

## ESTUDO SOBRE O PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DAS MATRIZES METÁLICAS DE Fe-Cu-25%Nb E Fe-Cu-25%Co DURANTE A Prensagem A QUENTE

A. C. Batista<sup>1\*</sup>, H. C. P. Oliveira<sup>1</sup>; M. H. Souza<sup>2</sup>; P. S. Assis<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto/MG, Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica – DEMET, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto/MG, Brasil.

\*Rua Três, nº 49, Lagoa, Ouro Preto/MG, CEP: 35400-000 –  
adrianocorrea77@gmail.com

### RESUMO

*O processo de sinterização promove a densificação e a evolução da microestrutura do material, com consequente aumento expressivo da dureza e resistência mecânica. Entretanto, poucos estudos mostram a influência da pressão e temperatura durante a sinterização por prensagem a quente. Neste sentido, este trabalho busca avaliar as alterações microestruturais e propriedades com a variação de pressão e temperatura e o tipo de sinterização sofrida pelos pós metálicos durante a sinterização por prensagem a quente. Para isso, foram estudadas 2 amostras, alterando os parâmetros de sinterização: 25%Fe-50%Cu-25%Nb e 25%Fe-50%Cu-25%Co. As amostras foram analisadas pelo MEV/EDS com o intuito de verificar a morfologia e presença de poros, bem como a interação entre os constituintes metálicos de cada amostra através das análises de EDS em linha. Foram também determinadas a densidade relativa, porosidade e dureza Vickers (HV5). Ao final do estudo concluiu-se que as ligas compostas pelo elemento nióbio sofreram sinterização ativada em conjunto com a sinterização por fase líquida. Para as ligas de cobalto foi observada a sinterização por fase líquida. O aumento na severidade nas condições de sinterização (pressão e temperatura) conduziu a uma melhora nas propriedades físicas e mecânicas das ligas, o que indica que esses parâmetros estão diretamente relacionados aos mecanismos de difusão no processo de sinterização, melhorando as propriedades e difusividade entre os elementos.*

Palavras-chave: prensagem a quente, parâmetros de sinterização, microestrutura.

### INTRODUÇÃO

A sinterização é um processo termodinâmico fora do equilíbrio, no qual um sistema de partículas vem a adquirir uma estrutura sólida coerente, através da atuação de mecanismos de transporte de matéria, resultando na redução de energia

livre do sistema através do crescimento de contatos entre as partículas, redução do volume dos poros e alteração da geometria dos poros. Através da sinterização é promovida a densificação e a evolução da microestrutura do material, com consequente aumento expressivo da dureza e resistência mecânica (THUMMLER, 1993; FANG, 2010).

A principal força motriz do processo de sinterização vem da alta energia superficial dos pós metálicos. A sinterização por fase única ocorre em três estágios, sem distinção clara entre eles: estágio inicial, estágio intermediário e estágio final.

O estágio inicial da sinterização é caracterizado pelo crescimento do pescoço formado no contato entre os pós. O estágio intermediário corresponde ao arredondamento dos poros e início do processo de crescimento dos grãos. E o estágio final ocorre quando os poros se tornam esferas fechadas, impedindo o crescimento dos grãos. Apesar disso, não existe uma teoria universal que possa ser aplicada a todos os processos de sinterização, sendo esses extremamente suscetível a alterações de acordo com os elementos presentes (FANG, 2010).

O processo de Sinterização por Fase Sólida ocorre quando não é atingida a temperatura de fusão de nenhum dos elementos e sem a presença de pressão externa no sistema. Nestes casos, a resistência mecânica é essencial, mas a necessidade de densificação é mínima (UPHADHYAYA, 2009).

A Sinterização por Fase Líquida é o processo de sinterização no qual um dos elementos do sistema propicia a formação de uma fase líquida durante o processo de sinterização. Assim nestes casos, o pó utilizado é composto por mais de um componente, onde um dos quais tem baixo ponto de fusão em relação ao componente majoritário da mistura (GOMES, 1993).

Devido à sinterização por fase líquida apresentar tempos e temperatura mais baixos, mas sem deixar de atingir o grau de densificação desejada, a grande maioria dos sinterizados produzidos na indústria vem utilizando essa técnica (KLEIN, 2004).

Neste tipo de sinterização, a evolução da microestrutura revela estágios do processo que vem sendo dividido em processo de rearranjo, processo de solução/precipitação e processo final (GERMAN, 2014).

A sinterização ativada consiste na modificação das propriedades superficiais das partículas constituintes do pó, através de um mecanismo ou agente ativador do processo de sinterização (GOMES, 1993).

Esta sinterização ativada se aplica a materiais de elevado ponto de fusão. Sem o uso desses aditivos a sinterização desses materiais teria de ser feita a elevadas temperaturas de sinterização. Como exemplo podemos citar o tungstênio que tem sua temperatura de sinterização reduzida pela adição de alguns elementos como cobalto, níquel e ferro. O papel do ativador ou mecanismo de ativação é provocar um acréscimo da força motriz do processo, a partir do aumento da área superficial, assim como a criação de novos mecanismos de transporte de matéria (UPHADHYAYA, 2009).

Nos processos de sinterização com pressão externa o efeito da pressão é amplificado quando se analisa microestruturalmente, devido às pequenas zonas de contato entre as partículas. Como consequência, a pressão externa se torna um fator dominante no início do processo de densificação, sendo o final do processo controlado por fatores difusionais (GERMAN, 2014).

De acordo com Zerem e Karagoz (2005) os principais parâmetros controlados na produção de ligas para ferramentas de corte diamantadas são temperatura, tempo e pressão. Sendo estes parâmetros os principais responsáveis pelo controle dos processos de densificação, devem-se analisar quais os impactos de sua variação nas propriedades dessas ligas.

No início do processo de prensagem a quente, devido ao tamanho das partículas, ocorre uma concentração de força nas interfaces propiciando que o fluxo plástico e a difusão nos contornos de grãos promovam uma rápida densificação inicial do material.

Dependendo dos valores de pressão aplicadas na sinterização pode ocorrer a formação de fases líquidas ou amorfas no sistema. Essas fases aumentam a velocidade dos processos difusionais e aceleram o processo de densificação (GERMAN, 2014).

O aumento da temperatura de sinterização irá promover um aumento da cinética de reação dos mecanismos de difusão. Além disso, se forem utilizados metais com baixo ponto de fusão como o Cu, eles tendem a formar uma fase líquida que irá auxiliar na densificação dos materiais pela atuação dos mecanismos de sinterização por fase líquida (LI *et al*, 2012).

Devido à diminuição da resistência mecânica dos materiais com o aumento da temperatura, o mecanismo de densificação por fluxo plástico irá atuar nos materiais para temperaturas mais baixas (GERMAN, 2014).

Li *et al* (2012) provou que a dureza do material irá variar com a mudança da temperatura de sinterização. Isto ocorre devido a formação de fases sólidas com a combinação dos pós que ocorre com o aumento da temperatura e também devido a diminuição da porosidade.

Logo, a temperatura apresenta uma relação linear com o grau de densificação. Isto pode ser explicado pelos mecanismos de difusão, que é um mecanismo termicamente ativado, e exerce grande influência sobre a densificação durante todo o processo.

Assim, busca-se realizar um estudo sobre o processo de sinterização que as matrizes metálicas de Fe-Cu-25%Nb e Fe-Cu-25%Co desenvolvem durante a prensagem a quente.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados estudos para verificar o tipo de sinterização desenvolvido na prensagem a quente de duas matrizes diferentes: 25%Fe-50%Cu-25%Nb e 25%Fe-50%Cu-25%Co. As amostras foram sinterizadas nas seguintes condições, Tabela 1:

Tabela 1 – Parâmetros de sinterização para cada amostra estudada.

<i>Amostras</i>	<i>Parâmetros de Sinterização</i>		
	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Pressão (MPa)</i>	<i>Tempo (min)</i>
25%Fe-50%Cu-25%Nb	800	35	3
25%Fe-50%Cu-25%Nb	900	35	3
25%Fe-50%Cu-25%Nb	900	42	3
25%Fe-50%Cu-25%Co	800	35	3
25%Fe-50%Cu-25%Co	800	42	3

Os pós metálicos de Fe e Cu usados foram fabricados pela empresa METALPÓ. O pó metálico de Nb foi processado e fornecido pelo Departamento de Engenharia de Materiais – Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo –

DEMAR-EEL-USP. Este pó metálico foi obtido através do processo de hidrogenação – moagem – desidrogenação. O pó metálico de Co foi fabricado pela UMICORE, sendo este pó denominado extrafino.

As matrizes metálicas foram obtidas através da sinterização por prensagem a quente na prensa industrial *Idea*, modelo 0338, com leitor de temperatura do tipo pirômetro, sendo seu feixe de luz incidente nos pistões de grafite durante a sinterização, as quais se realizaram na empresa DIAPOR em Portugal. Os pós metálicos foram misturados e homogeneizados por 2 horas em um misturador rotativo, de acordo com a composição desejada e, posteriormente, conduzida para a prensagem a quente.

Em seguida, as amostras foram preparadas metalograficamente e analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) obtendo imagens a partir de elétrons retroespalhados com o intuito de analisar a microestrutura, porosidade, distribuição das fases para identificar o tipo de sinterização desenvolvida durante a prensagem a quente. Estas análises foram geradas no NanoLab/DEMET/UFOP no microscópio *Tescan* modelo *Vega3*. A microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada ao MEV foi utilizada para a realização da análise das fases presentes e a interação entre os constituintes metálicos de cada amostra através das análises de EDS em linha.

As medidas da Dureza Vickers (HV5) das matrizes metálicas foram realizadas utilizando uma carga de 5kgf durante 15 segundos para cada endentação, utilizando o duromêtro da marca *Otto Wolpert Werk* modelo dia testor 2 Rc pertencente ao Laboratório de Ensaios Mecânicos/DEMET/UFOP.

A densidade relativa ( $\rho_r$ ) foi obtida pela razão entre a densidade aparente e a densidade teórica do material.

A porosidade é uma estimativa da quantidade de poros existentes nos materiais, que se obtém a partir da diferença entre 100 e a densidade relativa do material ( $100 - \rho_r$ ). A análise da porosidade revela o quanto poroso está o material, sendo que está também pode ser observada pela microestrutura e pela diminuição das propriedades mecânicas (Oliveira, 2010).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Prensagem a Quente

Para que a sinterização seja efetiva na prensagem a quente, é necessário que o ciclo térmico referente a sinterização de pós metálicos tenha 5 etapas, conforme descreve Reis *et al.* (2008). Isto foi observado durante o processo de sinterização a quente das amostras com 25%Co e 25%Nb, conforme mostra a Figura 1.

Na primeira etapa, a pressão só é acionada quando se atinge 450°C, e quando essa temperatura alcança 650°C a pressão aumenta de 100 para 150 kg/cm<sup>2</sup>, e continua desta forma até a etapa 4. A etapa 4 corresponde a temperatura máxima atingida, ou seja, a temperatura de sinterização alcançada (800°C). Neste momento a temperatura se mantém constante por um período de tempo e pressão desejados. Ao final do tempo, a temperatura diminui gradativamente enquanto que a pressão se mantém constante até os 350°C, finalizando o processo com a etapa 5.

Com isso é garantida a forma e a tolerância dimensional, assim como a densificação da mistura dos metais ligantes, pelos mecanismos de prensagem e sinterização simultâneos.

	Step 1	Step 2	Step 3	Step 4	Step 5
<b>Temperatura (°C)</b>	450	650	700	800	350
<b>Sub.Temp.(°C/s)</b>	3.0	2.5	1.5	1.0	
<b>Corrente (%)</b>	80	80	80	80	
<b>V-Trafo</b>	Med 2	Med 2	Med 2	Med 2	
<b>Pressão (Kg/cm<sup>2</sup>)</b>	100	150	250	420	420
<b>Força (Ton)</b>	3.8	5.7	9.4	15.8	15.8
<b>Dir/Prop (0/1)</b>	STEP ↑ Asp	PROP ↑ Vac	STEP ↑ Gas1	STEP ↑ Gas1	STEP ↑ Gas1
<b>A=1/V=2/G1=4/G2=8/GO=16</b>	1	2	4	4	4
<b>Tempo Mant. (s)</b>				180	

Figura 1 – Representação das condições observadas na prensa a quente *Idea* durante a sinterização a 800°C/42 MPa/3min na empresa Diapor.

Para melhor compreender o comportamento dessas matrizes metálicas durante a sinterização é apresentado o gráfico de sinterização da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%Co durante a sinterização a 800°C/42MPa/3min – Figura 2, juntamente com a Figura 1. Ressalta-se que todas as matrizes metálicas geraram gráficos de

sinterização similares, por isso que será apresentado e discutido apenas um gráfico de sinterização.

Através da Figura 2 verifica-se que o gráfico é composto por linhas vermelhas, verdes e azuis, representando, respectivamente, temperatura ( $^{\circ}\text{C}$  - ciclo térmico), altura da amostra (mm) e o tempo (s).

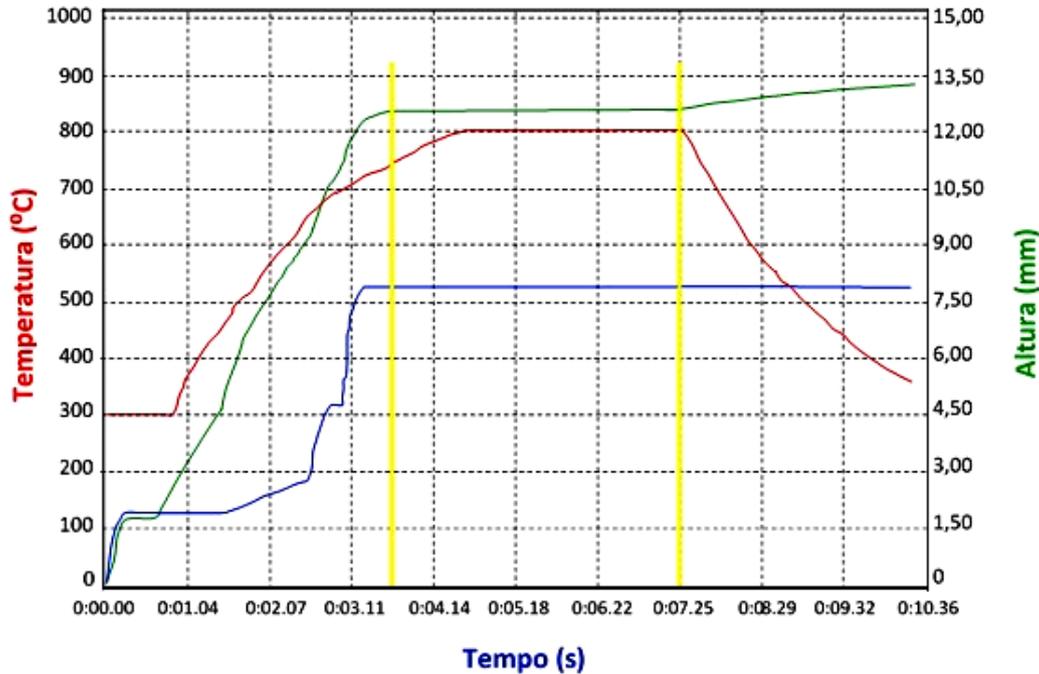


Figura 2 – Gráfico da matriz metálica 25%Fe-50%Cu-25%Co durante a sinterização a  $800^{\circ}\text{C}/42\text{MPa}/3\text{min}$ .

Quando a temperatura atinge seu valor máximo, a pressão terá alcançado seu valor máximo e então se inicia a contagem do tempo de sinterização. A altura da amostra é diminuída à medida que os pistões de grafite se deslocam para compactá-la e sinterizá-la devido à ação da pressão e temperatura. Logo, a linha verde reflete o deslocamento desses pistões.

Ao colocar a matriz de sinterização na prensa, os pistões ocupam a posição zero. Ao iniciar a sinterização, esses pistões são pressionados por uma força, fazendo com que sejam introduzidos nas cavidades em que se encontram os pós metálicos, sinterizando-os. Nesse momento a leitura é crescente devido à introdução dos pistões nas cavidades, até atingir um estado de inércia, que deve coincidir ou iniciar pouco antes do início da linha constante de temperatura máxima,

correspondente a altura constante da amostra durante a aplicação do tempo, temperatura e pressão máxima.

Ao final do tempo de sinterização, a temperatura é diminuída e a pressão máxima é mantida até 350°C (Figura 1). Neste momento de resfriamento verifica-se uma leve subida da altura, pois houve um deslocamento dos pistões para o interior da cavidade, o que indica a contração da amostra sinterizada (diminuição da altura).

Diante disso, os gráficos de sinterização de cada amostra devem apresentar a formação da constante da altura preferencialmente antes da constante da temperatura, para que a sinterização seja eficiente. Caso que ocorreu nas sinterizações de todas as amostras estudadas. Para melhor visualização e explicação, foram colocadas 2 retas verticais amarelas que delimitam o início e o fim da constante altura da amostra no gráfico.

Na Figura 2, a matriz com 25%Co teve a altura das amostras estabilizadas a 750°C, aproximadamente, antes de alcançar a temperatura e pressão máxima, conforme delimitado pelas retas verticais amarelas e horizontal verde, para que ocorra o rearranjo e difusão dos átomos sob temperatura e pressão máxima. Neste caso, a altura da amostra se mantém constante durante a aplicação da pressão de 42MPa durante os 3 minutos a 800°C.

Ao término do tempo da sinterização, indicado pela segunda reta vertical amarela, a amostra mostra uma diminuição de sua altura revelando um gráfico crescente para altura (mm) o que corresponde ao rearranjo das partículas durante o resfriamento (estágio final da sinterização). O que resultou num corpo denso refletindo isso nas propriedades observadas. Isto mostra que os estágios de sinterização (inicial, intermediário e final) conforme a teoria descreve, ocorreram de forma efetiva nestas sinterizações.

### MEV/EDS

Na Figura 3 observa-se as micrografias das amostras de 25%Fe-50%Cu-25%Nb obtidas por elétrons retroespalhados.

Através da análise por EDS em ponto, observou-se com clareza os três componentes da liga: o cobre forma uma matriz espalhada por toda a amostra de cor cinza claro, o ferro formou aglomerados de partículas na cor cinza escuro e o nióbio também formou aglomerados de partículas, mas de cor branca, conforme indicado na Figura 3(b).

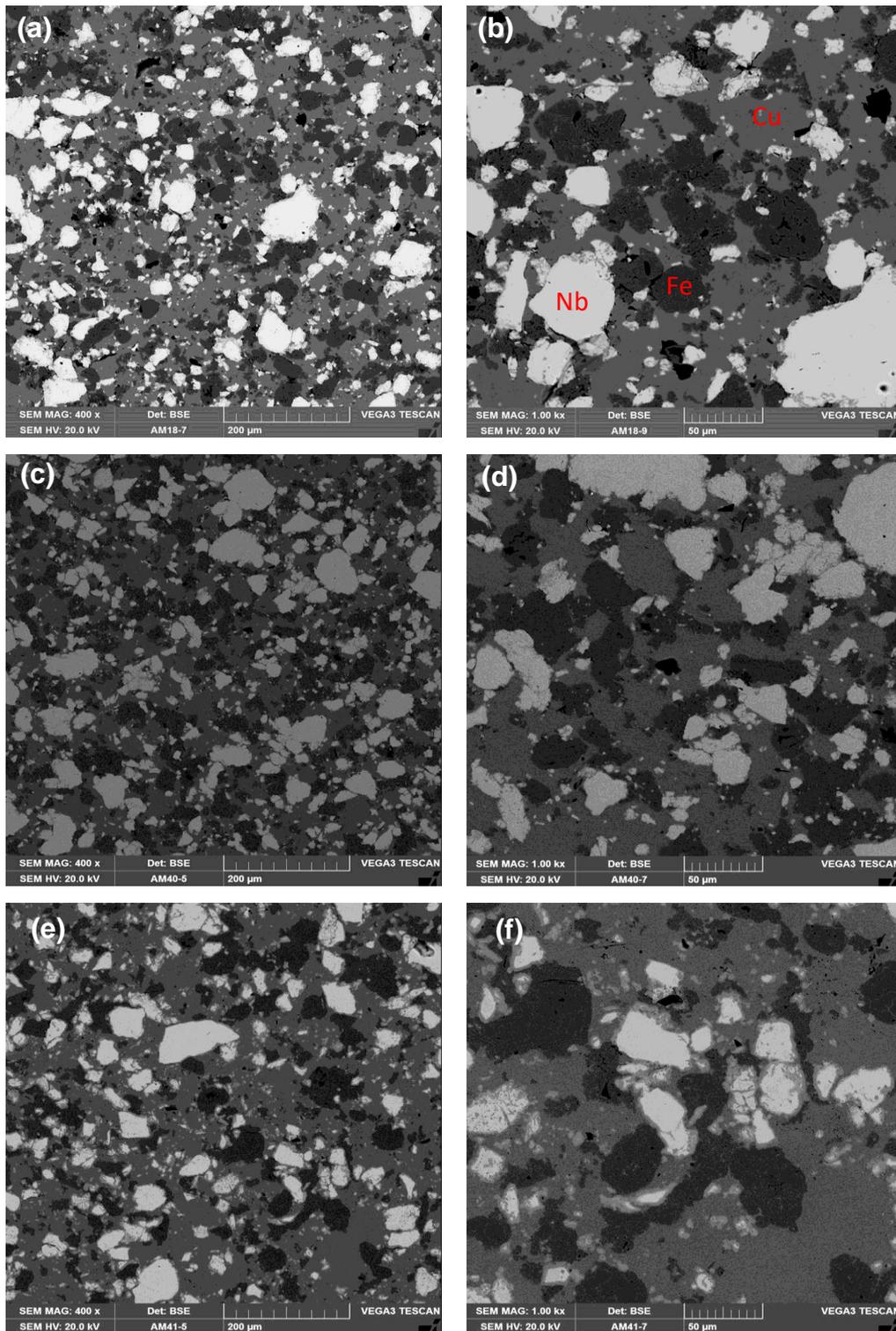


Figura 3 - Microestrutura da matriz metálica de 25%Fe-50%Cu-25%Nb sinterizada com o parâmetro de sinterização: (a, b) 800°C/35MPa/3min; (c, d) 900°C/35MPa/3min; (e, f) 900°C/42MPa/3min. Ampliação 400X (a, c, d) e 1000X (b, d, e).

A região analisada das amostras de 25%Fe-50%Cu-25%Nb se mostra bastante heterogênea revelando que os elementos Fe, Cu e Nb formaram partículas bem distintas, não sendo observável a sobreposição destes elementos que indicasse a solubilidade entre os elementos, exceto pela amostra 25%Fe-50%Cu-25%Nb/900°C/42MPa/3min (Figura 3(f)).

Ao redor das aglomerações de partículas de nióbio, para essa amostra (25%Fe-50%Cu-25%Nb/900°C/42MPa/3min), verifica-se regiões de coloração diferenciada sugerindo a formação de soluções sólidas entre os elementos na região de contorno de grão. Também é possível observar a diminuição da quantidade de poros sendo que os poros presentes apresentam uma forma mais arredondada do que àquelas apresentadas nas demais amostras.

Contudo, foi confirmada a atuação de Cu como uma matriz (metal base) envolvendo todas as demais aglomerações de partículas, podendo este comportamento ser associado à formação de uma fase líquida de cobre durante a sinterização.

Com o aumento da temperatura/pressão de sinterização, ocorreu uma significativa diminuição da quantidade de poros e o aparecimento de diferença de tonalidades nas regiões de contorno de grão, sugerindo a interação entre os elementos. Isto pode ser explicado pela atuação dos mecanismos de difusão devido ao aumento da temperatura (GERMAN, 2014).

De acordo com Li *et al.* (2012), o aumento da temperatura irá favorecer a cinética de reação dos mecanismos de difusão, o que irá contribuir para o aumento da densidade do material. Outro fator que contribui para a diminuição da homogeneidade e aumento da densidade do material é o acréscimo da pressão, que no início do processo de sinterização irá exercer grande influência devido à grande área de contato das partículas o que irá favorecer os processos de densificação por fluxo plástico (SHUKLA, 2012).

As Figuras 4, 5 e 6 mostram as micrografias da matriz metálica Fe-Cu-25%Nb sinterizadas a 800°C/35MPa/3min, 900°C/35MPa/3min e 900°C/42MPa/3min, respectivamente. Todas as imagens foram obtidas com aumento de 1000X e apresentam a variação da intensidade de emissão característica de raios X durante a análise em linha.

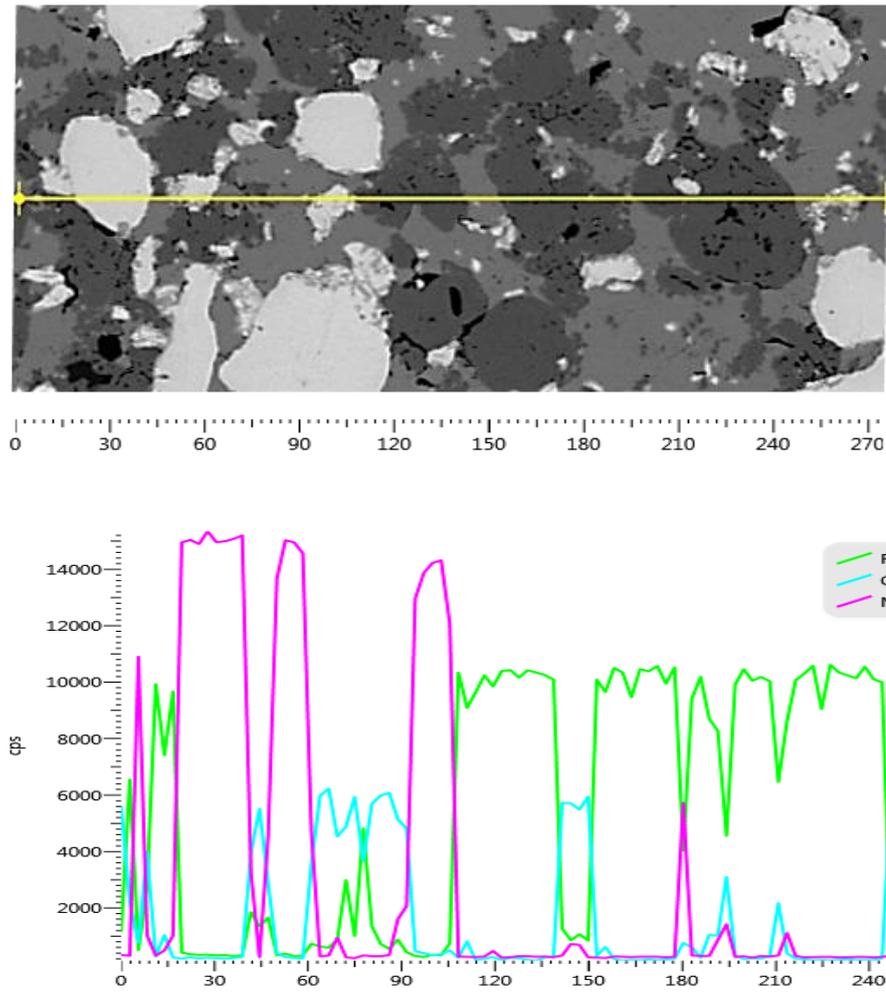


Figura 4 – Variação da intensidade de emissão característica de raios X ao longo de uma linha na área selecionada da matriz metálica Fe-Cu-25%Nb sinterizada a 800°C/35MPa/3min.

Pela análise em linha da Figura 4 pode-se concluir que não ocorreu interação significativa entre os elementos formadores da matriz metálica, sugerindo a baixa solubilidade entre os elementos Fe, Cu e Nb para a formação de solução sólida.

Somente em pequenas regiões do contorno de grão foi possível notar interações entre os elementos, o que indica ser este mecanismo o preferencial. Como exemplo podemos destacar a região de 60 micrômetros até 95 micrômetros onde ocorreram interações entre os três elementos.

Observando esta região na figura sobre a qual foi realizada a análise em linha podemos concluir que se trata de uma região de contorno de grão, na qual a difusão de elementos irá ocorrer de maneira mais fácil. Em regiões internas dos grãos somente é possível notar a presença de somente um elemento, como por exemplo

na região de 20 a 45 micrômetros. Também foi possível confirmar a distribuição heterogênea de elementos.

Pela Figura 5, pode-se concluir que não ocorreu interação significativa entre os elementos formadores da matriz metálica, Fe, Cu e Nb, sugerindo a baixa solubilidade entre os elementos para a formação de solução sólida.

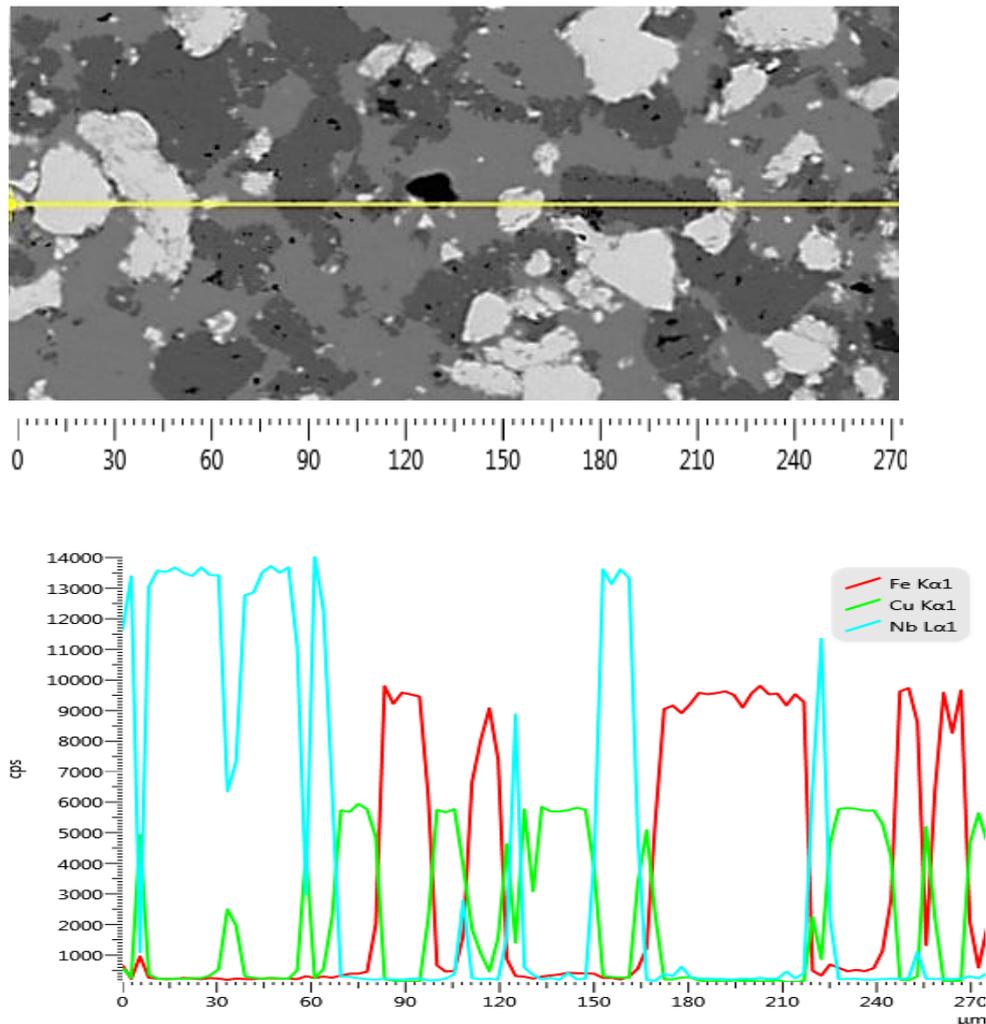


Figura 5 – Variação da intensidade de emissão característica de raios X ao longo de uma linha na área selecionada da matriz metálica Fe-Cu-25%Nb sinterizada a 900°C/35MPa/3min.

Pela análise por EDS em linha para estas condições de sinterização é possível observar algumas interações entre os elementos Fe e Cu, evidenciando uma leve difusão para a superfície de Cu.

Estas interações de Fe com o Cu podem ser observadas entre os picos 3 a 9 micrômetros, 105 a 114 micrômetros, 120 a 125 micrômetros, 165 a 172

micrômetros e 216 a 221 micrômetros que são regiões de contorno de grão. Também foi observado a interação entre Fe e Nb através das regiões de contorno de grão entre 174 e 180 micrômetros.

Da mesma maneira que ocorreu para a amostra sinterizada a 800°C/35MPa/3min, as interações entre os elementos somente foram observadas nas regiões de contorno de grão, nunca no interior dos mesmos.

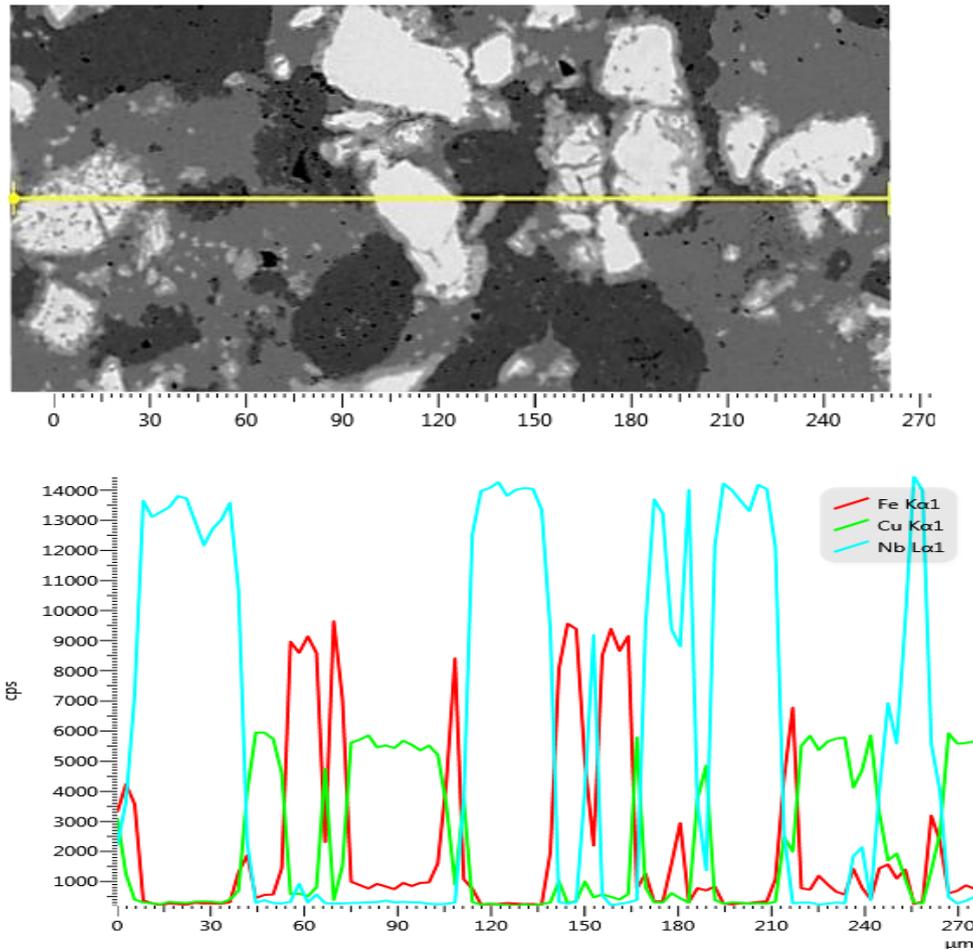


Figura 6 – Variação da intensidade de emissão característica de raios X ao longo de uma linha na área selecionada da matriz metálica Fe-Cu-25%Nb sinterizada a 900°C/42MPa/3min.

Pela análise em linha da Figura 6 foi observado que há interação significativa entre os elementos formadores da matriz metálica, Fe, Cu e Nb nos contornos de grão, provavelmente havendo a formação de solução sólida.

É interessante notar que as aglomerações de partículas de nióbio possuem uma faixa em sua volta, diferente da coloração da matriz de Cu, que possui como

elementos constituintes o Fe e Cu, indicando a solubilidade entre estes elementos (por exemplo, a região entre 210 a 219 micrômetros).

Na região entre 36 a 45 micrômetros é possível notar a interação dos elementos Fe, Cu e Nb. Entretanto para as interações de Fe e Nb, estas se restringiram aos contornos de grãos de forma pontual em 168 a 171 micrômetros e em partículas isoladas dentro de um aglomerado como visto em 54 a 60 micrômetros.

Mais uma vez foi confirmada a interação entre os elementos apenas nas regiões de contorno de grão.

As micrografias das amostras de 25%Fe-50%Cu-25%Co obtidas por elétrons retroespalhados são apresentadas na Figura 7.

Pelas micrografias apresentadas pode-se notar que a matriz metálica de cobalto se apresenta de maneira muito mais homogênea do que às matrizes de nióbio. Pelas imagens da Figura 7 e EDS pontual é possível identificar uma matriz formada por Cu com alguns aglomerados de Fe e Co. Com o aumento da pressão, fica difícil diferenciar o Co, levando a crer que os elementos Fe e Co podem estar formando soluções sólidas.

Pode-se observar que o Fe e Cu na estrutura da matriz Fe-Cu-25%Co apresenta uma distribuição muito próxima à apresentada pelo nióbio na matriz Fe-Cu-25%Nb, sugerindo que estes possam apresentar tipos de sinterização semelhantes. Enquanto que o Co não se comporta de maneira similar ao Nb. Isto pode estar relacionado ao fato de que o Fe e Co possuem alto limite de solubilidade favorecendo a difusão do Co no Fe para ocorrer a formação da solução sólida Fe.

Com o aumento da pressão para 42MPa durante a sinterização, a matriz metálica de Co apresentou estrutura diferente daquela com 35MPa. Houve uma interação maior entre os elementos Fe e Co fazendo com que não fosse possível identificar os contornos dos aglomerados de partículas de Co e Fe, indicando o alto limite de solubilidade do Co no Fe formando solução sólida (Oliveira, 2010; Del Villar et al., 2001). Enquanto que para a fase líquida, Cu, se revelou em aglomerados bem definidos.

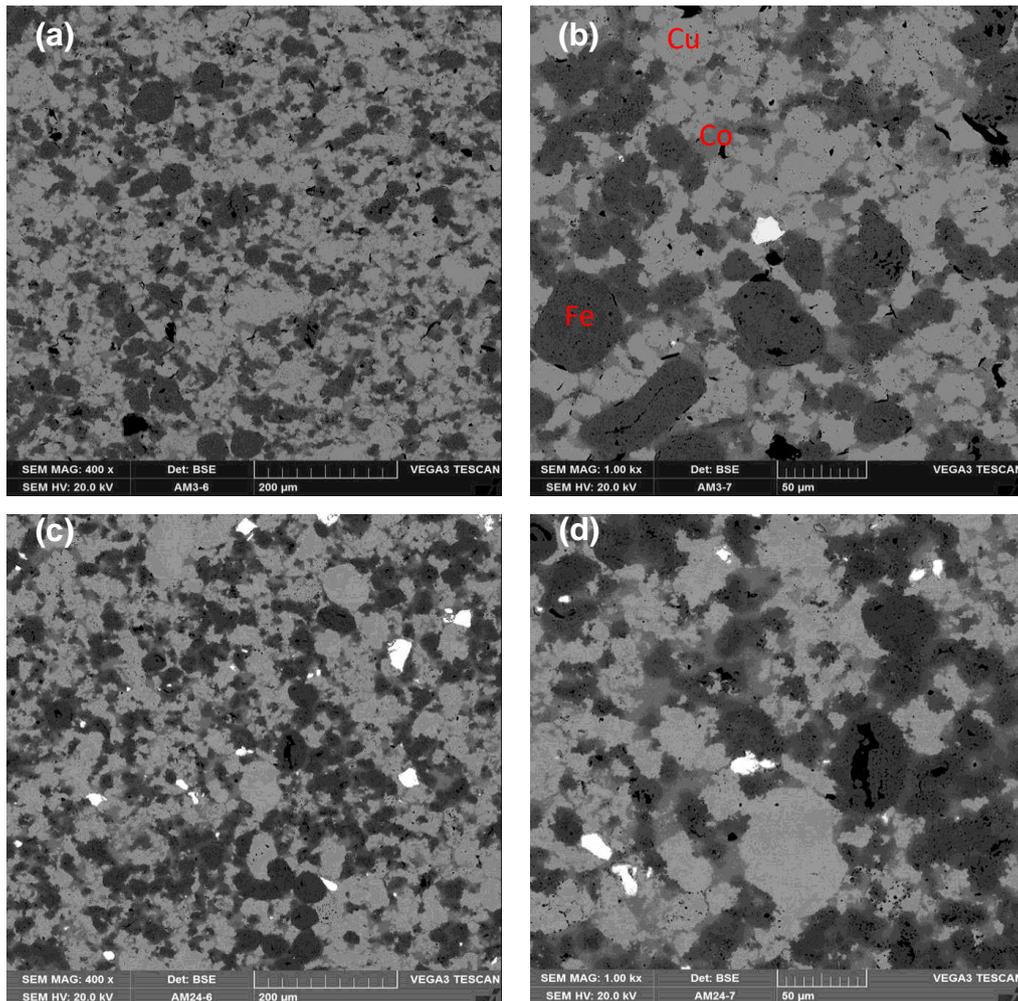


Figura 7 - Microestrutura da matriz metálica de 25%Fe-50%Cu-25%Co sinterizada com o parâmetro de sinterização: (a, b) 800°C/35MPa/3min; (c, d) 800°C/42MPa/3min. Ampliação 400X (a, b) e 1000X (c, d)

Outra diferença na microestrutura que pode ser notada foi a diminuição do número de poros. Nessas amostras foi detectada uma contaminação por partículas de nióbio, devido a matriz de sinterização utilizada ter sido a mesma para a fabricação de todos os corpos de prova e não ter realizado uma limpeza eficiente. Mas esta quantidade apresentada não interfere nos resultados.

As Figuras 8 e 9 mostram as micrografias da matriz metálica Fe-Cu-25%Co sinterizadas a 800°C/35MPa/3min e 800°C/42MPa/3min, respectivamente. Todas as imagens foram obtidas com aumento de 1000X e apresentam a variação da intensidade de emissão característica de raios X durante a análise em linha.

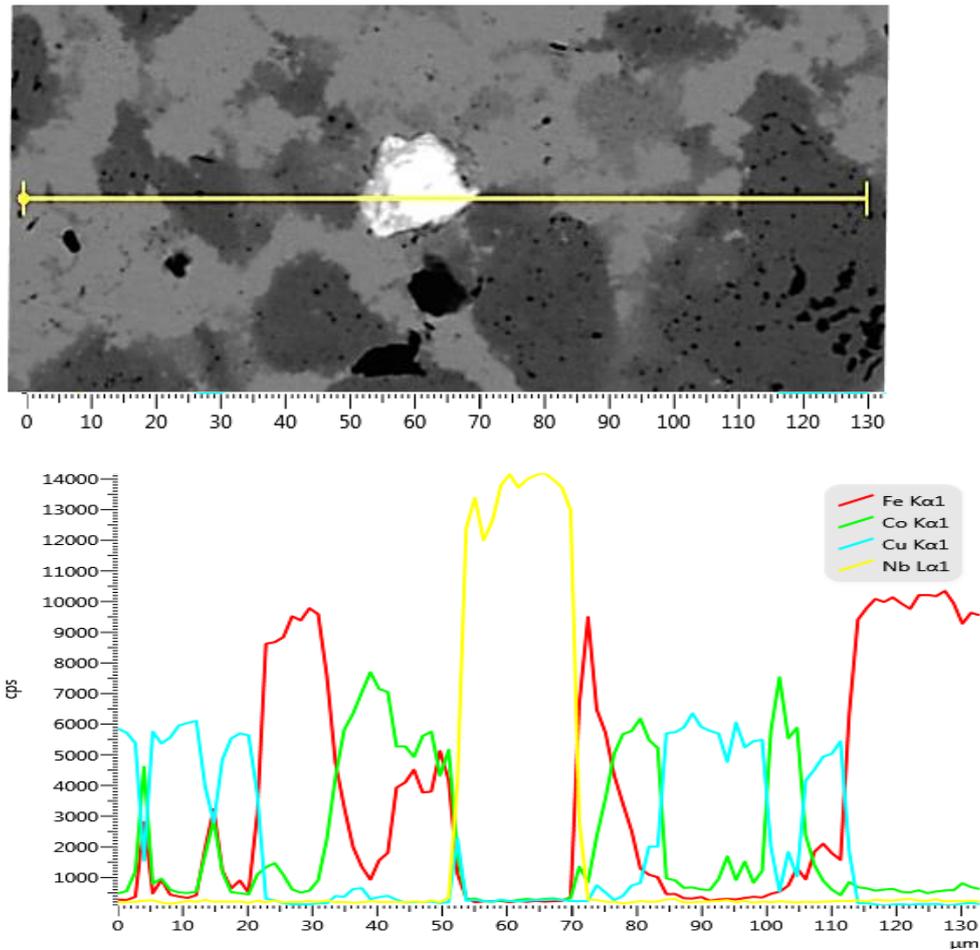


Figura 8 – Variação da intensidade de emissão característica de raios X ao longo de uma linha na área selecionada da matriz metálica Fe-Cu-25%Co sinterizada a 800°C/35MPa/3min.

Pelo resultado do gráfico acima podemos observar que a solubilidade apresentada pelo elemento Co pode ser atribuído à formação de soluções sólidas de Fe e CoCu por quase toda a área analisada, respectivamente em 2,5 a 5 micrômetros e 33 a 43 micrômetros.

Pela emissão característica de raios X pode-se concluir que a partícula branca no centro da amostra é que uma partícula de nióbio que contaminou a amostra durante o processo de mistura dos pós ou prensagem a quente.

Pode-se concluir que para a matriz metálica de Co existe uma maior interação entre os seus elementos ocorrendo principalmente nos contornos de grão e ainda pela difusividade do Co no Fe formando solução sólida.

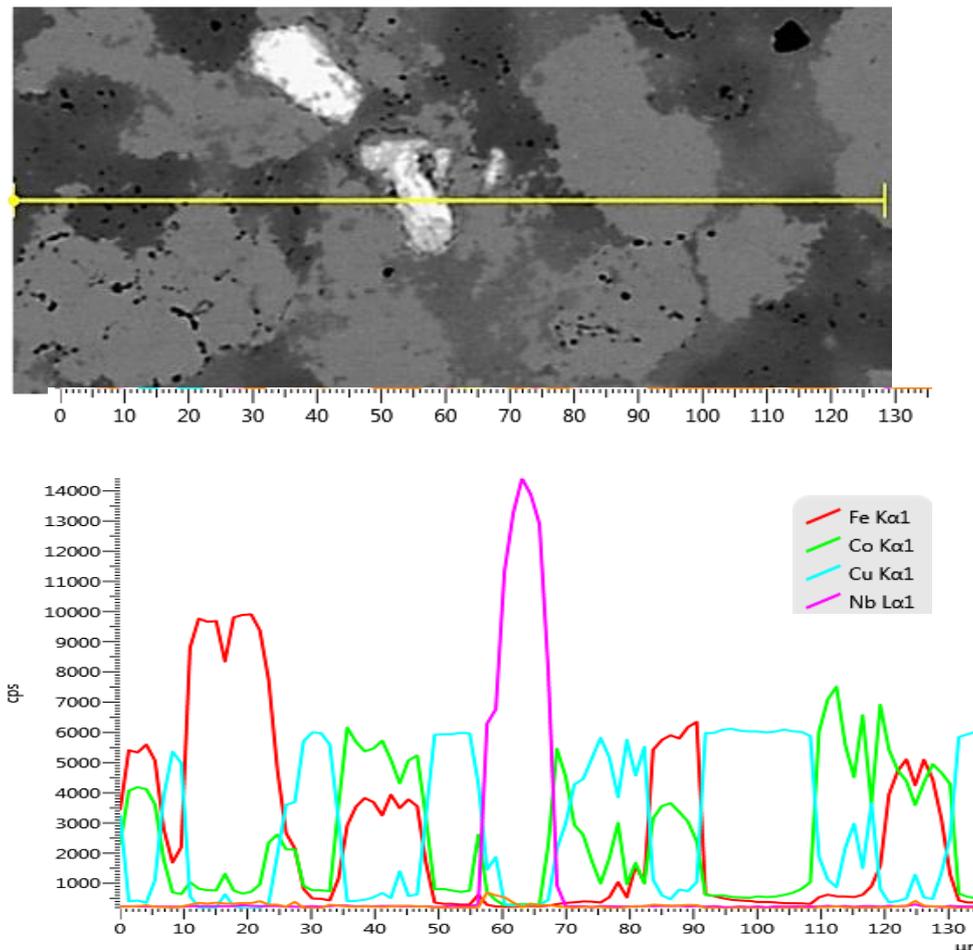


Figura 9 – Variação da intensidade de emissão característica de raios X ao longo de uma linha na área selecionada da matriz metálica Fe-Cu-25%Co sinterizada a 800°C/42MPa/3min.

Novamente é possível observar alterações no comportamento da amostra devido a mudança da pressão de sinterização, o que contribuiu para a solubilidade do Co no Fe, como mostra nitidamente a região de aglomerados de partículas entre 0 a 10 micrômetros, 32,5 a 50 micrômetros, 82,5 a 92,5 micrômetros e 120 a 130 micrômetros. Isto significa que a pressão utilizada de 42MPa contribuiu na formação da solução sólida Fe e em maior quantidade.

Também foi observada uma pequena interação entre Cu e Co, entre 66 a 85 micrômetros e 108 a 120 micrômetros, o que sugere a formação da fase CoCu.

Pela emissão característica de raios X pode-se concluir que a partícula branca no centro da amostra é que uma partícula de nióbio, conforme explanado anteriormente.

De acordo com German (2014) as condições na qual as amostras foram submetidas são suficientes para que o cobre forme uma fase líquida o que irá propiciar elevados valores de densificação devido a ocorrência de sinterização por fase líquida. Nestas micrografias é possível observar uma quantidade considerável de poros e estes com formas pouco definidas indicando menores índices densificação.

Portanto, após as análises por MEV/EDS, verificou-se que o aumento da temperatura de sinterização promoveu um aumento da cinética de reação dos mecanismos de difusão. Além disso, se forem utilizados metais com baixo ponto de fusão como o Cu, eles tendem a formar uma fase líquida que irá auxiliar na densificação dos materiais pela atuação dos mecanismos de sinterização por fase líquida.

Desta forma, pode-se afirmar que o tipo de sinterização sofrida pelos pós metálicos durante a prensagem a quente para a fabricação das matrizes metálicas de Fe-Cu-25%Nb é a Sinterização Ativada em conjunto com a Sinterização por Fase Líquida, enquanto que para a matriz metálica de Fe-Cu-25%Co é pela Sinterização por Fase Líquida.

Sinterização Ativada devido ao uso de material de elevado ponto de fusão (Nb) e uso de outros elementos que resultam na formação de uma fase líquida (Cu) e de novas fases sólidas (Fe e Nb) a qual acelera o mecanismo de transporte de matéria conseguindo-se abaixar a temperatura de sinterização.

Sinterização por Fase Líquida devido à formação de uma fase líquida em uma temperatura menor que seu ponto de fusão (Cu), à solubilidade do sólido (Fe) no líquido (Cu) estabelecendo um gradiente de difusão, à boa molhabilidade das partículas sólidas pelo líquido e aos estágios de sinterização verificados nas matrizes metálicas (processo de rearranjo, processo de solução/precipitação e processo final).

### Propriedades Físicas e Mecânicas

A Tabela 2 expõe o resultado de dureza vickers (HV5), densidade relativa e porosidade obtida para as matrizes metálicas sinterizadas por prensagem a quente.

Tabela 2 – Propriedades físicas e mecânicas das matrizes metálicas sinterizadas.

<i>Amostras</i>	<i>HV5</i> <i>(kgf/mm<sup>2</sup>)</i>	<i>r<sub>r</sub></i> (%)	<i>P</i> (%)
25%Fe-50%Cu-25%Nb/800°C/35MPa/3min	232,66	95,20	4,80
25%Fe-50%Cu-25%Nb/900°C/35MPa/3min	249,97	96,60	3,40
25%Fe-50%Cu-25%Nb/900°C/42MPa/3min	280,74	98,59	1,41
25%Fe-50%Cu-25%Co/800°C/35MPa/3min	248,92	98,55	1,45
25%Fe-50%Cu-25%Co/800°C/42MPa/3min	286,63	98,90	1,10

Pelos resultados obtidos pode-se perceber em todos os casos que o aumento tanto da temperatura quanto da pressão durante a sinterização resultam em um acréscimo na dureza, pois estes 2 parâmetros estão diretamente relacionados aos mecanismos de difusão no processo de sinterização.

Nas matrizes metálicas compostas por nióbio esse acréscimo observado nos valores de dureza pode ser atribuído à diminuição da quantidade de poros e ao aumento da interação entre Fe e Cu e entre Fe e Nb à medida que a temperatura e pressão são elevadas. Isto sugere que houve formação de soluções sólidas preferencialmente nos contornos de grãos, o que foi notado pelas análises por EDS em linha.

Nas matrizes metálicas de cobalto o acréscimo no valor da dureza pode ser atribuído à diminuição da porosidade e conseqüente aumento da densificação do material ao ter usado uma pressão de 42MPa, o que favoreceu o mecanismo de difusão do Co no Fe devido ao alto limite de solubilidade entre eles (OLIVEIRA, 2010; DEL VILLAR et al., 2001), fazendo com que não fosse possível identificar os contornos dos aglomerados de partículas de Co e Fe, indicando a formação da solução sólida.

Para as matrizes metálicas analisadas o aumento da dureza pode ser compreendido como um avanço nas propriedades mecânicas do material e melhoria na atuação dos mecanismos de densificação. Portanto os materiais que obtiveram maiores valores de dureza podem ser considerados como aqueles que tiveram uma sinterização mais efetiva. Fato que converge com as observações feitas a partir das imagens obtidas via MEV e valores de densidade e porosidade.

Ao analisar os valores de densidade relativa e porosidade, percebe-se que os valores melhoram à medida que a temperatura ou pressão são elevadas. Contudo, ao modificar a pressão e temperatura simultaneamente, como ocorreu nas matrizes de Nb, verifica-se um resultado ainda melhor, alcançando densidade relativa 98,59% e porosidade de 1,41%.

Com isso pode-se sugerir que o aumento da dureza do material devido à alteração da pressão está relacionado com a formação de uma fase dura no material, provavelmente a solução sólida de Fe. Mas para confirmação, será necessário um estudo sobre as fases presentes nestas matrizes com o auxílio da difração de raios X.

Com a mudança da temperatura de sinterização observou-se uma variação na dureza das matrizes metálicas de Nb e Co, o que está de acordo com o trabalho de Li *et al.* (2012). Isto ocorre devido a formação de fases sólidas com a combinação dos pós que ocorre com o aumento da temperatura e também devido a diminuição da porosidade (Li *et al.*, 2012).

Portanto, ao analisar as propriedades é possível concluir que para a matriz metálica Fe-Cu-25%Nb o melhor parâmetro de sinterização é 900°C/42MPa/3min e para a matriz Fe-Cu-25%Co é 800°C/42MPa/3min.

## CONCLUSÕES

1. O processo de sinterização para as matrizes metálicas de Fe-Cu-25%Nb e Fe-Cu-25%Co apresentaram-se de forma coerente com a literatura, indicando a ocorrência dos estágios de sinterização através do gráfico obtido durante a prensagem a quente, resultando num corpo denso refletindo isso nas propriedades observadas.
2. A matriz metálica de Fe-Cu-25%Nb apresentou o tipo de sinterização denominada Sinterização Ativada em conjunto com a Sinterização por Fase Líquida.
3. A matriz metálica de Fe-Cu-25%Co apresentou o tipo de sinterização denominada Sinterização por Fase Líquida.
4. A amostra Fe-Cu-25%Nb apresentou estrutura composta de aglomerações de partículas de Fe e Nb dispersas por toda a matriz de fase líquida, Cu. Não houve interação significativa entre os elementos Fe, Cu e Nb com a variação dos parâmetros de sinterização. Entretanto, nos contornos dos grãos é perceptível a

interação entre Fe e Nb, sendo este o mecanismo preferencial de difusão. Suas propriedades foram melhoradas devido ao mecanismo de densificação e a diminuição da porosidade com o aumento dos valores dos parâmetros de sinterização indicando efetividade no processo de sinterização.

5. A amostra Fe-Cu-25%Co apresentou estrutura composta de aglomerações de partículas de Fe e Co dispersas por toda a matriz de fase líquida, Cu. Mas com o aumento do valor da pressão, de 35MPa para 42MPa, o Cu ficou em formato de partículas definidas enquanto que o Fe e Co se misturaram de forma a não conseguir identificá-los individualmente devido ao alto limite de solubilidade entre Co e Fe fazendo com haja a formação de soluções sólidas de Fe. Percebeu-se uma interação significativa entre Fe e Co e menos pronunciado, entre Fe e Cu, refletindo em suas propriedades de tal forma que fossem melhoradas e a porosidade diminuída indicando uma sinterização efetiva.
6. Os valores de densidade, porosidade e dureza HV5 revelaram o mesmo comportamento para as matrizes metálicas de Nb e Co à medida que aumentasse a temperatura e/ou pressão, apresentando melhor resultado para Fe-Cu-25%Nb sinterizada a 900°C/42MPa/3min e para a matriz Fe-Cu-25%Co sinterizada a 800°C/42MPa/3min, sendo estes o melhor parâmetro de sinterização para cada matriz metálica estudada.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a REDEMAT/UFOP, CAPES e CNPq pela realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- 1- THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. An Introduction to powder metallurgy. Institute of materials. London. London Press, 1993.
- 2- FANG, Z. Z. Sintering of advanced materials. Primeira Edição. Cambridge. Woodhead Publishing, 530 p. 2010.
- 3- UPHADHYAYA, G. S. Sintering fundamentals. Segunda edição. Laubisrutirst, Suíça. Trans Tech Publications, 145 p. 2009.
- 4- GOMES, U.U. Tecnologia dos pós. Primeira edição. Natal. UFRN editora universitária, 198 p. 1993.

- 5- KLEIN, A. N. Materiais sinterizados: técnica, produtos e aplicações. Apostila da disciplina Materiais Sinterizados do curso de graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
- 6- GERMAN, R. M. Sintering from empirical observations to scientific principles. Primeira edição. Oxford. Editora Elsevier. 535 p. 2014
- 7- ZEREN, M.; KARAGOZ, S. Sintering of polycrystalline diamond cutting tools. Materials and Design jornal, v.28, p. 1055-1058, 2007.
- 8- LI, W.; ZHANG, J.; WANG, S.; DONG, H.; LI, Y.; LIU, Y. Characterizations and mechanical properties of impregnated diamond segment using Cu-Fe-Co metal matrix. Rare Metals, v.31, n.1, p.81-87, 2012.
- 9- OLIVEIRA, H.C.P. Influência de Adições de Nióbio no Sistema Ferro-Cobre para Atuar como Matriz Ligante em Ferramentas Diamantadas. Tese em andamento (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense. UENF, 2010.
- 10- REIS, L.; AMARAL, P.M.; LI, B.; DE FREITAS, M.; GUERRA ROSA, L. Evaluation of the residual stresses due to the sintering process of diamond–metal matrix hot-pressed tools. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 49, p. 226–231. 2008.
- 11- SHUKLA, A. S.; NARAYANA MURTY, S. V. S.; KUMAR, R. S.; MONDAL, K. Densification behavior and mechanical properties of Cu–Cr–Nb alloy powders. Materials Science and Engineering, v.551, p.241-248, 2012.
- 12- DEL VILLAR, M.; MURO, P.; SÁNCHEZ, J.M.; ITURRIZA, I.; CASTRO, F. Consolidation of diamond tools using Cu-Co-Fe based alloys as metallic binders. Powder Metallurgy. n.1. v.44. p. 82-90, 2001.

## **STUDY ON THE PROCESS OF SINTERING MATRIX METALLIC Fe-Cu-25% Nb and Fe-Cu-25% Co DURING HOT PRESSING**

### **ABSTRACT**

*The sintering process promotes densification and the evolution of the microstructure of the material, with consequent significant increase in hardness and mechanical strength. However, few studies show the influence of pressure and temperature during sintering by hot pressing. In this sense, this work aims to evaluate the microstructural changes and properties with the variation of pressure and temperature and the type suffered by sintering metal powders during sintering by hot pressing. For this, two samples were studied by changing the sintering parameters: 25% Fe-50% Cu-25% Nb and 25% Fe-50% Cu-25% Co. Samples were analyzed by SEM / EDS in order to check the morphology and the presence of pores, as well as the interaction between the metallic constituents of each sample by the EDS analysis in line. They also determined the relative density, porosity and Vickers hardness (HV5). At the end of the study it was concluded that niobium alloy composite element by sintering activated suffered together with the liquid phase sintering. For cobalt alloys were observed by liquid phase sintering. The increase in the severity of the sintering conditions (temperature and pressure) led to an improvement in physical and mechanical properties of the alloys, which indicates that these parameters are directly related to the mechanisms of diffusion in the sintering process, improving the properties and diffusivity between elements.*

Keywords: hot pressing, sintering parameters, microstructure.