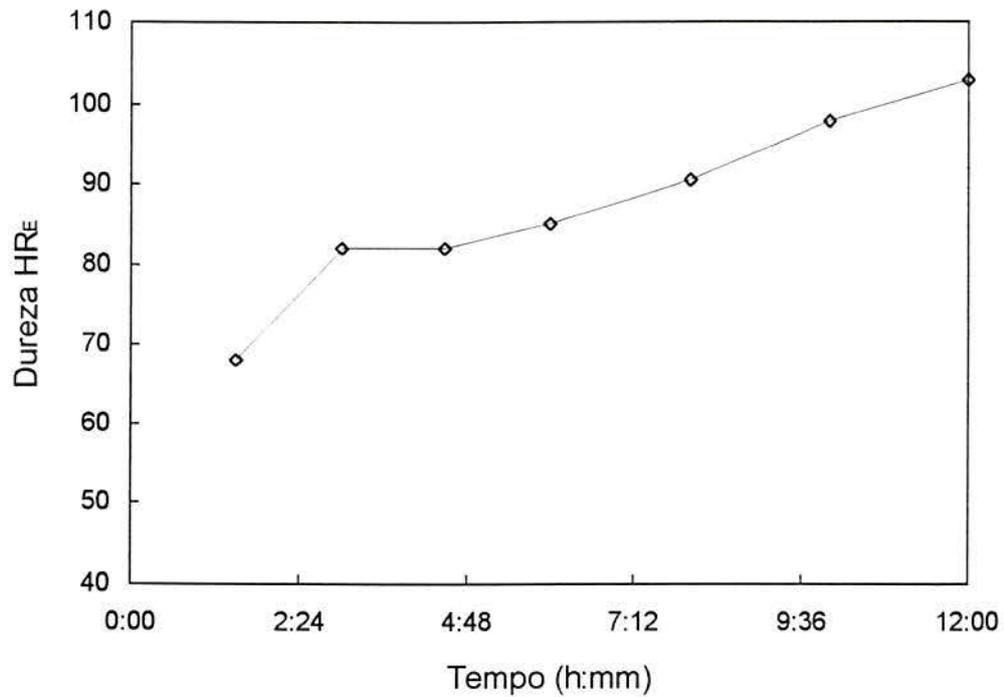


Figura 7.12 - Relações entre tempo de moagem e dureza HR_E.

Constata-se através da análise da figura 7.12 e da tabela 7.10, o aumento de dureza a medida que o tempo de processamento é aumentado.

7.5.2. Análise de Tensões de Escoamento

Após o forjamento, usinaram-se corpos de prova para ensaios de compressão à quente a várias temperaturas, dando ênfase para 300 e 400°C (faixa de trabalho de pistões automotivos), para verificação das propriedades de tensão de escoamento.

A figura 7.13 apresenta as propriedades de tensão de escoamento a 300°C das ligas M.A., em função do número de horas, a saber: 1:30, 3:00, 4:30 e 6:00.

A figura 7.14 apresenta as propriedades de tensões de escoamento à 400°C em função do número de horas, a saber : 1:30, 3:00, 4:30, 6:00, 8:00, 10:00 e 12:00 horas.

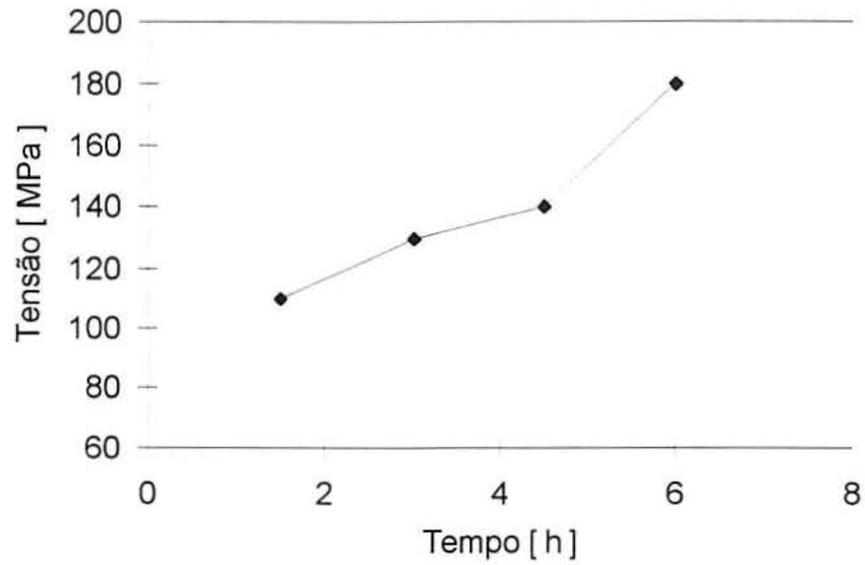


Figura 7.13. Tensões de Escoamento a 300°C em função do tempo de moagem (M.A.) da liga Al-5Fe-12Si.

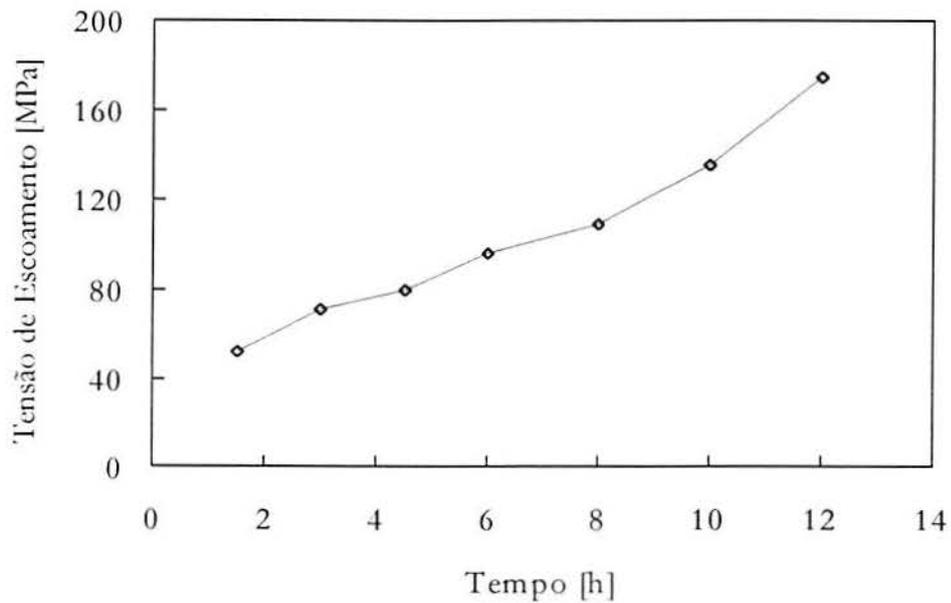


Figura 7.14 - Tensões de escoamento à 400°C em função do tempo de moagem (M.A.) da liga Al-5Fe-12Si.

Já a figura 7.15 apresenta propriedades de tensão de escoamento para a liga preparada com 6 horas em função da temperatura. Os testes foram realizados nas seguintes temperaturas: 20, 200, 300 e 400°C.

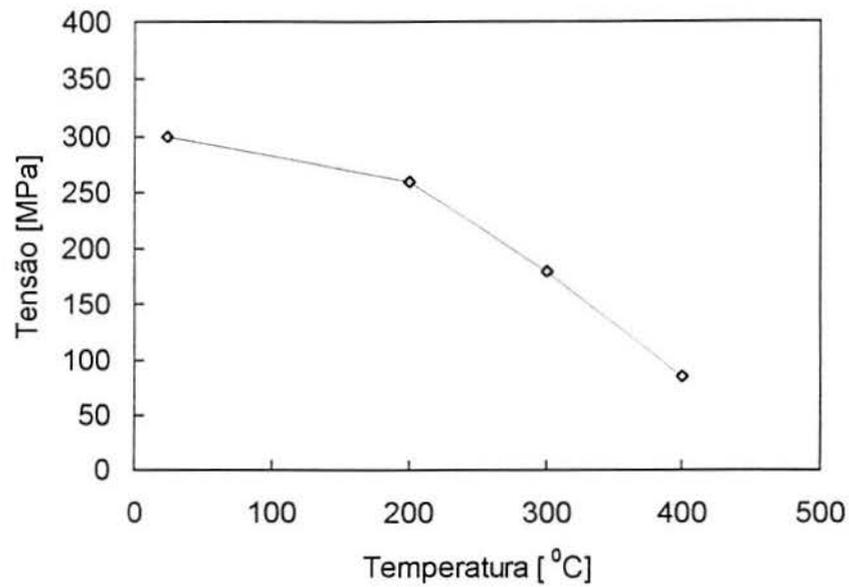


Figura 7.15. Propriedades de Tensões de Escoamento da Liga Al-5Fe-12Si (M.A. 6h) a várias temperaturas.

A figura 7.16 apresenta a comparação da tensão de escoamento da liga M.A. preparada com 6:00 horas com a liga I/M 2618 ^[10], produzida através de métodos convencionais (Metalurgia do Lingote) e com outras ligas obtidas por Metalurgia do Pó, onde citamos RM Dispall II, P/M Al-8Fe-Ce e AlFeV. ^[10]

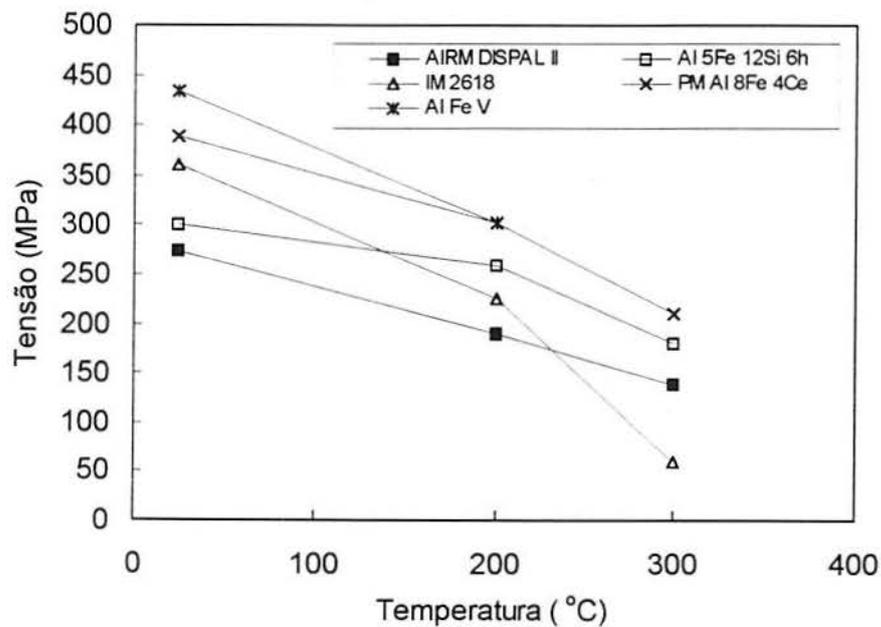


Figura 7.16. Propriedades de tensão de escoamento a várias temperaturas da liga convencional IM 2618 ^[10], ligas de Metalurgia do Pó ^[10] (AIRM DISPAL I, AlFeV, PM Al8Fe 4Ce) e liga M.A. (Al 5%Fe 12%Si M.A 6 h.).

A tabela 7.8 apresenta, também, uma comparação da tensão de escoamento a 300°C das ligas obtidas por M.A. em vários tempos, com as ligas convencionais, tratadas termicamente, a saber : AA 2618 T61, AA 7075, AA 2618 T6 [77], incluindo também a liga RM Dispall II [10, 36], obtida através do processo de *Reaction Milling*, fabricado pela empresa PEAK - Alemanha. [10, 36]

Tabela 7.8 - Propriedades mecânicas resultantes de ensaio de compressão à quente a 300°C e comparação com materiais convencionais (tecnologia do lingote) e com a liga produzida pelo processo RM.

LIGA	CONDIÇÃO	DENSIDADE (g/cm ³)	TENSÃO DE ESCOAMENTO (MPa)	RELAÇÃO DE REDUÇÃO (ε _H)
Amostra 01 Al ₅ Fe ₁₂ Si	M.A. Forjado 1:50 h	2,73	110	50
Amostra 02 Al ₅ Fe ₁₂ Si	M.A. Forjado 3:00 h	2,73	130	50
Amostra 03 Al ₅ Fe ₁₂ Si	M.A. Forjado 4:30 h	2,73	140	50
Amostra 04 Al ₅ Fe ₁₂ Si	M.A. Forjado 6:00 h	2,73	180	50
AA 2618 T61 (I/M)	Forjado	2,77	54	-
AA 2014 T6	Extrudado	2,8	40	-
AA 7075 T6	Extrudado	2,8	46	-
RM Dispall II	Extrudado	-	140	-

T6 - tratamento térmico de solubilização e envelhecimento artificial.

Conforme observa-se na tabela, as tensões de escoamento a 300°C das ligas preparadas por M.A. em diferentes tempos (1:30, 3:00, 4:30, 6:00 horas), apresentam tensões de escoamento superiores às ligas convencionais tratadas termicamente e resultados semelhantes a liga extrudada Dispall 2 que é obtida por processo semelhante (*Reaction Milling*).

A figura 7.17 apresenta a comparação entre as propriedades de tensão de escoamento (K_p) à 400°C de ligas de alumínio produzidas pela metalurgia do lingote [80] (AlZnMgCu1,5; AlZnMg1), liga hiper-eutética produzida pelo processo R.S.

(20%Si,3%Cu,1,3%Mg,0,3Fe)^[10], ligas compósitas (SiC-Al)^[31] e a liga Al-12%Si-5%Fe, objetivo deste trabalho, preparada por *Mechanical Alloying* em diferentes tempos.

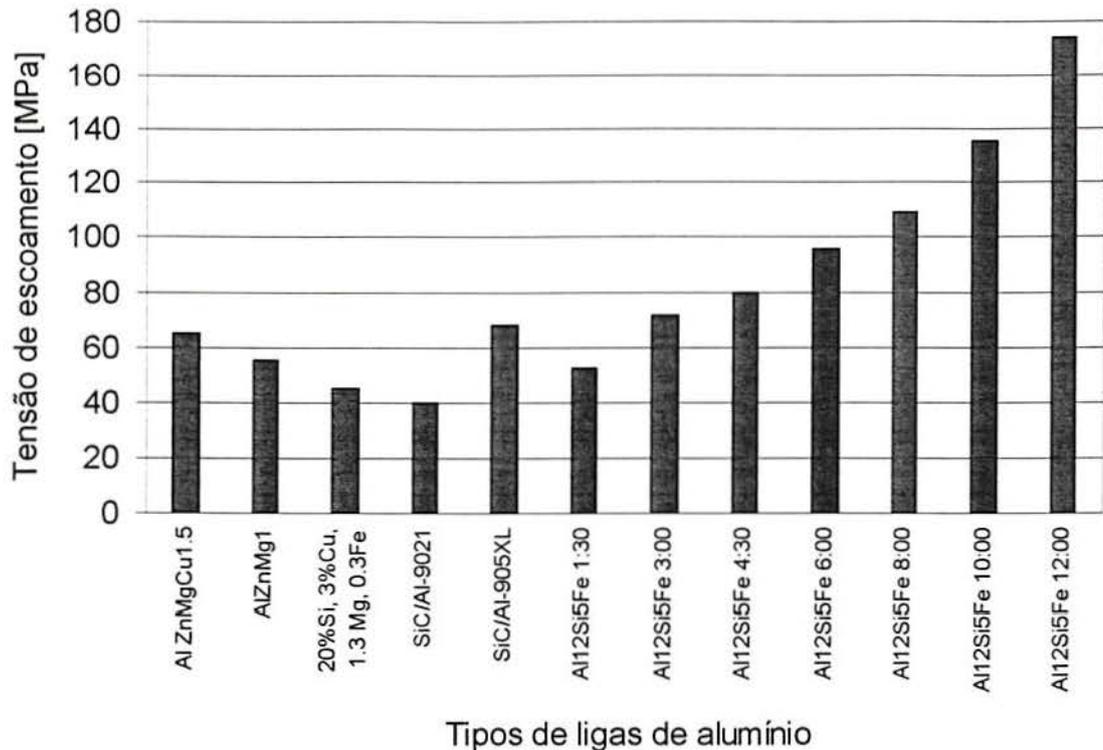


Fig.7.17- Propriedades de tensão de escoamento (K_f) à 400°C de ligas de alumínio produzidas por *Mechanical Alloying* em diferentes tempos de moagem com ligas de alumínio citadas na literatura ^[10, 31, 80].

7.5.2. Análise de Microestruturas Obtidas

7.5.2.1. Análise ao Microscópio Ótico.

As figuras 7.18, 7.19, 7.20 e 7.21 apresentam as microestruturas obtidas com diferentes tempos de moagem, a saber : 1:30, 6:00, 10:00 e 12:00 horas.

No início do processo (figura 7.18), observam-se partículas aglomeradas de pós devido aos mesmos estarem ainda macios; as partículas finas presentes são de pós elementares não misturados. A matriz está apresentada em tom cinza claro.



Figura 7.18- Microestrutura da liga Al-5%Fe-12%Si (1:30 h). Observa-se a formação de partículas aglomeradas. Aumento: 650 x, sem ataque.

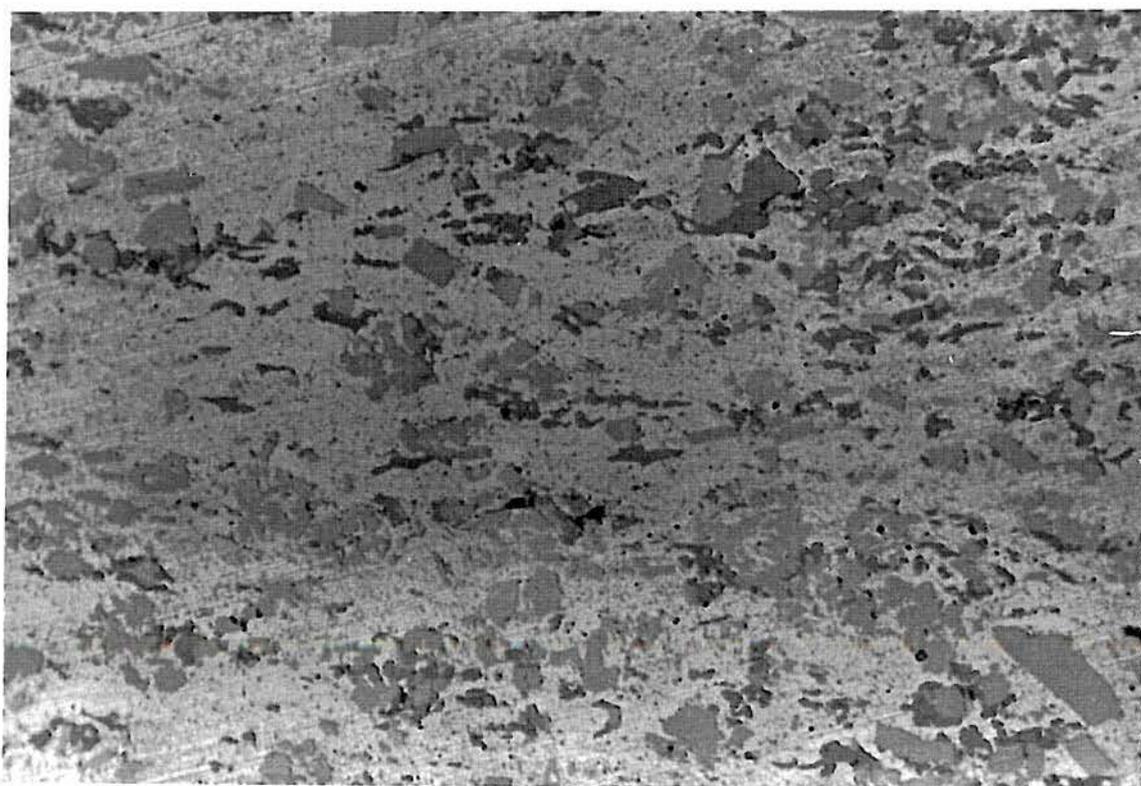


Figura 7.19- Microestrutura da liga Al-5Fe-12Si (6 h). Observa-se a separação das partículas aglomeradas que se apresentam melhor distribuídas. Aumento 650 x, sem ataque.

Já a figura 7.19 apresenta uma dispersão destes aglomerados (cor cinza médio); que são fraturados durante o processo. Aparece um início de formação de partículas de segunda fase (tom cinza escuro).

A figura 7.20 apresenta um melhor distribuição destes aglomerados que diminuem de tamanho com o aumento do tempo de moagem. Isto ocorre pela fratura destes aglomerados. Observa-se, também, um aumento das partículas de segunda fase que, entretanto, ainda não estão bem homogeneizadas.

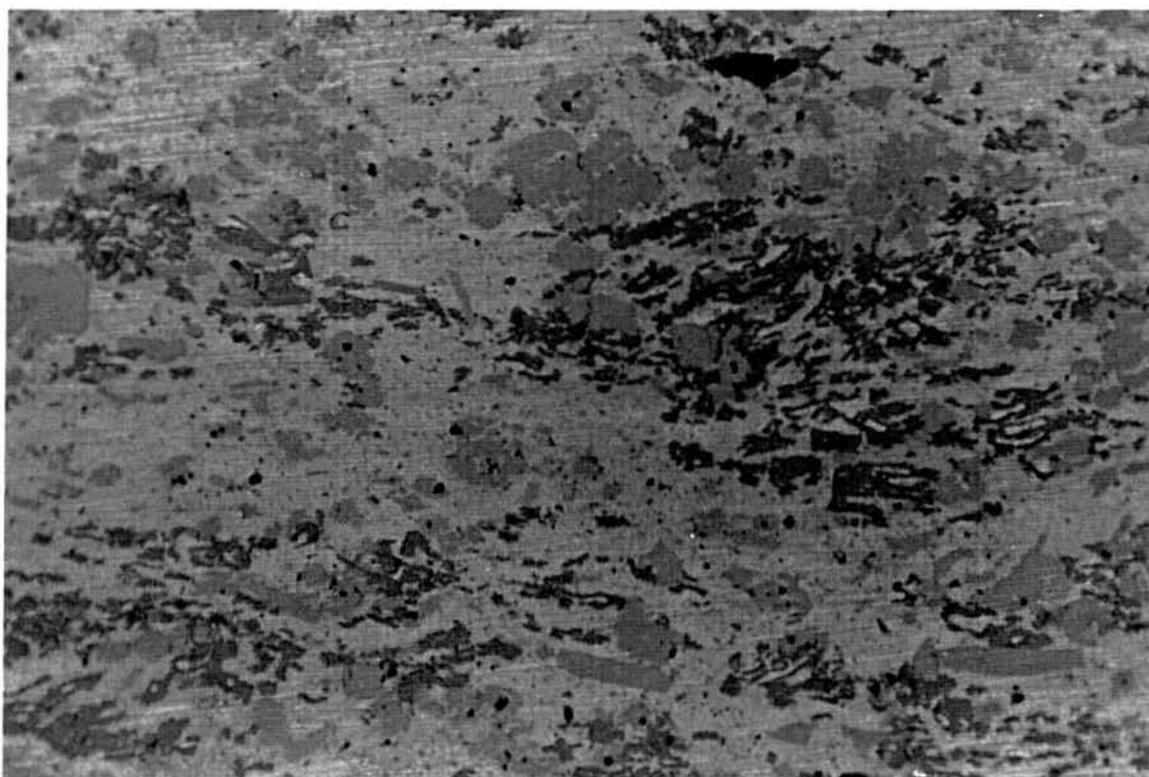


Figura 7.20- Microestrutura da liga Al-5Fe-12Si (10 h). Observam-se partículas dispersas. Aumento: 650x, sem ataque.

Na figura 7.21 observa-se uma melhor distribuição destas partículas de segunda fase.

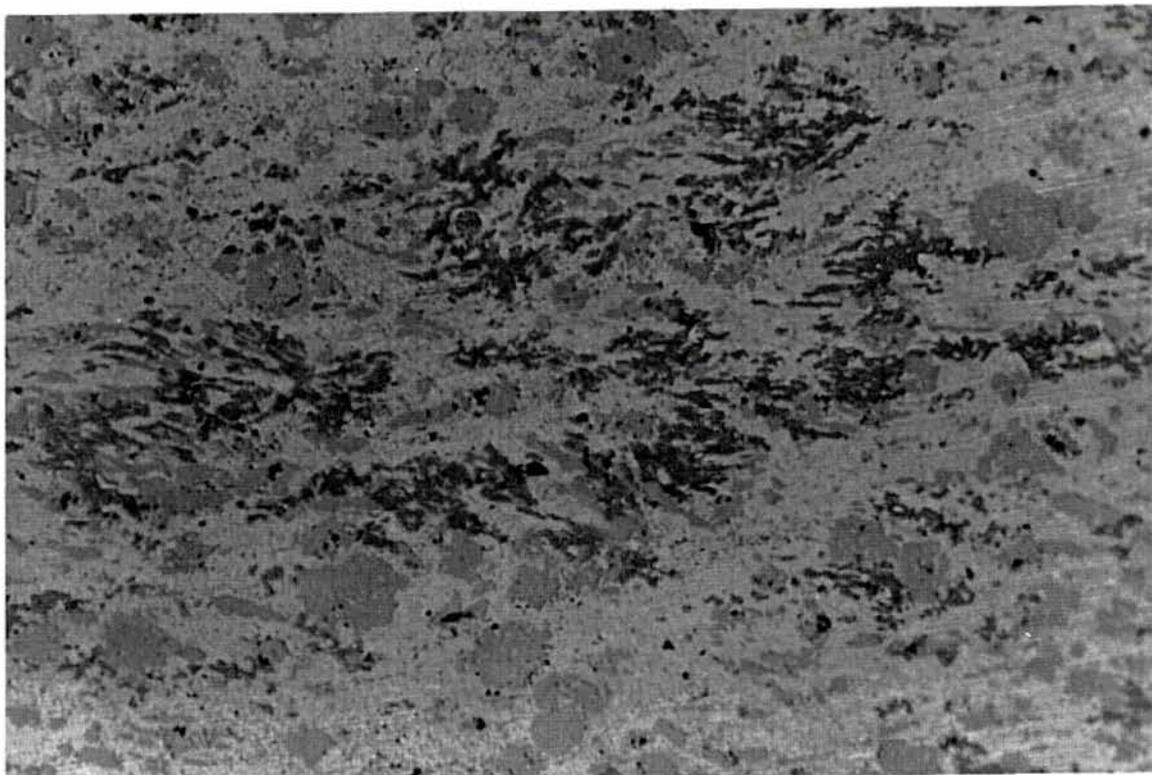


Figura 7.21- Microestrutura da liga Al-5Fe-12Si (12 h). Observa-se uma distribuição destas partículas dispersas. Aumento: 650 x, sem ataque.

7.5.2.2. Análise ao Microscópio Eletrônico de Varredura.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado foi um modelo XL 20 da Philips.

A figura 7.22 apresenta as partículas de pós elementares. As partículas poligonais são de silício. Observa-se o início da formação de partículas aglomeradas.

Já a figura 7.23 apresenta uma mais intensa formação destes aglomerados provenientes do processo de soldagem.

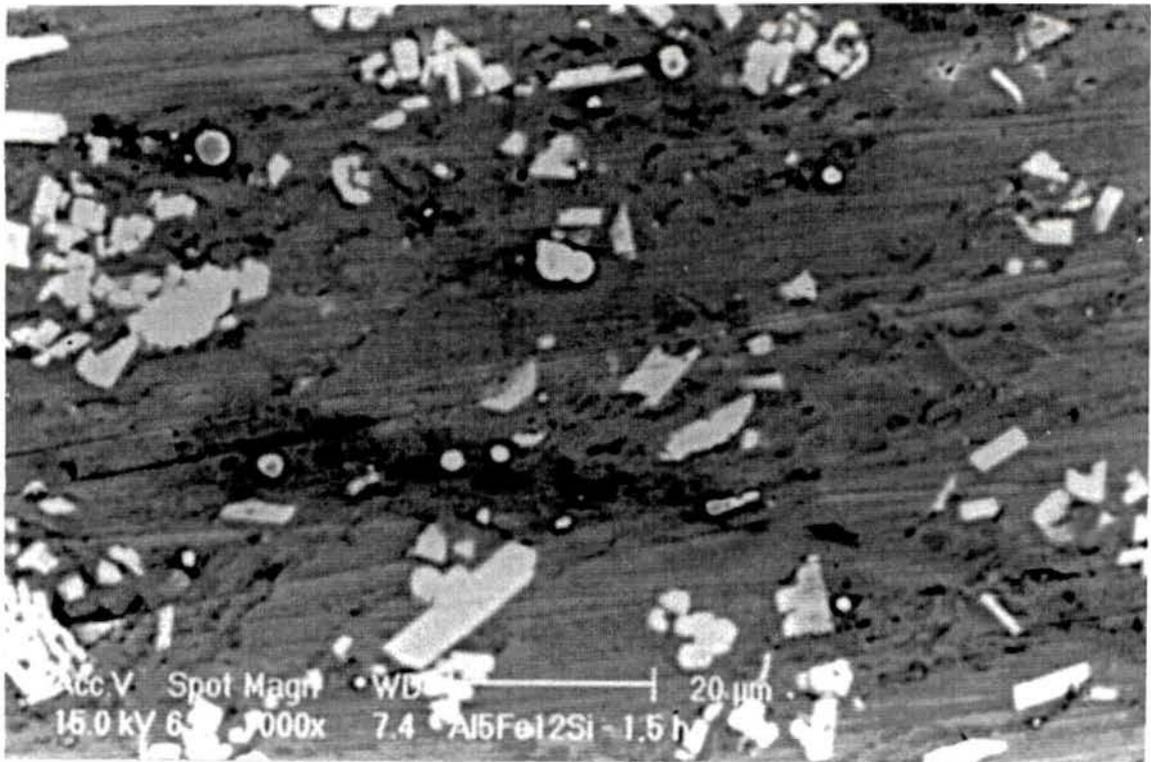


Figura 7.22 - Microestrutura da liga Al-5Fe-12Si (1:30 h). Observa-se a formação de partículas aglomeradas. Aumento: 1000 x, sem ataque.

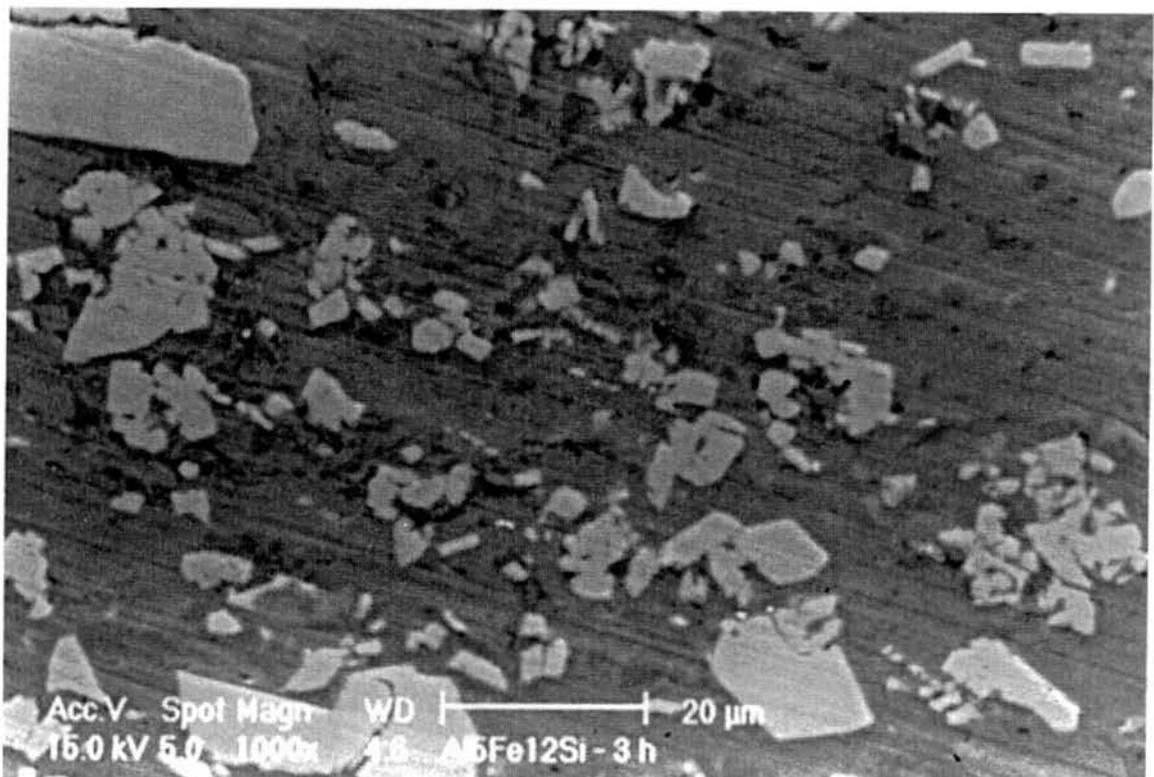


Figura 7.23 - Microestrutura da liga Al-5Fe-12Si (3 h). Observa-se uma formação mais intensa das partículas aglomeradas. Aumento: 1000 x, sem ataque.

Da figura 7.24 até a 7.26, observa-se um aumento destas partículas aglomeradas até, praticamente, uma quase eliminação das partículas poligonais (silício). Observa-se, também, um início de formação e aumento progressivo da quantidade de partículas de segunda fase, também confirmadas pela microscopia ótica.

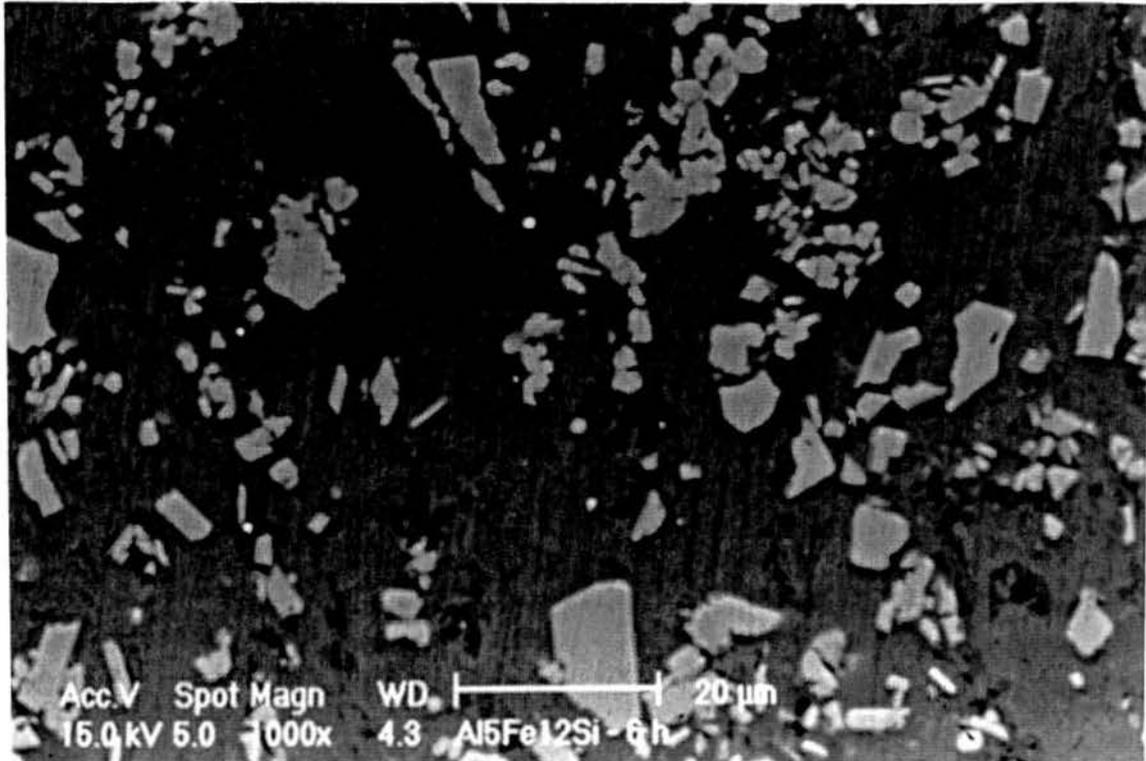


Figura 7.24- Microestrutura da liga Al-5Fe-12Si (6 h). Observa-se o início de formação de partículas de segunda fase. Aumento: 1000 x, sem ataque.

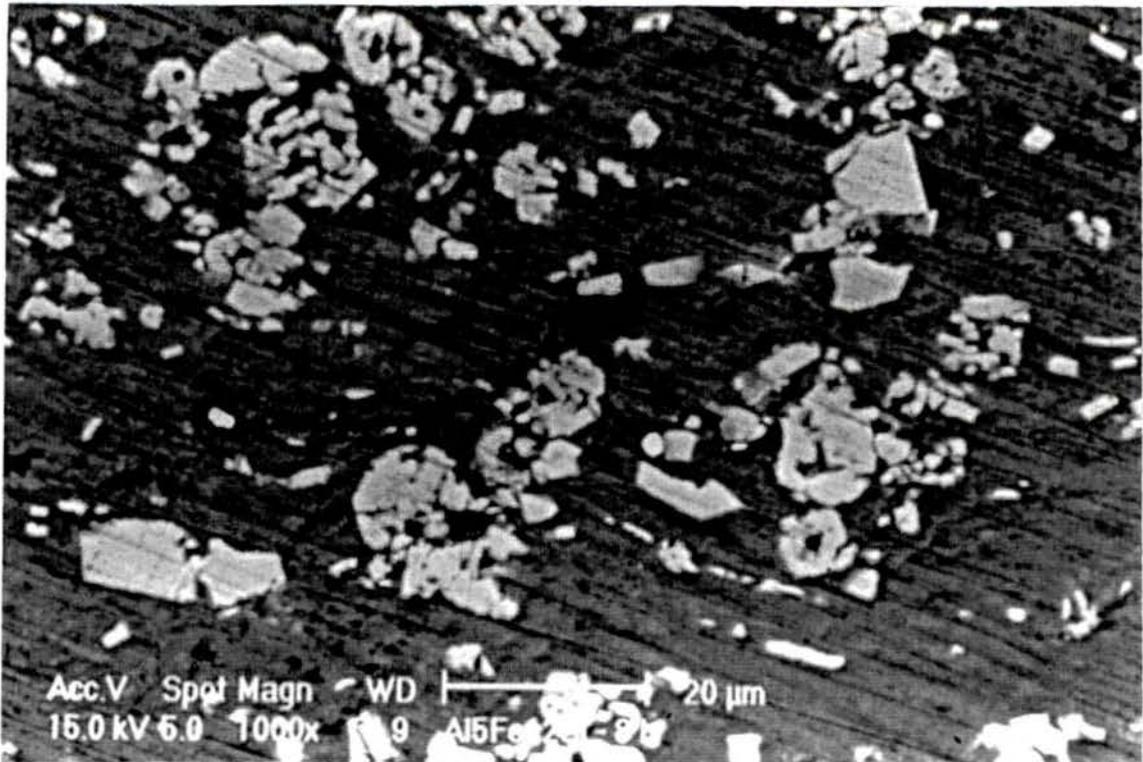


Figura 7.25- Microestrutura da liga Al-5Fe-12Si (8 h). Observa-se uma fratura mais intensa das partículas intermetálicas aglomeradas. Aumento: 1000 x, sem ataque.

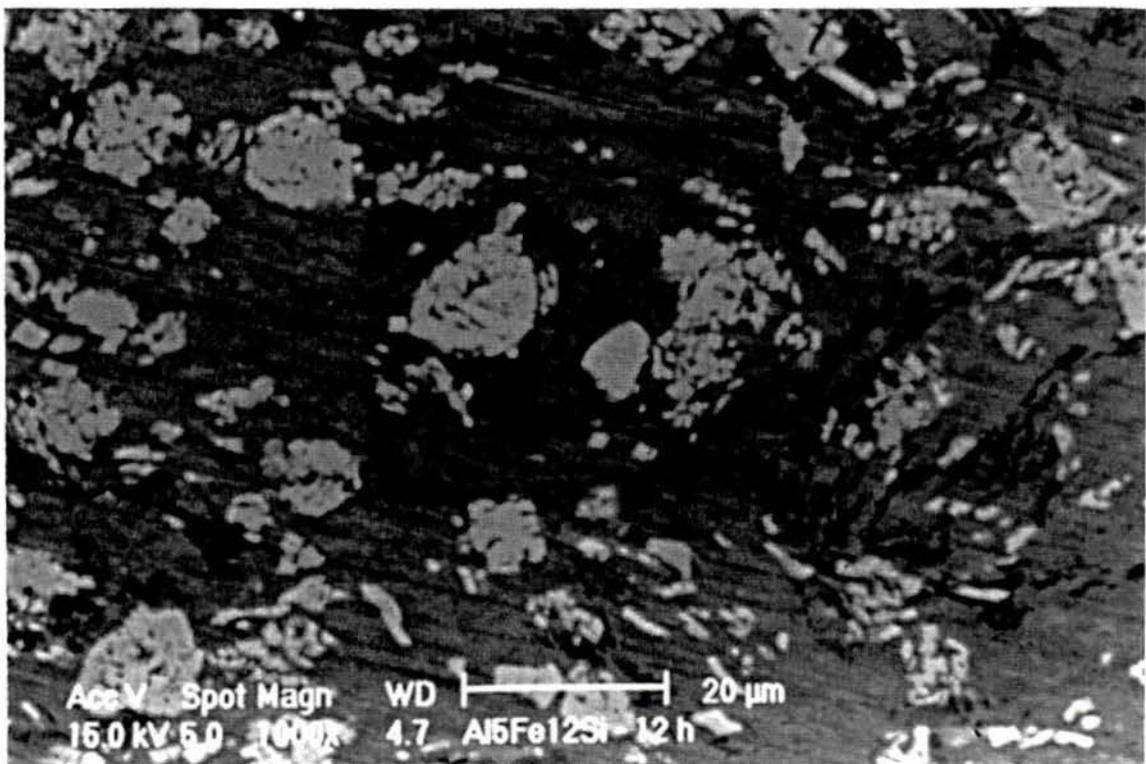


Figura 7.26 - Microestrutura da liga Al-5Fe-12Si.(12 h). Observa-se uma melhor distribuição das partículas intermetálicas. Aumento: 1000 x, sem ataque.

7.5.2.3. Análise Através de Microsonda

Para identificar as partículas e fases presentes na liga, procedeu-se a uma análise qualitativa e quantitativa através de microsonda em um microscópio eletrônico de varredura marca Zeiss modelo DSM 940.

Conforme pode-se constatar pela figuras 7.27 e 7.28, as partículas aglomeradas (tom cinza claro) são formadas de alumínio-ferro-silício. Também constata-se a formação de alumínio-silício que são as partículas mais escuras. A matriz da liga continua sendo o alumínio praticamente puro que funciona como base (âncora) para as demais partículas (Al-Fe, Al-Fe-Si, Al-Si).

7.5.2.3.1. Análise Quantitativa

A análise quantitativa foi realizada nos dois tempos extremos de preparação da liga, a saber 1:30 e 12 horas.

Conforme pode-se observar, no início do processo, já ocorre a formação de intermetálicos do tipo alumínio-ferro-silício. Este fato, confirma o constatado na análise de difração de raios-X.

A tabela 7.9 apresenta os dados obtidos com a análise de microsonda.

Tabela 7.9 - Resultados de concentração de elementos presentes em cada fase, por análise de microsonda.

Tempo			
1:30 horas	12 horas		
Al-Fe (Partículas Claras) [%]	Fe-Al-Si (Partículas Claras) [%]	Al-Si (Partículas escuras) [%]	Al-Fe (Partículas dispersas) [%]
Al: 60,509	Al: 62,643	Al: 27,327	Al: 81,781
Si: 5,221	Fe: 31,868	Si: 72,246	Fe: 18,232
Fe: 34,272	Si: 5,489		

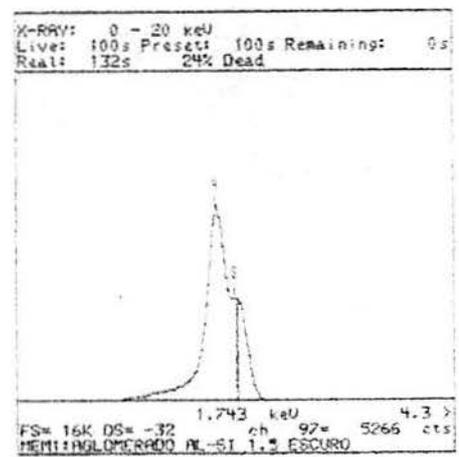
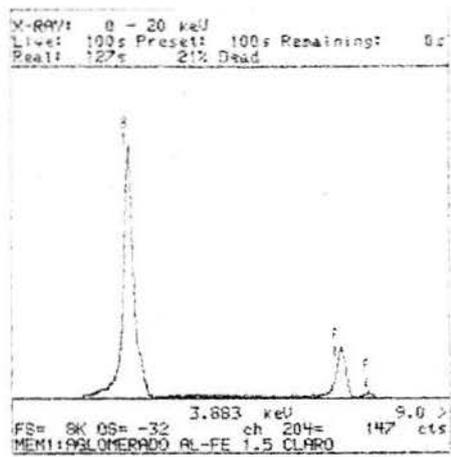


Figura 7.27 - Análise de microsonda qualitativa da amostra M.A. 1:30 hora

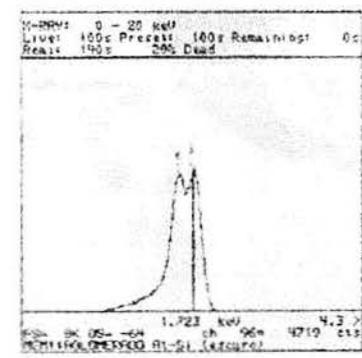
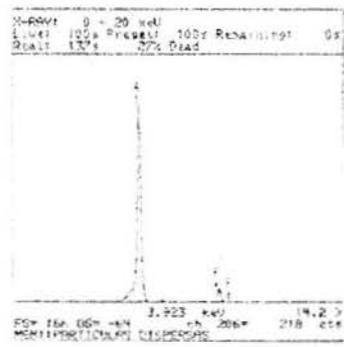
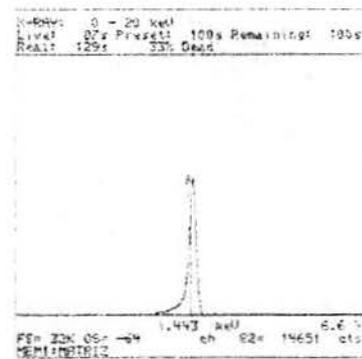
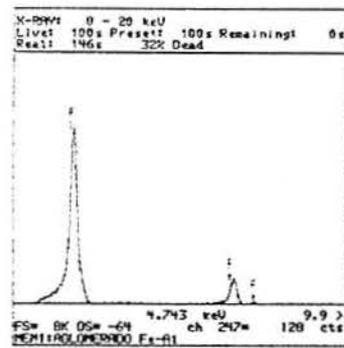
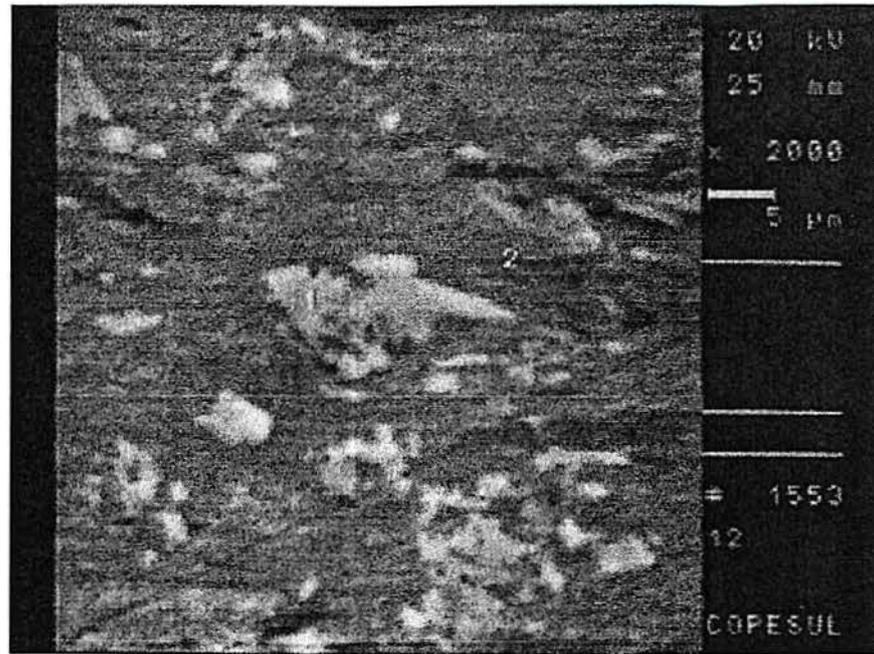


Figura 7.28 - Análise de microsonda qualitativa da amostra M.A. 12:00 horas.

8. CONCLUSÕES

* À medida que aumenta o tempo moagem, aumenta a tensão de escoamento do material e diminui a plasticidade do mesmo, ou seja, a liga fica mais frágil.

* As propriedades de resistência ao escoamento à 300 e 400°C obtidas com as ligas preparadas por *Mechanical Alloying*, são superiores as das ligas oriundas de técnicas convencionais (tecnologia do lingote), por exemplo a IM 2618-T6, conforme pode-se constatar nas figuras 7.16 e 7.17 e tabela 7.8.

* A dureza e a microdureza das ligas aumentam em função do tempo de moagem e este aumento é diretamente proporcional a este tempo.

* Os tempos de moagem 1:30 até 12:00 h são propícios para a obtenção de um material com boas propriedades, sendo que a definição do tempo deve ser feito em função da aplicabilidade de cada liga. Deve-se, entretanto, considerar a relação custo-benefício.

* O processo de *Mechanical Alloying* é uma ferramenta muito útil para a fabricação de ligas de alta performance, entretanto precisa ser explorado para cada condição de fabricação, isto é, tempos de moagem, poder de moagem, isto é, a relação entre carga de pó e esferas (CR) e velocidade de operação.

* Para alguns casos específicos, por exemplo peças estruturais, é possível utilizar-se a liga no estado sinterizado, pois as mesmas apresentam propriedades razoáveis de resistência ao escoamento. Cabe frisar que estas propriedades são asseguradas pelo processo de sinterização com fase líquida.

* O processo de *Mechanical Alloying* é uma excelente ferramenta para a fabricação de ligas, uma vez que associa a variação da composição química, inerente à metalurgia do pó, à técnica do emprego da energia para promover a formação de ligas endurecidas por dispersão no estado sólido.

* Com o aumento do tempo de moagem, caminha-se em direção a um refinamento microestrutural, sendo visível as etapas características do processo (soldagem e fratura). No início do processo observa-se uma maior formação das partículas aglomeradas decorrentes do processo de soldagem em virtude das partículas ainda estarem macias. Com o endurecimento destas partículas evidencia-se o processo de fratura.

* Observa-se, através do exame de microscopia ótica e eletrônica de varredura com auxílio de microsonda, que as partículas de alumínio-ferro, alumínio-ferro-silício, alumínio-silício, ficam dispersas na matriz de alumínio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR METALS (ASM) - **Metals Handbook**, Ninth Edition, v. 7 - Powder Metallurgy, 1984. 897p.
2. GERMAN, R.M. - **Powder Metallurgy Science**. Princeton, NJ, USA: Metal Powder Industries Federation (MPIF), 1984. 279p.
3. FISCHER, G. and BECKER, J. - The next generation of aluminium alloys. Light-weight materials with unusual properties - Catálogo OTTO FUCHS METALLWERKE.
4. LAVERNIA, E. et al. Rapidly solidified aluminium alloys - A market assessment. **Journal of Metals**, p. 35-38, Nov. 1985.
5. MONTEIRO, W.A. - Rapid solidification processes in aluminium alloys - **Metalurgia International**, v. 2, n. 6, p. 150-154, Jun. 1989.
6. FRAZIER, W.E. ; COOK, J. - The elevated temperature mechanical behavior of rapidly solidified plus mechanically alloyed AL-Ti-X alloys. In: SOLID STATE POWDER PROCESSING, 1989, Indianapolis **TMS FALL MEETING**. : The Minerals, Metals & Materials Society, 1990, p. 257-271.
7. LENEL, F.V. **Powder Metallurgy: Principles and applications**. Princeton, NJ, USA: Metal Powder Industries Federation (MPIF), 1980. 589p.
8. GERMAN, R.M. **Powder Injection Molding**. Princeton, NJ, USA: Metal Powder Industries Federation (MPIF), 1990. 521p.
9. BRADBURY; S. **Powder Metallurgy Equipment Manual**. 3 Ed. Princeton, NJ, USA: Metal Powder Industries Federation (MPIF), 1986. 199p.
10. DUSZCZYK, J. - Development of P/M aluminium alloys in Europe. - Review - Delft University of Technology- Powder Metallurgy Group - The Netherlands - October -1991.
11. MORRIS, D.G.; MORRIS, M.A. Microstructural changes during consolidation - A comparison of rapidly solidified and mechanically alloyed materials. In: NEW MATERIALS BY MECHANICAL ALLOYING TECHNIQUES, 1988, Calw- Hirsau (Alemanha), **Anais...** Oberursel: DGM, 1989. p. 143-156.

12. ROBERTS, P.R.; FERGUSON. B. L. Extrusion of metal powders. **International Materials Reviews**, v.36, n. 2, p. 62-79, 1991.
13. KUHN, A.H.; FERGUSON, B.L. **Powder Forging**. Princeton, NJ, USA: Metal Powder Industries Federation (MPIF, 1990. 270p.
14. MOLINARI, M. Metalurgia do pó de alumínio. CICLO DE PALESTRAS SOBRE METALURGIA DO PÓ. **Anais...** Faculdade de Joinville, Joinville-S.C., outubro, 1987.
15. LIRA; C.R.S. - METALURGIA DO PÓ - COLETÂNEA DE TRABALHOS SOBRE METALURGIA DO PÓ. **Anais...** Joinville-S.C., junho, 1987.
16. GRIFFITHS, T.J. et al. Compactibility equations for the powder-forging process. **Powder Metallurgy**, London, v.19, n.4, p. 214-220, 1976.
17. BIRLA, N.C.I. et al. Isothermal P/M forging of a near-net-shape aluminium alloy component. **Progress in Powder Metallurgy**, v.33, p. 1-19, 1977.
18. SKELLI, H.M. Properties of P/M forging made by six methods. **The Int. J. of Powder Metal & Powder Technology**, v.14, n.1, p.33-37, 1978.
19. ALUMINUM COMPANY OF AMERICA Ideas for the application of aluminium P/M parts. **Metal Progress**, p. 92-93, 1972.
20. DAVER, E. Production and application of aluminium P/M products. **Metal Powder Report**, v.31, n.4 , p. 115-120, 1976.
21. HAYASHI, T. et. al. Rotary car air conditioner made with P/M Al-Si wrought alloys. In: INTERNATIONAL CONGRESS AND EXPOSITION, February 26 - March 2, 1990, Detroit, Michigan. **Proceedings...**, 1990. (SAE Technical Paper Series).
22. NEUBING, H.C.; JANGG, G. Sintered of aluminium parts.; **Metal Powder Report**, Oxford, p. 354-358, May 1987.
23. FREDEL, M. **Componentes de Alumínio Sinterizados**. Florianópolis: Escola de Engenharia, 1988. 151p. Dissertação de Mestrado - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
24. MUKHOPADHYAY, D. - Structural evolution in mechanically alloyed Al-Fe powder mixtures. **TMS OUTSTANDING STUDENT PAPER CONTEST** -Winner , Graduate Division , p. 1-9, 1994.

25. SUNDARESAN, R.; RAMAKRISHNAN, P. Liquid phase sintering of aluminium base alloys. **The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology**, v.14, n. 3, p. 195-201, 1978.
26. HUPPMANN, W.J. et al. Progress in liquid phase sintering. **Powder Metallurgy International**, Freiburg, v.11, n.2, p. 50-51, 1979.
27. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook**. Formerly Tenth Edition, Metals Park, Ohio, 1992. v.2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials.
28. METAL POWDER INDUSTRIES FEDERATION (MPIF). **Metal Powder Producers and Suppliers Directory**. Princeton, New Jersey, 1990-91.
29. ESTRADA HAEN, J.L. **Gas entrapment and evolution in aluminium alloys produced by powder metallurgy**. Delft: Delft University of Technology, 1990. 190p. Tese de Doutorado.
30. FROYEN, L. et al. Synthesizing aluminum alloys by double mechanical alloying. **JOM : The Minerals, Metals and Materials Society**, Warrendale, PA, v.47, n.3, p.16-19, Mar. 1995.
31. SUNDARESAN, R. ; FROES, F.H. Mechanical alloying of light metals. In: NEW MATERIALS BY MECHANICAL ALLOYING TECHNIQUES, 1988, Calw- Hirsau (Alemanha), **Anais...** Oberursel: DGM, 1989. p. 243-262.
32. MORRIS, M.A.; MORRIS, D.G. Mechanical alloying of aluminium and iron powders to produce nanocrystalline Al_3Fe . In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MECHANICAL ALLOYING (ISMA), 1991, Kyoto, Japan **Anais...** Zürich, Suíça: Trans. Tech. Publications Ltd., 1992. p. 529-536.
33. FROES, F.H. et al. Synthesis of advanced lightweight metals by powder metallurgy techniques. **Powder Metallurgy**, London, v. 39, n.1, p.63-65, 1996.
34. BENN, R.C.; MIRCHANDANI, P.K.; WATWE, A.S. Physical metallurgy of high temperature intermetallic-based alloys by mechanical alloying. In: SOLID STATE POWDER PROCESSING, 1989, Indianapolis **TMS FALL MEETING**. : The Minerals, Metals & Materials Society, 1990, p. 157-171.
35. JANGG, G. Reaction milling of aluminium alloys. In: NEW MATERIALS BY MECHANICAL ALLOYING TECHNIQUES, 1988, Calw- Hirsau (Alemanha), **Anais...** Oberursel: DGM, 1989. p. 39-52.

36. ARNHOLD, V. ; HUMMERT, K. Properties and applications of dispersion strengthened aluminum alloys. In: NEW MATERIALS BY MECHANICAL ALLOYING TECHNIQUES, 1988, Calw-Hirsau (Alemanha), **Anais...** Oberursel: DGM, 1989. p. 263-278.
37. BENJAMIN, J.S. Mechanical alloying. Akron, Ohio: Union Process, 197-. p.40-48.
38. BENJAMIN, J.S. Fundamentals of mechanical alloying. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MECHANICAL ALLOYING (ISMA), 1991, Kyoto, Japan **Anais...** Zürich, Suíça: Trans. Tech. Publications Ltd., 1992. p. 529-536.
39. BENJAMIN, J.S. Mechanical alloying - A perspective. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MECHANICAL ALLOYING (ISMA), 1991, Kyoto, Japan **Anais...** Zürich, Suíça: Trans. Tech. Publications Ltd., 1992. p.3-17.
40. Le BRUN, P; et al. Mechanical alloying of Al-Fe-Mn. In: SOLID STATE POWDER PROCESSING, 1989, Indianapolis **TMS FALL MEETING.** : The Minerals, Metals & Materials Society, 1990, p. 273-283.
41. OVEÇOGLU , M.L. ; NIX, W.D. Elevated temperature deformation behaviour of mechanically alloyed rapidly solidified Al-8,4%Fe-3,4%Co alloys. In: NEW MATERIALS BY MECHANICAL ALLOYING TECHNIQUES, 1988, Calw- Hirsau (Alemanha), **Anais...** Oberursel: DGM, 1989. p. 287-295.
42. Qi, M. et al. The process of solid state transformation of Ti-Al system during mechanical alloying. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MECHANICAL ALLOYING (ISMA), 1991, Kyoto, Japan **Anais...** Zürich, Suíça: Trans. Tech. Publications Ltd., 1992. p. 355-359.
43. BENN, R.C. ; MIRCHANDANI, P.K.- Dispersion strengthening by mechanical alloying. In: NEW MATERIALS BY MECHANICAL ALLOYING TECHNIQUES, 1988, Calw- Hirsau (Alemanha), **Anais...** Oberursel: DGM, 1989. p. 19-38.
44. SURYANARAYANA, C. ; FROES, F.H. - Light metals synthesis by mechanical alloying. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MECHANICAL ALLOYING (ISMA), 1991, Kyoto, Japan **Anais...** Zürich, Suíça: Trans. Tech. Publications Ltd., 1992. p. 444-451.
45. FROES, F.H. Advanced PM alloys by mechanical alloying. **Metal Powder Report**, Oxford, p.158-161, Mar. 1989.

46. WEBER, J.H. ; CHELLMAN, D.J. Deformation behavior and properties of mechanically alloyed aluminum alloys. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MECHANICAL ALLOYING (ISMA), 1991, Kyoto, Japan **Anais...** Zürich, Suíça: Trans. Tech. Publications Ltd., 1992. p. 221-228.
47. BENJAMIN, J.S.; BOMFORD, M.J. Dispersion strengthened aluminium made by mechanical alloying. **Metallurgical Transactions A.**, v. 8A, p.1301-1305, Aug. 1977.
48. BENJAMIN, J.S.; SCHELLENG, R.D. Dispersion strengthened aluminium - 4 pct magnesium alloy made by mechanical alloying. **Metallurgical Transactions A.**, v.12A, p.1827-1832, Oct. 1981.
49. SINGER, R.F.; OLIVER, W.C.; NIX, W.D. Identification of dispersoid phases created in aluminium during mechanical alloying. **Metallurgical Transactions A**, v.11A, p.1895-1901, Nov. 1980.
50. GILMAN, P.S.; NIX, W.D. - The structure and properties of aluminium alloys produced by mechanical alloying: Powder processing and resultant powder structures. **Metallurgical Transactions A**, v. 12A, p.813-824, May 1981.
51. DONALD, L. E.; DONACHIE, S.J. - Benefits of mechanically alloyed aluminium. **Metal Progress**, p.22-25, Feb 1982.
52. ARNOLD, V.; BAUMGARTEN, J. - Dispersion strengthened aluminium extrusions. **Powder Metallurgy International**, Freiburg, v.17, n.4, p.168-172, 1985.
53. LAYYOUS, A. ; NADIV, S.; LIN, I.J. Mechanical alloying of aluminium-lithium-magnesium alloy powders. **Powder Metallurgy International**, Freiburg, v. 19, n. 1, p. 11-13, 1987.
54. SUNDARESAN, R.; FROES, F.H. Mechanical alloying of light metals. **Metal Powder Report**, Oxford, p. 195-200, Mar. 1989.
55. LAYYOUS, A.; NADIV, S.; LIN, I.J. The correlation between mechanical alloying and the microstructure of Al-Li-Mg alloys. **Powder Metallurgy International**, Freiburg, v. 22, n. 3, p. 21-24, 1990.
56. GUO, W. et al. Mechanical alloying of the Ti-Al sistem. **Journal of Materials Science** , v. 26, p.6190-6196, 1990.
57. DANNINGER, H. et al. Mechanical alloying and reaction milling of dispersion strengthened Al materials and superalloys. In: SOLID STATE POWDER

- PROCESSING, 1989, Indianapolis **TMS FALL MEETING.** : The Minerals, Metals & Materials Society, 1990, p. 241-256.
58. BUTYAGIN , P. Ju. The chemicals forces in mechanical alloying. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MECHANICAL ALLOYING (ISMA), 1991, Kyoto, Japan **Anais...** Zürich, Suíça: Trans. Tech. Publications Ltd., 1992. p. 695-702.
59. WEBER ; J.H. - Effects of processing additives during the mechanical alloying of aluminum. In: SOLID STATE POWDER PROCESSING, 1989, Indianapolis **TMS FALL MEETING.** : The Minerals, Metals & Materials Society, 1990, p. 227-239.
60. RÖSLER. J. ; ARZT, E. - Creep in dispersion strengthened aluminium alloys at high temperatures - A model based approach. In: NEW MATERIALS BY MECHANICAL ALLOYING TECHNIQUES, 1988, Calw- Hirsau (Alemanha), **Anais...** Oberursel: DGM, 1989. p. 279-286.
61. NETZSCH DO BRASIL. Evolução na produção de massas magnéticas de cobertura. Pomerode, 1983.
62. MAURICE, D.R.; COURTNEY, T.H. The physics of mechanical alloying: A first report. **Metallurgical Transactions**, v. 21A, p. 289-303, .Feb. 1990.
63. COURTNEY, T.H.; MAURICE, D.R. - Some fundamentals physics of the mechanical alloying process. In: SOLID STATE POWDER PROCESSING, 1989, Indianapolis **TMS FALL MEETING.** : The Minerals, Metals & Materials Society, 1990, p. 3-19.
64. SZEGVARI. A.; YANG. M.; JUST, A. Attritor mill fine dry grinding in continuous and batch modes. In: POWDER OF BULK SOLIDS CONFERENCE/EXHIBITION, 1989, Chicago, p.1-5.
65. SZEGVARI. A.; YANG. M. Attritor grinding and dispersing equipment. In: DISPERSING OF PIGMENTS AND RESINS IN FLUID MEDIA, 1991, Kent, p.1-7.
66. MAGINI, M. The role of energy transfer in mechanical alloying powder processing. - Amorphous materials project. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MECHANICAL ALLOYING (ISMA), 1991, Kyoto, Japan **Anais...** Zürich, Suíça: Trans. Tech. Publications Ltd., 1992. p. 121-128

67. ZHOU, J. ; et al. - The relationship between extrusion conditions and tensile properties of a P/M Al-Si-Cu-Mg alloy with a high volume of intermetallic compounds.- Laboratory for Materials Science, Delft University of Technology - Delft - The Netherlands. (a ser publicado).
68. ESTRADA, J.L. ; DUSZCZYK, J.- Characteristics of rapidly solidified Al-Si-X powders for high-performance applications. **Journal of Materials Science**, London, v. 25, p. 886-904, 1990.
69. ZHOU, J. ; DUSZCZYK, J. **Characterisation of P/M Al-20Si-5Fe-3Cu-1Mg alloy for wear-resistance applications**. Delft: Group of Powder Metallurgy, Laboratory for Materials Science, Delft University of Technology, Nov. 1992, 67p.
70. METAL POWDER INDUSTRIES FEDERATION. **Standard test methods for metal powders and powder metallurgy products** . Princeton, N. J. 1995.
71. FAIR, G.H.; WOOD, J.V. Mechanical alloying of iron-aluminium intermetallics. **Powder Metallurgy**, London, v.36, n.2, p.123-128, 1993.
72. WANG, X.; WOOD, J.V. Role of nickel in Fe₃Al intermetallic compound formation. **Powder Metallurgy**, London, v. 38, n.1, p.59-65, 1995.
73. LEYBOLD AG. **Metal powder technology**. In: Leybold A.G. catalog. Hanau (FRG).
74. ESTRADA, J.L.; DUSZCZYK, J.; KOREVAAR, B.M. Gas entrapment and evolution in prealloyed aluminium powders. **Journal of Materials Science**, v. 25, p.001-012, 1990.
75. ESTRADA, J.L.; DUSZCZYK, J. Properties improvement of rapidly solidified P/M Al-20 Si-X alloys by means of modified degassing. In: Powder Metallurgy Conference of Exhibition, 1990, Pittsburgh. **Proceedings...** Princeton: MPIF, 1990, v.2.
76. ZHOU, J. **Extrusion of Al-Si-X alloys prepared from rapidly solidified powders**. Delft: Delft University of Technology, 1991. 181p. Tese de Doutorado.
77. ALUMINIUM COMPANY OF AMERICA (ALCOA). **General information/alloy and temper designation** ; general information. , Pittsburg, 198-.

78. BORGES , F.S. **Elementos de Cristalografia**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1980.
79. REED-HILL, R.E. **Princípios de Metalurgia Física**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1982.
80. MEYER, N. **Fliesskurven Atlas**. Hannover, 1977. 2v.
81. LIDDIARD, D. Aluminiums's future in powder metallurgy. **Metal Powder Report**, Oxford, v. 37, n.2, p.81-84, Fev. 1982.
82. CORSO, S ; COSTA, A.- Potential for sintered aluminium in the car industry. **Metal Powder Report**, Oxford, v.35, n.5, 1980.
83. ALUMINIUM COMPANY OF AMERICA (ALCOA). Wrought PM aluminium alloys for aerospace applications. **Metal Powder Report**; Oxford, v.38, n.10, p. 572-574, Oct. 1983.
84. NEUBING, H.C.- New aluminium powders. **Powder Metallurgy**, London, v. 25, n.3, p. 160-162, 1982.
85. CHELMANN, D.J.; et al. Elevated temperature P/M aluminium alloys for aircraft structure. **Metal Powder Report**, Oxford, v.43, p. 672-674, 1988.
86. KIM, Y.W. et al. Processing of powder aluminium alloys. In: TMS ANNUAL MEETING, 1988, Phoenix. **Meeting ...**, p. 25-28.
87. TING; E.Y. et al. Deformation and mechanical properties of a rapidly solidified 7075 type. **International Journal of Powder Metallurgy**, Princeton, v. 24, n.3, p. 225-232, Jul. 1988.
88. ALUMINIUM COMPANY OF AMERICA (ALCOA). Aluminium powders in powder metallurgy. **Metal Powder Report**, Oxford, v. 35, n.5, p. 187-191, 1988.
89. DUDAS, J.H.; et al. Metallography and structure interpretation of aluminium P/M parts. **The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology**, v.10, n. 4, Oct. 1974.
90. ALUMINIUM COMPANY OF AMERICA (ALCOA). Aluminium P/M parts - their properties and performance. In: SAE CONFERENCE, 1970, Detroit. **Conference...** Detroit : SAE technical literature.

91. BOCHINI, G.F. ; ZOCCHI, R. Current status of sintered aluminium and some comparisons with sintered iron. **Metal Powder Report**, Oxford, v. 35, n.5, p.193-198, 1980.
92. OGRODNIK, J. ; KARPINSKI, T. Cold forming of sintered materials with self-aligning dies. **Powder Metallurgy International**, Freiburg, v. 9, n.3, p. 133-135, 1977.
93. MILITARY SPECIFICATION. MIL-H-6088F. **Heat Treatment of Aluminium Alloys**, Jul. 1981.
94. NORMA EMBRAER - NE 40.002. **Ligas de Alumínio - Solubilização**, 1970.
95. NORMA EMBRAER - NE 40.003. **Ligas de Alumínio - Envelhecimento Artificial**, 1970.
96. DIAS, A.M. **Uma contribuição ao processo de metalurgia do pó**. Porto Alegre: Escola de Engenharia, 1988. 128p. Dissertação de Mestrado (Metalurgia da Transformação)- Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
97. COSTA, C.E. **Conformação de pré-formas sinterizadas em ligas de alumínio**. Porto Alegre: Escola de Engenharia, 1989. Dissertação de Mestrado (Metalurgia da Transformação) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
98. CÉZAR, J.L.; SCHAEFFER,L. Extrusion of aluminium alloys prepared by mechanical alloying. A ser publicado.
99. COSTA, C.E. et al. P/M MMC'S base aluminum reinforced with Ni₃Al intermetallic made by mechanical alloying route. A ser publicado.

ANEXO 1

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As estruturas do reticulado de um material podem ser determinadas experimentalmente através de análises de raios-X. Esta é uma das principais técnicas para a verificação de estrutura cristalina e composição de pós metálicos.

Os raios-X produzem-se quando átomos de um elemento são bombardeados por elementos dotados de uma energia cinética suficientemente grande.

A passagem dos raios-X através da matéria é acompanhada por uma progressiva diminuição de sua intensidade. Numa dada substância e para um dado comprimento de onda de radiação, a absorção aumenta exponencialmente com a espessura do material atravessado, sendo possível definir um coeficiente linear (μ) tal que:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu t}$$

onde I_0 e I são, respectivamente, as intensidades dos feixes de raios-X incidente e transmitido e t é a espessura da substância atravessada.

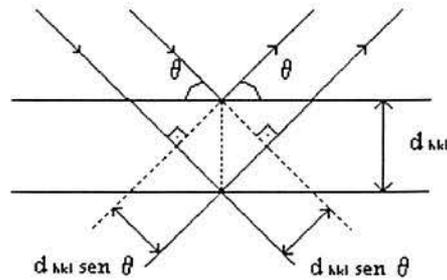
A capacidade que um elemento tem de absorver raios-X é freqüentemente expressa pelo chamado coeficiente de absorção de massa (μ_m), definido como sendo:

$$\mu_m = \frac{\mu}{d}$$

onde d é a densidade desse elemento.

Lei de Bragg

W.L. Bragg interpretou os diagramas propostos por outros pesquisadores como correspondentes a reflexões de raios X nos diferentes planos atômicos do cristal.



A figura acima mostra uma dada família de planos reticulares (h k l) caracterizada pelo espaçamento $d_{h,k,l}$, e como uma orientação, relativamente ao feixe de raios x incidente, expressa pelo ângulo de incidência θ .

Parte da radiação incidente reflete-se no primeiro daqueles planos, mas a restante penetra na estrutura e irá ser refletida nos sucessivos planos (h,k,l). Para que ondas refletidas pelos primeiros planos se reforcem, é necessário que a diferença de percursos entre os raios incidentes e refletidos seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ da radiação monocromática incidente. Desta forma, estabelece-se que

$$2d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta) = n \cdot \lambda$$

sendo n um número inteiro.

Esta equação constitui a expressão formal da lei (ou condição) de Bragg. Um ângulo θ que satisfaça essa condição, designa-se por ângulo de Bragg.

O número inteiro n é designado por ordem de difração, termo empregado em espectroscopia, onde significa diferença de percursos, medida em

comprimentos de onda entre as ondas difratadas por dois elementos dispersores consecutivos. A lei de Bragg também pode ser expressa por:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = \lambda$$

em que H,K,L são os índices de Lane.

No estudo das substâncias cristalinas inorgânicas, a radiação mais freqüentemente usada é a linha $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$).

Com vista à identificação de uma substância, recorre-se, habitualmente, a dados já catalogados segundo fichas ou cartões perfurados. Por exemplo, no índice elaborado pela ASTM Index (American Society for Testing and Materials) estão catalogadas milhares de substâncias cristalinas puras (orgânicas e inorgânicas) segundo os valores reticulares das distâncias reticulares (d) correspondentes às três linhas mais intensas.

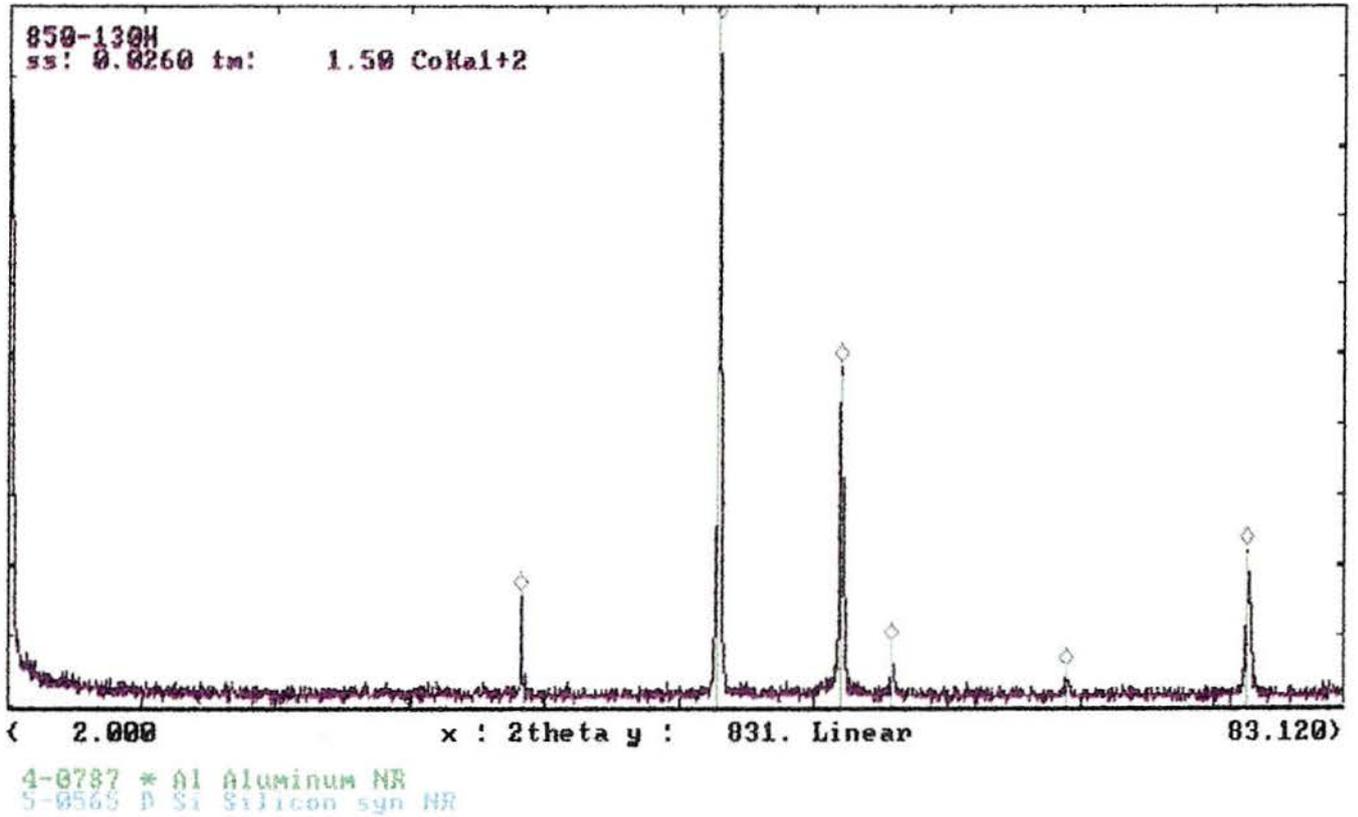
A consulta dessas fichas vai permitir, portanto, identificar a substância, embora, sempre que possível, deva-se comparar o debyegramma dado com um debyegramma padrão da suposta substância.

Pode-se distinguir com esta técnica, por exemplo, compostos com a mesma composição química, tais como os polimorfos de TiO_2 (rutilo, brookite e anatase).

A distância reticular dos planos correspondentes a cada par de riscas de um debyegramma pode ser calculada, conhecido o comprimento de onda da radiação usada.

À medida que a amostra difere de um monocristal e se converte em um número crescente de cristais desorientados cada vez menores, o aspecto do diagrama de difração vai diferindo, apresentando, primeiramente, pontos de difração distintos e após confundidos num traço contínuo.

Curvas de Difração de Raios - X



?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> M

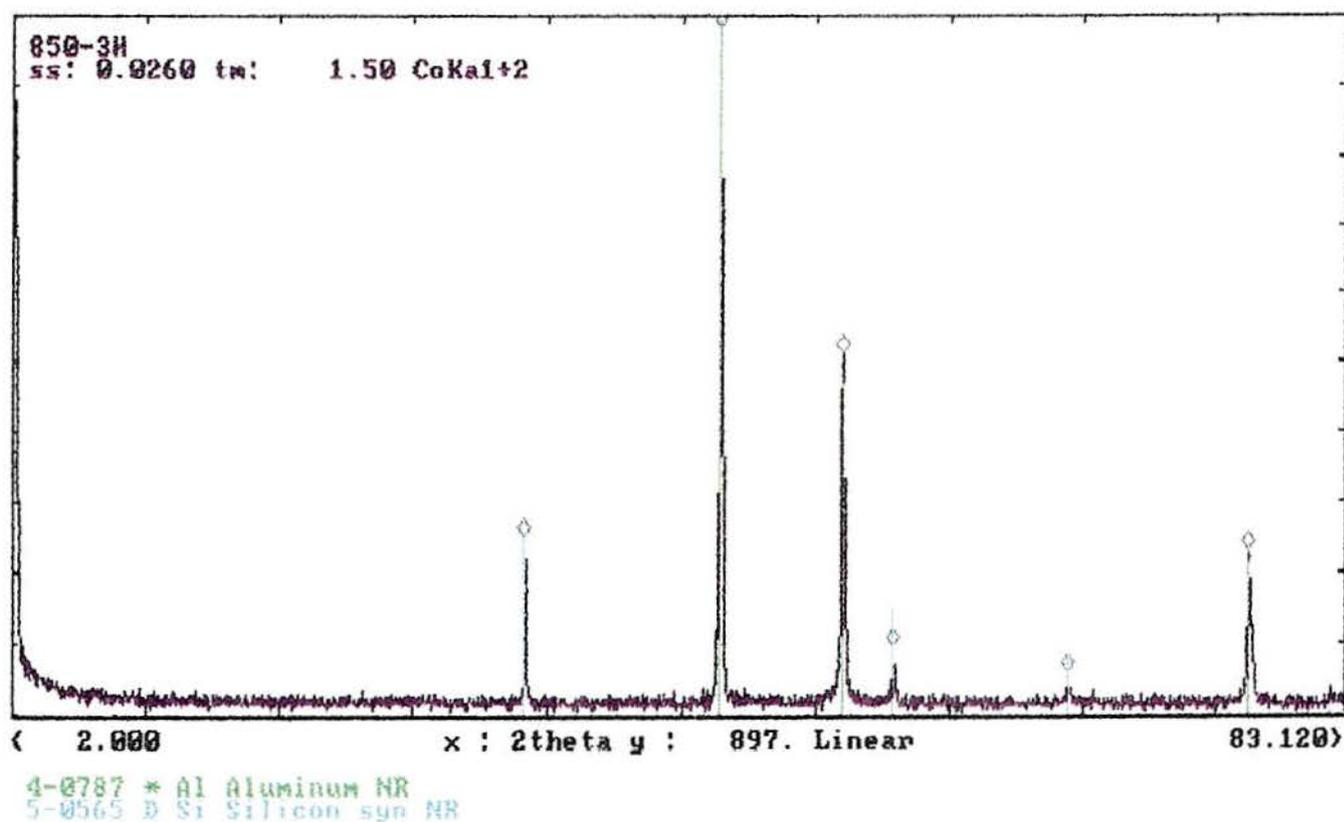
Sample: 850-130H

3-Feb-1997 15:10:01

Data file: 850-130H.RAW

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	33.131	3.1379	16.49	2	44.993	2.3382	100.00
2	44.993	2.3382	100.00	3	52.425	2.0255	48.86
3	52.425	2.0255	48.86	6	77.301	1.4324	22.98
4	55.522	1.9207	9.03	1	33.131	3.1379	16.49
5	66.161	1.6391	5.66	4	55.522	1.9207	9.03
6	77.301	1.4324	22.98	5	66.161	1.6391	5.66

Figura A1.1 - Curva de difração de raio-X para amostra não sinterizada com tempo de moagem de 1:30h.



?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> M

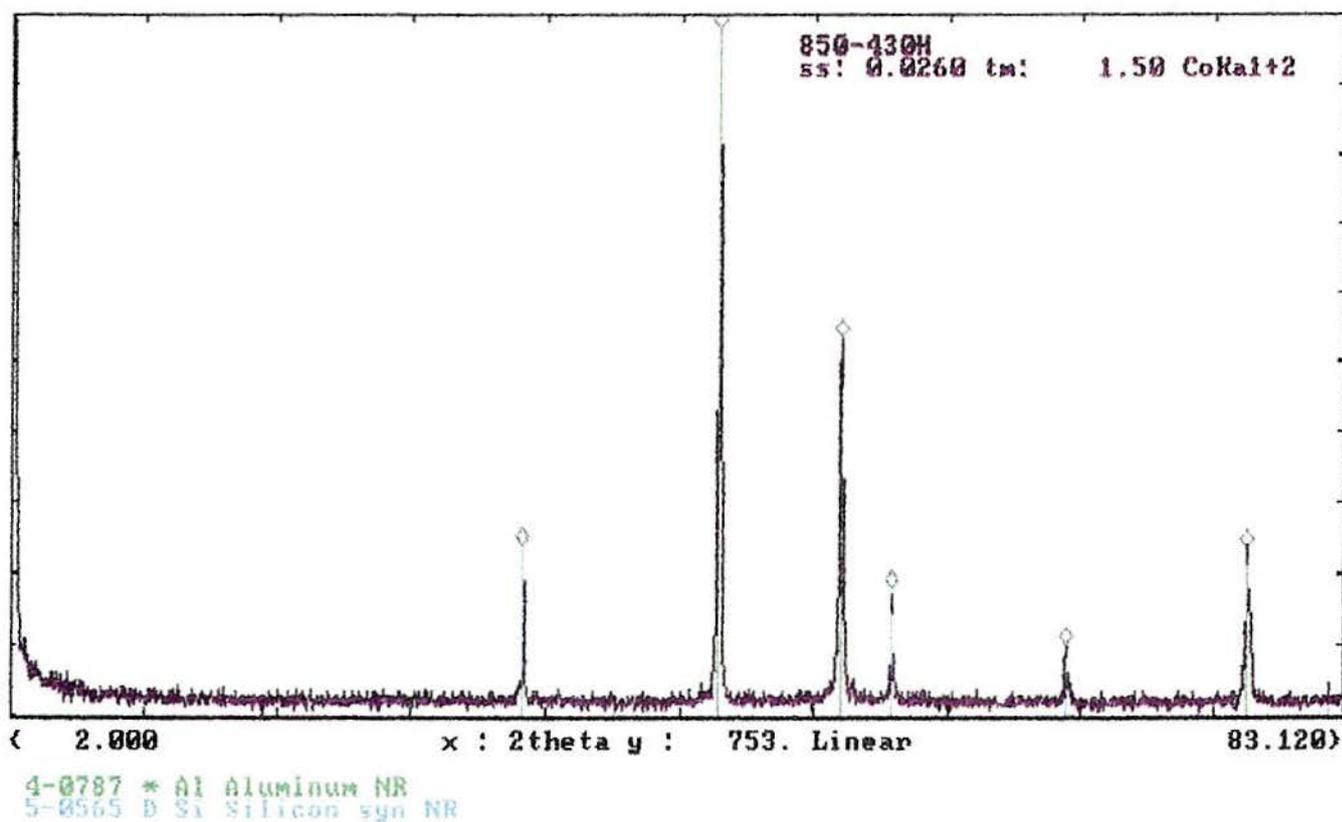
Sample: 850-3H

3-Feb-1997 15:15:03

Data file: 850-3H.RAW

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	33.122	3.1387	25.20	2	44.965	2.3395	100.00
2	44.965	2.3395	100.00	3	52.420	2.0256	51.17
3	52.420	2.0256	51.17	1	33.122	3.1387	25.20
4	55.521	1.9208	9.48	6	77.314	1.4322	23.08
5	66.184	1.6386	6.02	4	55.521	1.9208	9.48
6	77.314	1.4322	23.08	5	66.184	1.6386	6.02

Figura A1.2 - Curva de difração de raio-X para amostra não sinterizada com tempo de moagem de 3:00h.



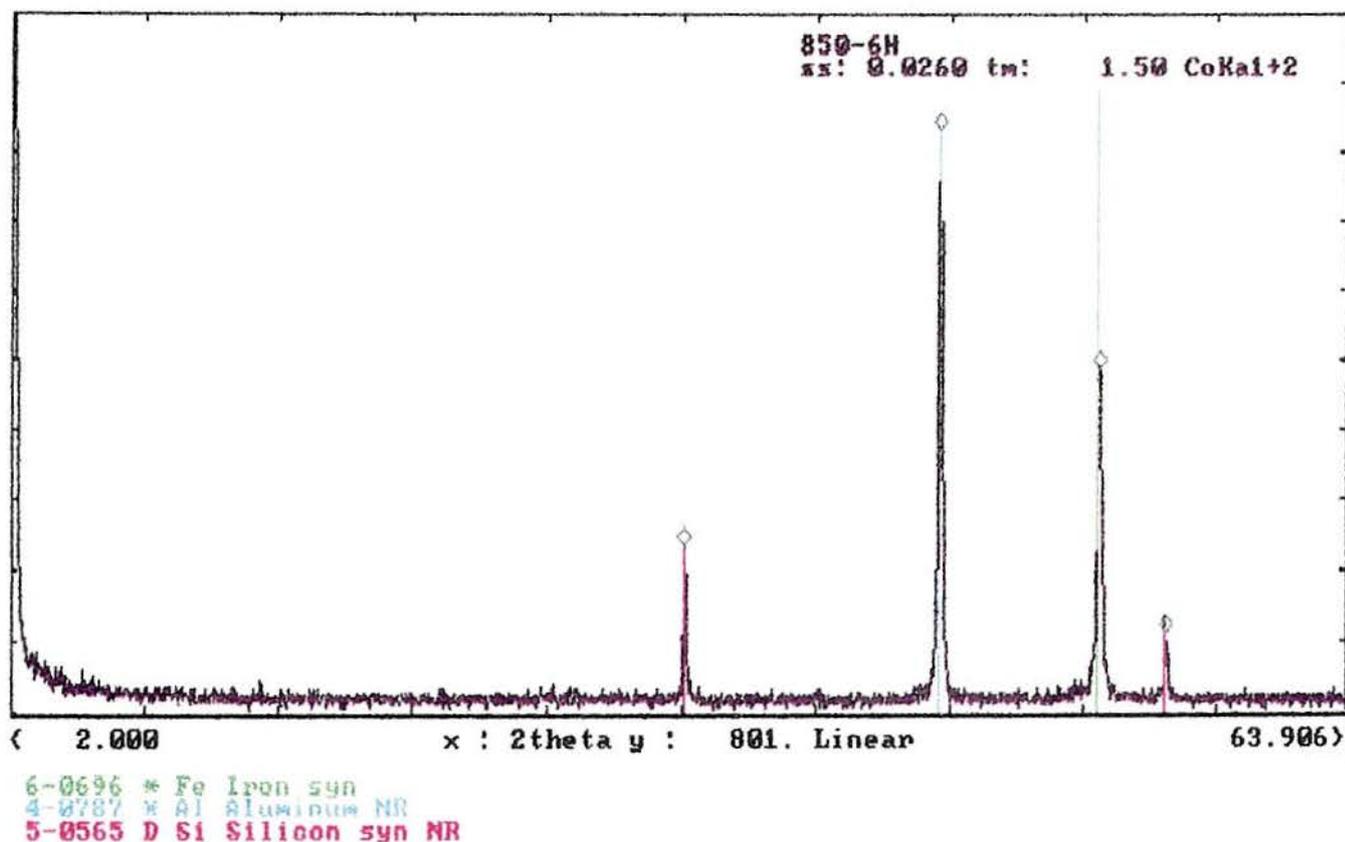
?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> M

Sample: 850-430H
Data file: 850-430H.RAW

3-Feb-1997 15:23:07

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	33.132	3.1378	24.36	2	44.978	2.3389	100.00
2	44.978	2.3389	100.00	3	52.410	2.0260	54.80
3	52.410	2.0260	54.80	1	33.132	3.1378	24.36
4	55.489	1.9218	18.54	6	77.299	1.4325	24.09
5	66.150	1.6393	10.01	4	55.489	1.9218	18.54
6	77.299	1.4325	24.09	5	66.150	1.6393	10.01

Figura A1.3 - Curva de difração de raio-X para amostra não sinterizada com tempo de moagem de 4:30h.



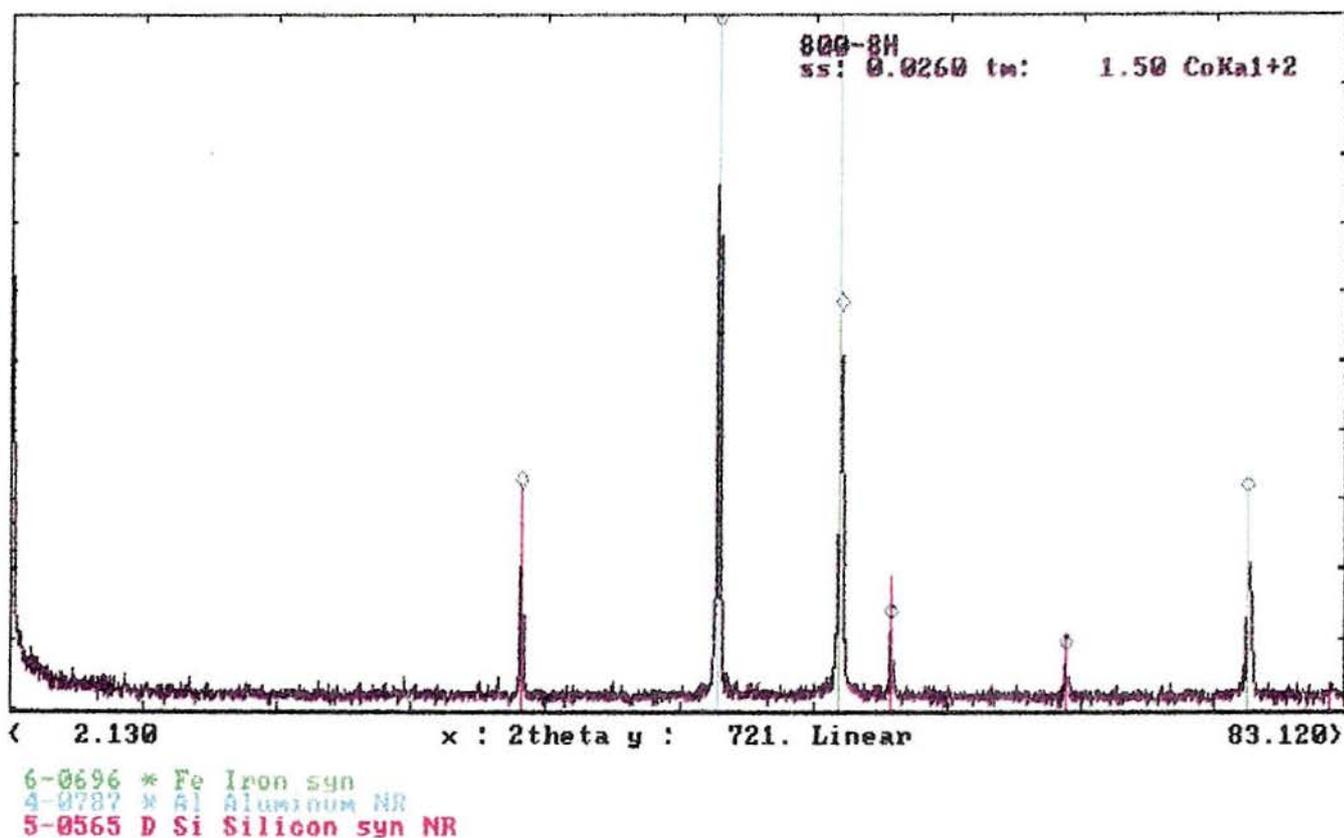
?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> P

Sample: 850-6H
 Data file: 850-6H.RAW

3-Feb-1997 15:32:15

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	33.135	3.1376	28.38	2	44.973	2.3392	100.00
2	44.973	2.3392	100.00	3	52.408	2.0261	58.71
3	52.408	2.0261	58.71	1	33.135	3.1376	28.38
4	55.529	1.9205	13.66	4	55.529	1.9205	13.66

Figura A1.4 - Curva de difração de raio-X para amostra não sinterizada com tempo de moagem de 6:00h.



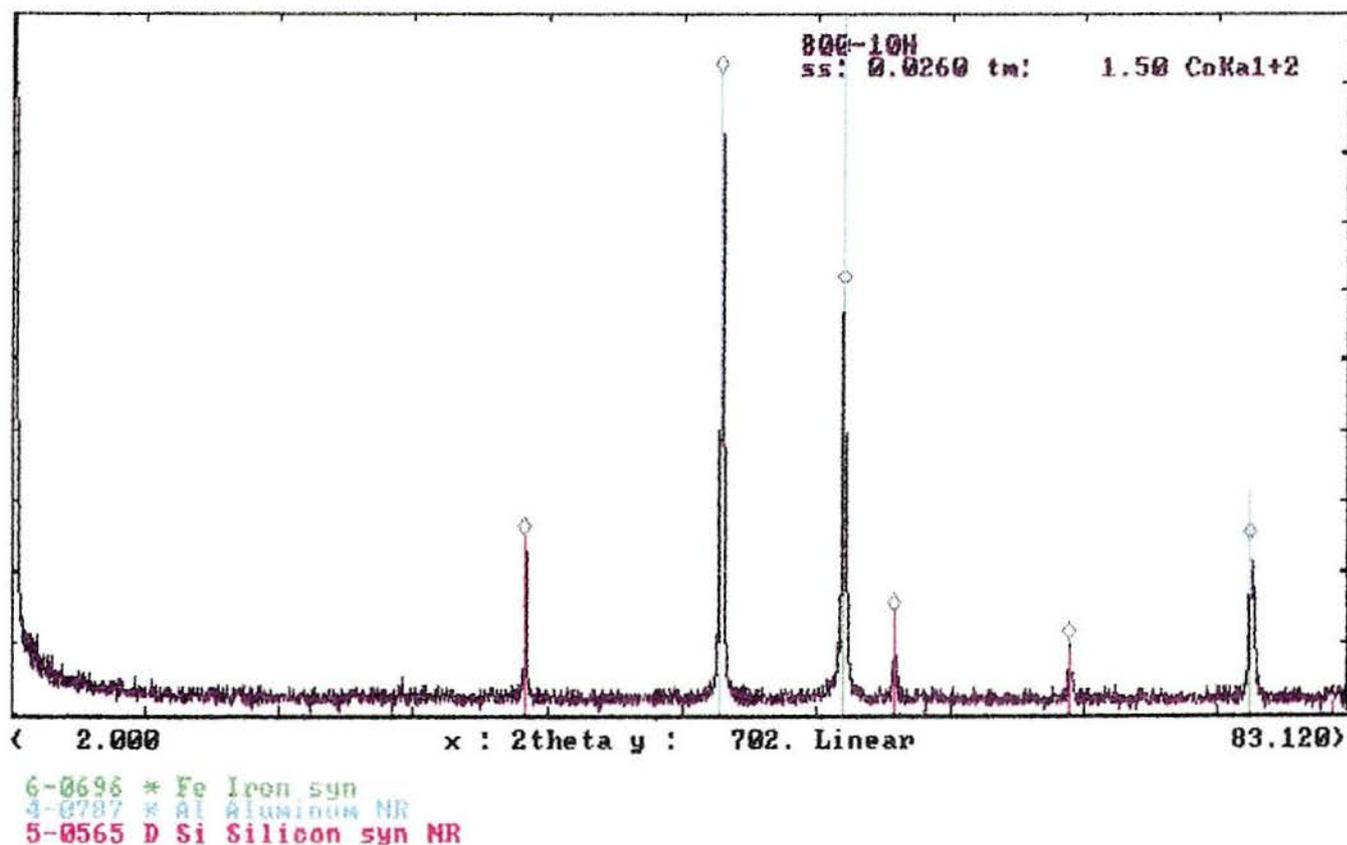
?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> M

Sample: 800-8H
Data file: 800-8H.RAW

3-Feb-1997 15:37:34

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	33.123	3.1386	31.67	2	44.973	2.3392	100.00
2	44.973	2.3392	100.00	3	52.432	2.0252	56.98
3	52.432	2.0252	56.98	1	33.123	3.1386	31.67
4	55.514	1.9210	12.72	6	77.322	1.4321	30.57 ?
5	66.183	1.6386	8.58	4	55.514	1.9210	12.72
6	77.322	1.4321	30.57 ?	5	66.183	1.6386	8.58

Figura A1.5 - Curva de difração de raio-X para amostra não sinterizada com tempo de moagem de 8:00h.



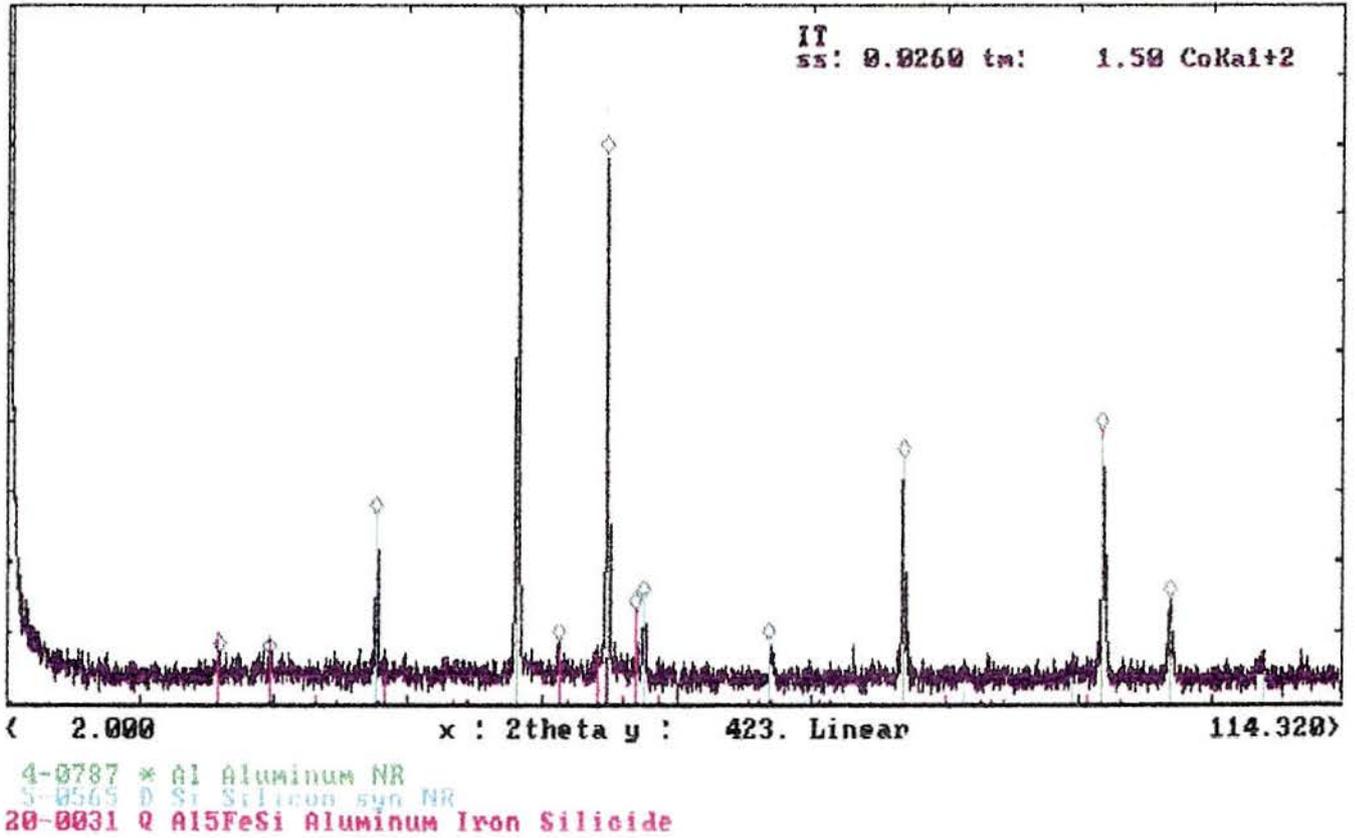
?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> M

Sample: 800-10H
 Data file: 800-10H.RAW

3-Feb-1997 16:38:37

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	33.122	3.1387	27.41	2	44.959	2.3398	100.00
2	44.959	2.3398	100.00	3	52.411	2.0260	66.67
3	52.411	2.0260	66.67	1	33.122	3.1387	27.41
4	55.507	1.9212	15.73	6	77.300	1.4324	26.64
5	66.185	1.6386	11.53	4	55.507	1.9212	15.73
6	77.300	1.4324	26.64	5	66.185	1.6386	11.53

Figura A1.6 - Curva de difração de raio-X para amostra não sinterizada com tempo de moagem de 10:00h.



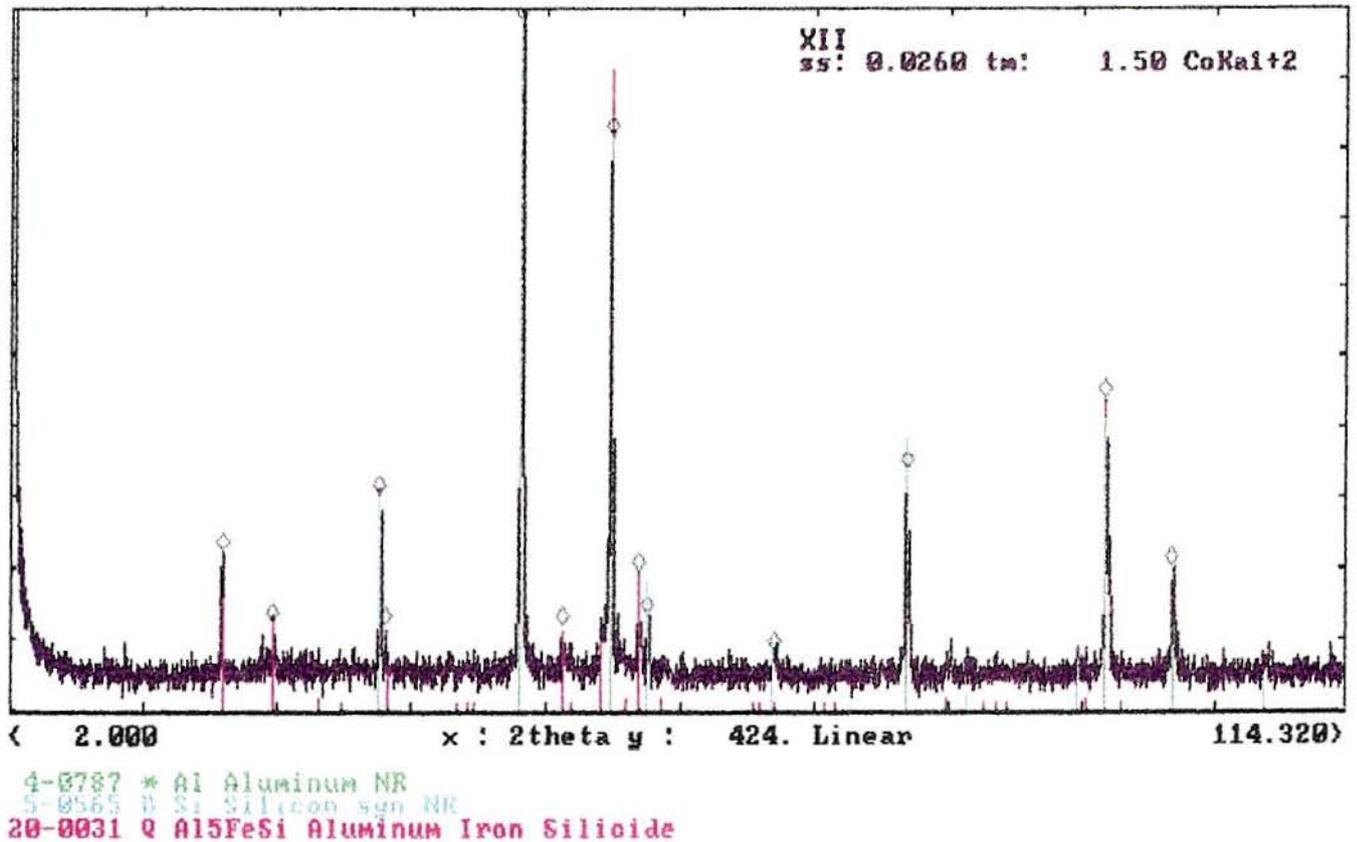
?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> P

Sample: IT (1:30 h)
Data file: IT.RAW

11-Apr-1997 12:58:48

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	19.809	5.2013	4.62	4	44.892	2.3432	100.00
2	24.041	4.2958	4.17	6	52.327	2.0290	49.63
3	33.051	3.1453	16.99	11	94.094	1.2223	24.59
4	44.892	2.3432	100.00	10	77.205	1.4339	21.91
5	48.332	2.1854	5.66 ?	3	33.051	3.1453	16.99
6	52.327	2.0290	49.63	12	99.785	1.1697	9.24
7	54.733	1.9462	8.35	8	55.431	1.9236	9.24
8	55.431	1.9236	9.24	7	54.733	1.9462	8.35
9	66.071	1.6411	5.51	5	48.332	2.1854	5.66 ?
10	77.205	1.4339	21.91	9	66.071	1.6411	5.51
11	94.094	1.2223	24.59	1	19.809	5.2013	4.62
12	99.785	1.1697	9.24	2	24.041	4.2958	4.17

Figura A1.7 - Curva de difração de raio-X para amostra sinterizada com tempo de moagem de 1:30h.



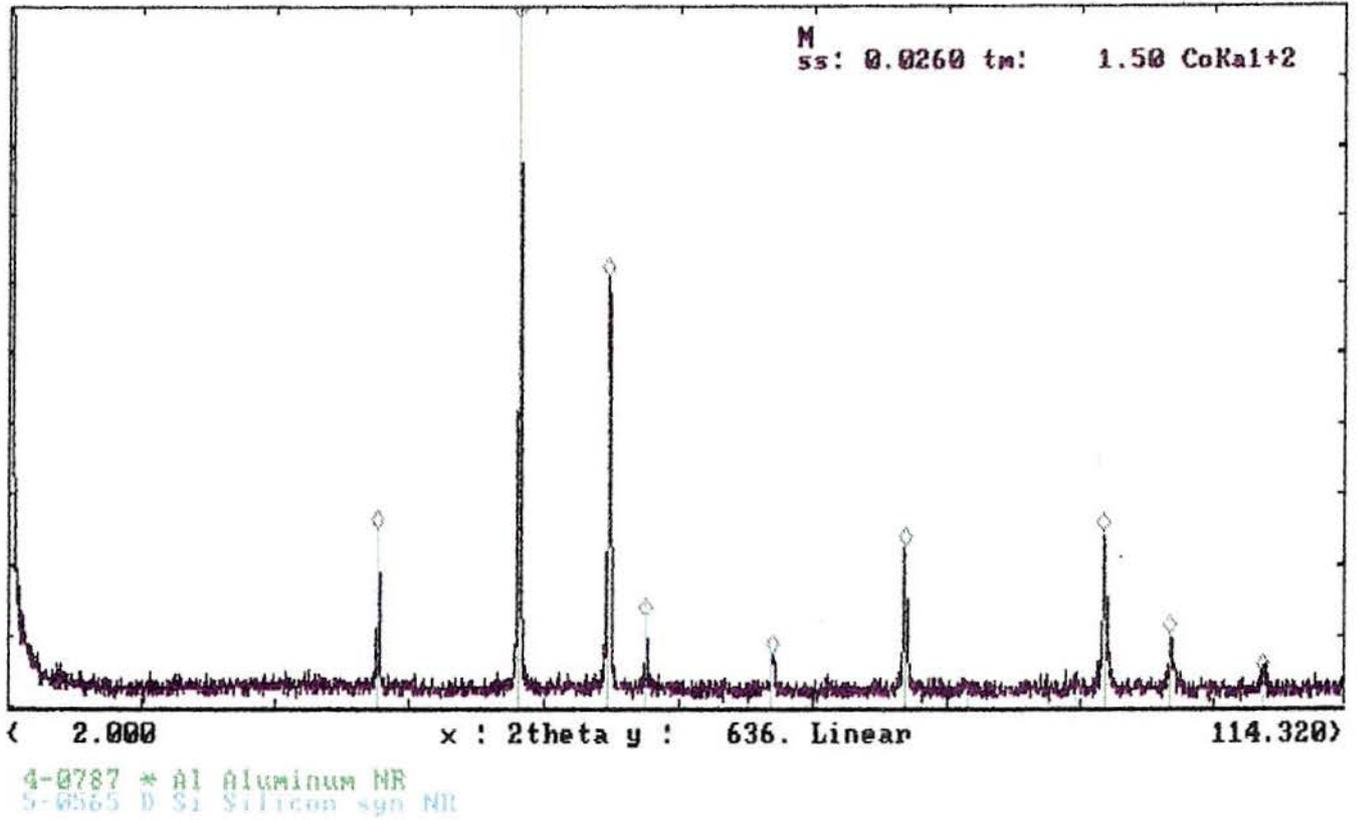
?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> P

Sample: XII (3:00h)
 Data file: XII.RAW

11-Apr-1997 12:52:57

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	19.751	5.2163	12.89	5	44.922	2.3417	100.00
2	24.085	4.2880	7.19	7	52.356	2.0279	47.22
3	33.087	3.1420	17.50	12	94.104	1.2222	25.37
4	33.590	3.0962	6.92 ?	11	77.222	1.4337	19.54
5	44.922	2.3417	100.00	3	33.087	3.1420	17.50
6	48.337	2.1852	6.92	1	19.751	5.2163	12.89
7	52.356	2.0279	47.22	13	99.753	1.1700	11.67
8	54.764	1.9452	11.26	8	54.764	1.9452	11.26
9	55.456	1.9228	7.87 ?	9	55.456	1.9228	7.87 ?
10	66.183	1.6386	4.88	2	24.085	4.2880	7.19
11	77.222	1.4337	19.54	6	48.337	2.1852	6.92
12	94.104	1.2222	25.37	4	33.590	3.0962	6.92 ?
13	99.753	1.1700	11.67	10	66.183	1.6386	4.88

Figura A1.8 - Curva de difração de raio-X para amostra sinterizada com tempo de moagem de 3:00h.



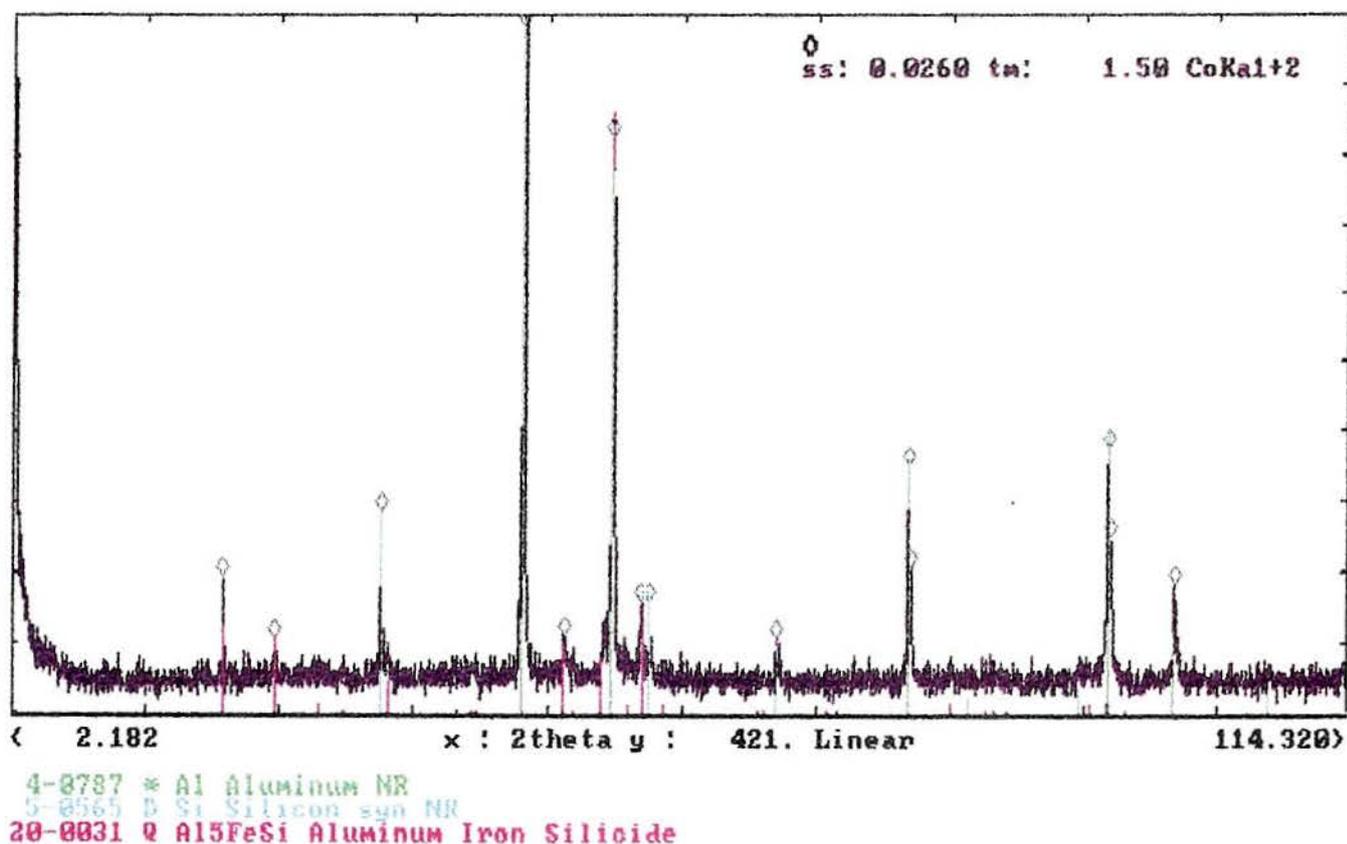
?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> P

Sample: M (4:30 h)
Data file: M.RAW

11-Apr-1997 12:11:27

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	33.052	3.1452	24.88	2	44.881	2.3437	100.00
2	44.881	2.3437	100.00	3	52.324	2.0291	60.12
3	52.324	2.0291	60.12	1	33.052	3.1452	24.88
4	55.457	1.9228	12.52	7	94.102	1.2223	24.42
5	66.194	1.6384	7.57 ?	6	77.214	1.4338	22.41
6	77.214	1.4338	22.41	4	55.457	1.9228	12.52
7	94.102	1.2223	24.42	8	99.723	1.1703	10.36
8	99.723	1.1703	10.36	5	66.194	1.6384	7.57 ?
9	107.620	1.1085	4.64	9	107.620	1.1085	4.64

Figura A1.9 - Curva de difração de raio-X para amostra sinterizada com tempo de moagem de 4:30h.



?help Zoom Match File Clear Back Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> P

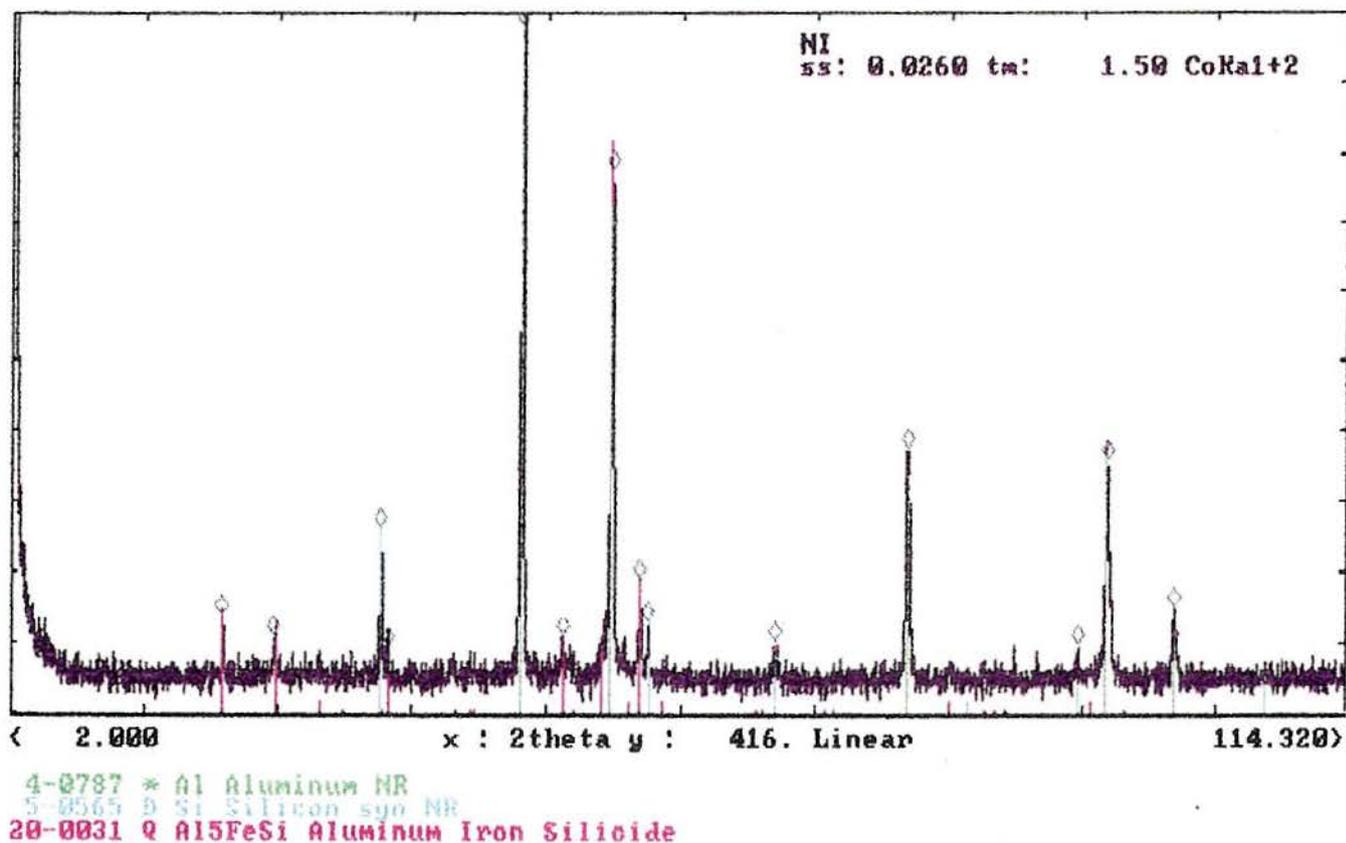
Sample: O (6:00)

11-Apr-1997 12:45:42

Data file: O.RAW

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	19.806	5.2020	11.71	4	44.984	2.3386	100.00
2	24.217	4.2651	6.43	6	52.427	2.0254	49.86
3	33.160	3.1352	17.29	12	94.181	1.2215	22.57
4	44.984	2.3386	100.00	10	77.307	1.4323	21.29
5	48.436	2.1810	6.71 ?	3	33.160	3.1352	17.29
6	52.427	2.0254	49.86	13	94.410	1.2192	15.14
7	54.866	1.9419	9.57	11	77.478	1.4297	12.57 ?
8	55.528	1.9205	9.57	1	19.806	5.2020	11.71
9	66.219	1.6378	6.57	14	99.816	1.1695	11.14
10	77.307	1.4323	21.29	8	55.528	1.9205	9.57
11	77.478	1.4297	12.57 ?	7	54.866	1.9419	9.57
12	94.181	1.2215	22.57	5	48.436	2.1810	6.71 ?
13	94.410	1.2192	15.14	9	66.219	1.6378	6.57
14	99.816	1.1695	11.14	2	24.217	4.2651	6.43

Figura A1.10 - Curva de difração de raio-X para amostra sinterizada com tempo de moagem de 6:00h.



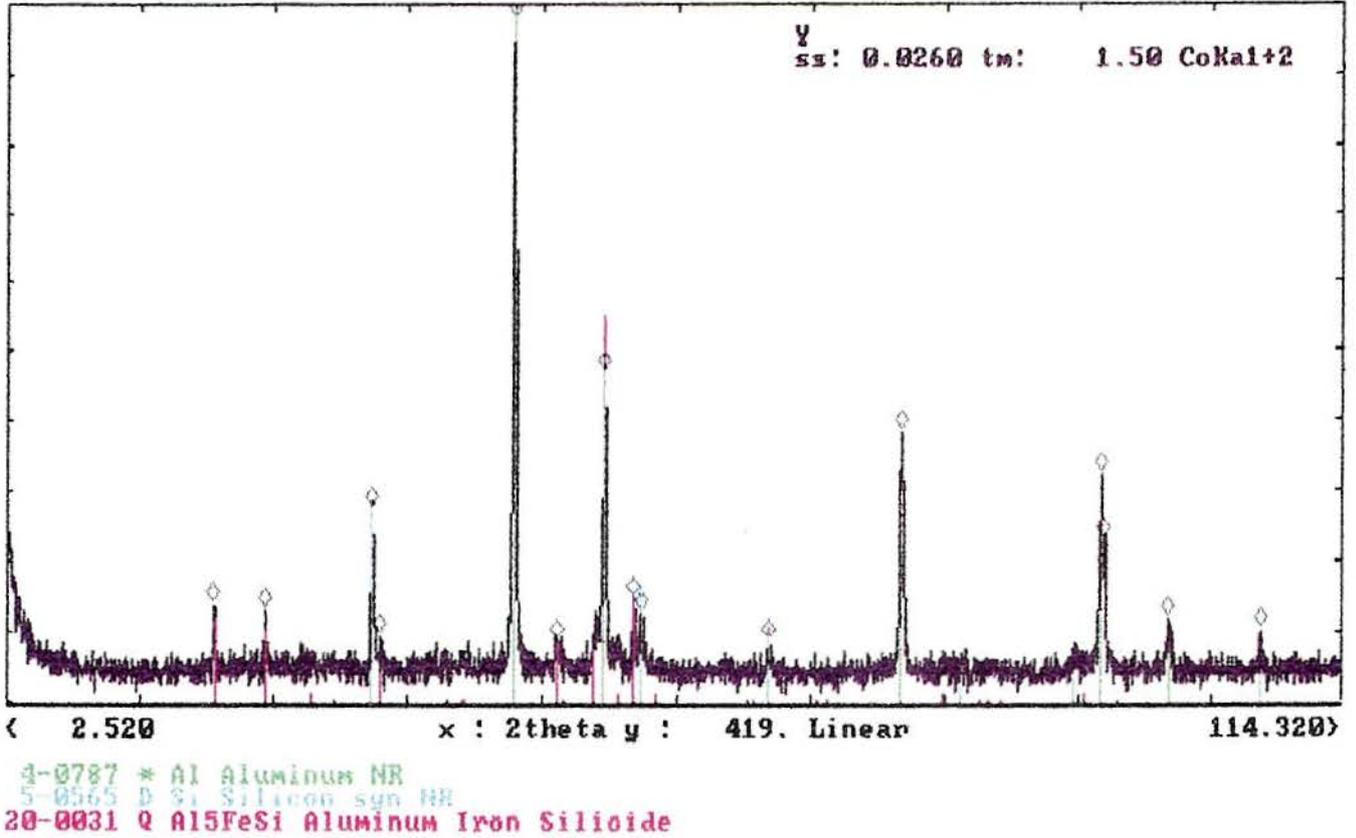
?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> P

Sample: NI (8-00) .
Data file: NI.RAW

11-Apr-1997 12:40:40

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	19.702	5.2292	9.06	5	44.900	2.3428	100.00
2	24.041	4.2958	7.19	7	52.348	2.0282	50.78
3	33.060	3.1445	17.19	11	77.233	1.4335	24.53
4	33.739	3.0830	6.25	13	94.132	1.2220	23.44
5	44.900	2.3428	100.00	3	33.060	3.1445	17.19
6	48.374	2.1836	7.19	8	54.801	1.9440	12.50
7	52.348	2.0282	50.78	14	99.786	1.1697	9.84
8	54.801	1.9440	12.50	1	19.702	5.2292	9.06
9	55.484	1.9219	8.59	9	55.484	1.9219	8.59
10	66.183	1.6386	6.72	6	48.374	2.1836	7.19
11	77.233	1.4335	24.53	2	24.041	4.2958	7.19
12	91.750	1.2463	6.41	10	66.183	1.6386	6.72
13	94.132	1.2220	23.44	12	91.750	1.2463	6.41
14	99.786	1.1697	9.84	4	33.739	3.0830	6.25

Figura A1.11 - Curva de difração de raio-X para amostra sinterizada com tempo de moagem de 8:00h.



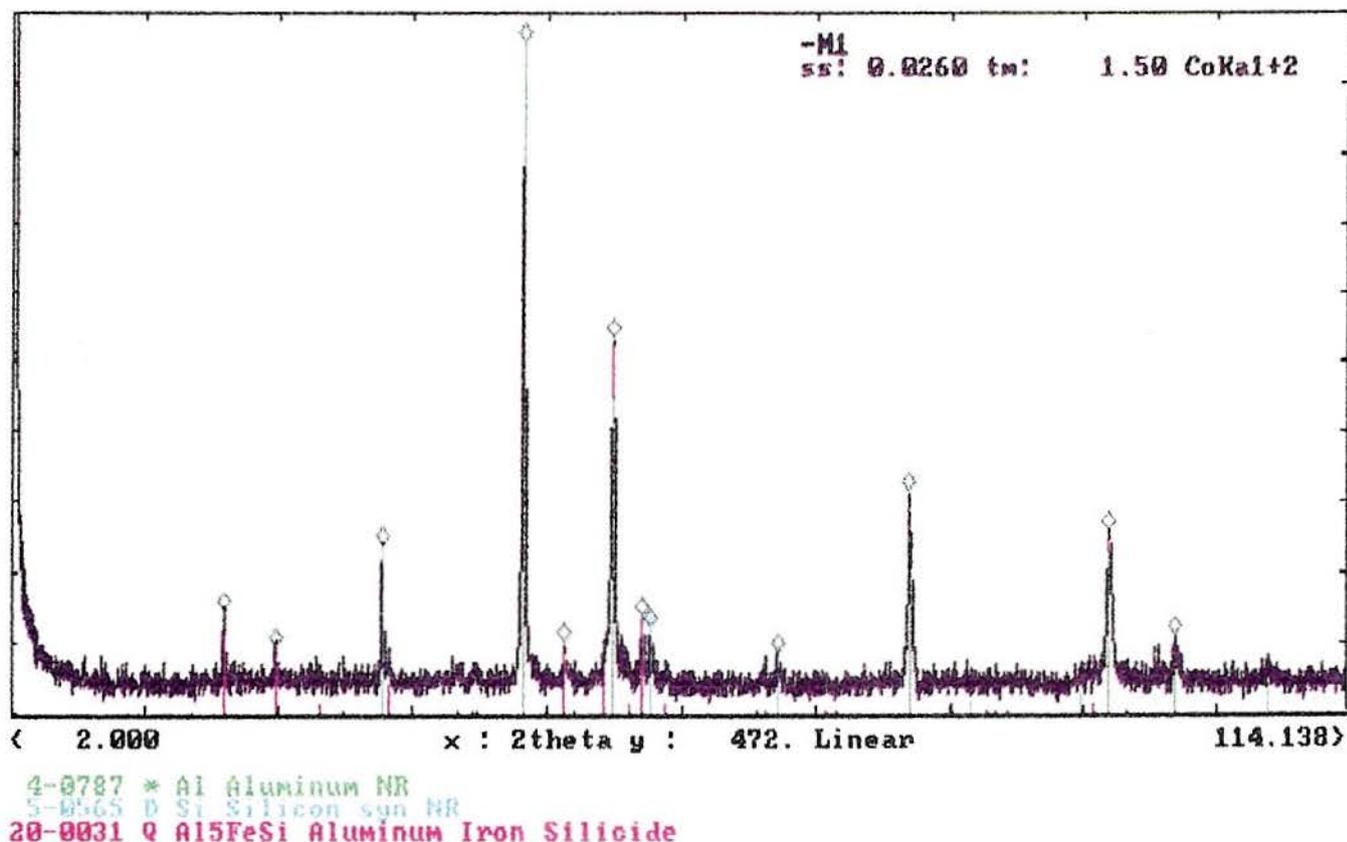
?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> P

Sample: Y (10:00h)
Data file: Y.RAW

11-Apr-1997 12:35:26

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	19.771	5.2111	14.42	5	44.949	2.3404	100.00
2	24.108	4.2841	13.48	7	52.397	2.0265	46.81
3	33.118	3.1391	27.66	11	77.265	1.4330	38.30
4	33.761	3.0810	9.93	12	94.123	1.2221	32.39
5	44.949	2.3404	100.00	3	33.118	3.1391	27.66
6	48.504	2.1781	8.98	13	94.385	1.2195	23.40
7	52.397	2.0265	46.81	8	54.839	1.9428	14.89
8	54.839	1.9428	14.89	1	19.771	5.2111	14.42
9	55.443	1.9232	13.24	2	24.108	4.2841	13.48
10	66.230	1.6376	9.22	9	55.443	1.9232	13.24
11	77.265	1.4330	38.30	14	99.753	1.1700	12.29
12	94.123	1.2221	32.39	15	107.651	1.1083	10.64
13	94.385	1.2195	23.40	4	33.761	3.0810	9.93
14	99.753	1.1700	12.29	10	66.230	1.6376	9.22
15	107.651	1.1083	10.64	6	48.504	2.1781	8.98

Figura A1.12 - Curva de difração de raio-X para amostra sinterizada com tempo de moagem de 10:00h.



?help Zoom Match File Clear Back Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> P

Sample: -M1 (12:00 h)
Data file: -M1.RAW

11-Apr-1997 12:29:17

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	19.749	5.2169	15.20	4	44.911	2.3422	100.00
2	24.136	4.2792	9.91	6	52.353	2.0281	55.73
3	33.112	3.1397	24.89	10	77.220	1.4337	32.82
4	44.911	2.3422	100.00	11	94.088	1.2224	27.09
5	48.372	2.1837	11.01	3	33.112	3.1397	24.89
6	52.353	2.0281	55.73	1	19.749	5.2169	15.20
7	54.812	1.9436	14.76	7	54.812	1.9436	14.76
8	55.516	1.9209	13.00	8	55.516	1.9209	13.00
9	66.255	1.6370	9.25	12	99.703	1.1704	11.45
10	77.220	1.4337	32.82	5	48.372	2.1837	11.01
11	94.088	1.2224	27.09	2	24.136	4.2792	9.91
12	99.703	1.1704	11.45	9	66.255	1.6370	9.25

Figura A1.13 - Curva de difração de raio-X para amostra sinterizada com tempo de moagem de 12:00h.

ANEXO 2

DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

O equipamento utilizado para a análise da distribuição das partículas foi o MALVERN 2600, que mede partículas na faixa de 1 a 1800 μm . O princípio de funcionamento é o da difração através de raios “laser”.

Pelo uso de pilhas galvânicas e técnicas de medida, o instrumento utilizado para medir a distribuição de tamanho de partículas pelo peso de:

- sólidos em gás ou suspensão de líquidos.
- gotículas de líquidos em gás ou outros líquidos imiscíveis.
- bolhas de gás em líquidos.

O instrumento usa o princípio da difração de Fraunhofer, a partir das partículas como um meio de medida. Um transmissor de “raio laser” de baixa potência produz um feixe de luz monocromático e paralelo, que é organizado para iluminar as partículas, usando uma amostra de célula apropriada ou técnica de medida. O raio de luz é difratado pelas partículas iluminadas, para fornecer um padrão de difração estacionário a respeito do movimento da partícula. Como as partículas entram e deixam a área iluminada, o modelo de difração desenvolve-se sempre refletindo o tamanho de distribuição instantânea nessa área. Assim, pela integração de um período conveniente e um fluxo contínuo de partículas através da área iluminada, uma representativa amostra de massa de partículas pode contribuir para a medida final do modelo de difração.

Uma série de Fourier transforma lentes focalizando o modelo de difração para um detetor fotoelétrico, o qual produz um sinal proporcional à intensidade de luz recebida. Este detetor é interfaciado diretamente para um computador de mesa permitindo-o ler o modelo de difração e realizar a integração necessária.

Tendo medido um modelo de difração, o computador usa o método de análise dos quadrados não lineares para encontrar a medida de distribuição, a qual fornece o modelo ajustado de difração. A medida de distribuição pode ser analiticamente produzida pelo conhecido modelo de dois parâmetros Rosin Rammler, Log Normal ou

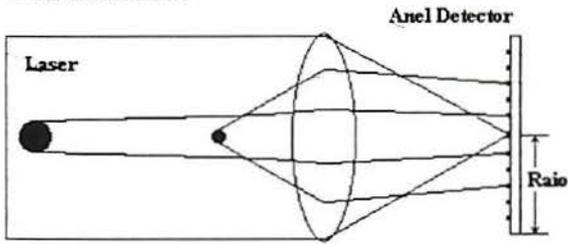
Normal ou pode ser obtida por um modelo independente significando abaixo do uso controlado.

Os resultados da análise, a medida da distribuição da amostra pelo peso, pode ser mostrado graficamente, na tela VDU do computador ou impressa como uma cópia resultante em uma mesma impressora.

Estas medidas de distribuição, ou os dois parâmetros da distribuição modelada podem ser manipuladas pelo usuário para obter diâmetros derivados úteis, como Saunter Mean Diameter, Weight Median Diameter, etc. O uso de BASIC no computador para a aplicação do software permite ao usuário entrar com comandos exatos para o software para permitir que a máquina calcule esses diâmetros, automaticamente. Pelo mesmo processo, o usuário pode também modificar o programa para fornecer o teste do resultado, permitindo o processo rotineiro e a amostra testada pelo bastão em meio hábil.

O medidor de partícula MALVERN 2600 (figura A2.1) está designado por ser um abrangente e ampliado instrumento para solucionar a necessidade de todos os usuários. Isto tem envolvido, adicionando alguns sofisticados artigos para o instrumento para o uso do perito, requerendo uma compreensão cuidadosa dos princípios subjacentes para usar corretamente. Entretanto, está também envolvido, fazendo o uso rotineiro do instrumento tão simples quanto possível para permitir o bastão meio hábil a realizar funções sem supervisão.

A intensidade de cada elemento detector é o somatório da intensidade das partículas de um dado tamanho.



As partículas A e B são do mesmo tamanho e portanto seus ângulos de difração são iguais.

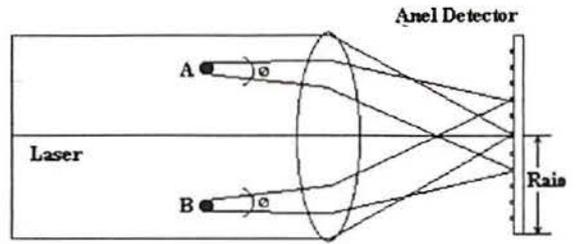


Figura A2.1 - Princípio de Funcionamento do Equipamento Malvern 2600