

**Caracterização de ligas metálicas produzidas por via
pulverometalúrgica através de tecnologia micro-ondas**

Pedro Faria Borges

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia de Materiais

Júri

Presidente: Prof^a. Doutora Maria de Fátima Reis Vaz

Orientador: Prof. Doutor Pedro Miguel Gomes Abrunhosa Amaral

Co-orientador: Prof. Doutor José Jorge Lopes da Cruz Fernandes

Vogal: Prof. Doutor Luís Manuel Guerra da Silva Rosa

Outubro 2016

“Nem sempre é fácil encontrar o caminho, mas é bom olhar para o lado e ver que não estou sozinho.”

Charlie Brown Jr.

Agradecimentos

A realização desta dissertação marca o fim de uma importante etapa da minha vida. Deste modo, gostaria de exprimir algumas palavras de agradecimento e profundo reconhecimento, a todos aqueles que contribuíram de forma decisiva para a sua concretização:

À minha esposa Sara, por todo o amor, carinho e apoio incondicional ao longo desta jornada. A sua inesgotável paciência e compreensão nos momentos mais difíceis foram determinantes para que conseguisse realizar este trabalho. A melhor forma de te agradecer é continuar a lutar por este caminho que ambos decidimos trilhar.

Ao Professor Doutor Jorge Cruz Fernandes, meu orientador, agradeço a orientação, o apoio, o interesse e as valiosas contribuições para o trabalho. Acima de tudo, obrigado por me acompanhar nesta longa jornada e por estimular o meu interesse pelo conhecimento.

Ao Professor Doutor Pedro Amaral, também meu orientador, por me ter convidado para este projecto e pela disponibilidade demonstrada ao longo do mesmo. O seu apoio na ligação entre as diferentes entidades participantes no projecto foi fundamental.

Uma palavra de enorme gratidão ao Doutor Fernando Oliveira pela disponibilidade, pelo entusiasmo, pela partilha de conhecimento e, sobretudo, pela amizade, em todos os momentos deste trabalho. Gostaria de deixar aqui demonstrada, toda a minha admiração pelas suas enormes qualidades humanas e profundo conhecimento científico. Estarei sempre grato por todos os ensinamentos que me ajudaram a enriquecer pessoal e profissionalmente.

Ao Senhor Miguel Coelho da DIAPOR S.A. por ter apoiado o projecto desde o início e pelo financiamento da bolsa que me permitiu realizar este trabalho. Sou grato pela forma como me apoiou e me recebeu nas visitas à fábrica. Ao Engenheiro João Teixeira pela colaboração e partilha de conhecimento durante a realização deste trabalho.

Ao LNEG, por disponibilizar os fornos micro-ondas e eléctrico para a realização dos ciclos de sinterização. À Engenheira Teresa Ferraz, pelo apoio na análise fractográfica.

À Frontwave, em especial ao Engenheiro Adriano Coelho, pela disponibilidade e apoio prestado na preparação e execução dos ensaios de caracterização mecânica.

Ao meu pai Gilberto, por nunca ter desistido de mim. Obrigado por segurares o “barco”. À minha querida mãe Gabriela, pelo amor e apoio incondicional que me concedeu em todos os momentos da minha vida. Mesmo ausente, esteve sempre presente.

À minha irmã e melhor amiga Inês, por toda a força, carinho e, acima de tudo, por acreditares em mim. Obrigado. Ao meu querido irmão Dário e aos meus sobrinhos Beatriz e Vicente por todo o carinho.

Ao meu saudoso avô Quim, pela alegria e pelos princípios que me inculuiu. Aos meus avós Lena, Suzete, Ivo e Maria pelos ensinamentos ao longo da vida. Aos meus sogros, Maria Rosa e Pedro, e aos meus cunhados, Andreia e André, pela força e amizade.

A todos os meus amigos, nomeadamente Nuno Luz, Nelson Lobo, Sara Chaves, Vanda Luz, Diogo Simões e Tiago Uva, pela boa disposição, pelo companheirismo e pelo incentivo que me deram durante todo este percurso, sobretudo nos momentos mais difíceis.

Aos meus colegas de mestrado, em especial, ao Rui Rodrigues, amigo e companheiro durante este percurso.

Espero que esta etapa, que agora termino, possa, de alguma forma, retribuir e compensar todo o carinho, apoio e dedicação que, constantemente, me oferecem. A todos vós, dedico todo este trabalho.

Resumo

A indústria das ferramentas diamantadas procura encontrar novos processos de fabrico mais económicos, competitivos e com menores impactos ambientais. Neste sentido, a sinterização híbrida por micro-ondas (doravante designada por MO) afigura-se como uma técnica com potencial para a produção de segmentos de ferramentas diamantadas. Todavia, existem muito poucos dados disponíveis na literatura acerca da sinterização destas ferramentas por MO.

Neste contexto, este trabalho tem como objectivo estudar o efeito das micro-ondas no comportamento à sinterização de segmentos, com e sem diamantes, fabricados pelos processos de MO e sinterização convencional sem pressão (FS), em diferentes condições de temperatura, tempo de patamar e densidade em verde dos compactados. Para fins comparativos, realizou-se a caracterização física, mecânica e microestrutural de segmentos sinterizados por MO e pelo processo convencional de prensagem a quente (HP).

Constatou-se que as micro-ondas afectam o processo de densificação, o que se traduz na redução da temperatura óptima de sinterização entre 90°C e 170°C (dependendo da densidade em verde), comparativamente ao processo convencional FS.

Nas condições de ciclo térmico de MO optimizadas (densidade em verde de 57%, temperatura de 822°C e tempo de patamar de 5 *min*) obtiveram-se, para os segmentos com diamantes, valores de tensão de ruptura ($\sigma_R = 1039 \pm 83 \text{ MPa}$), do módulo de Young ($E = 178 \pm 5 \text{ GPa}$) e da tenacidade à fractura ($K_{IC} = 14,8 \pm 1,7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) semelhantes aos obtidos na sinterização por HP ($\sigma_R = 986 \pm 120 \text{ MPa}$; $E = 196 \pm 3 \text{ GPa}$; $K_{IC} = 15,8 \pm 1,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), pelo que será de todo o interesse avaliar o respectivo desempenho ao corte de rochas ornamentais.

Palavras-chave

Ferramentas diamantadas, Sinterização híbrida por micro-ondas, Prensagem a quente, Tensão de ruptura, Estatística de Weibull, Tenacidade à fractura

Abstract

Diamond tool industry demands for new and more economic, competitive and environmental friendly fabrication processes. In this respect, one possible solution is using microwave hybrid sintering (MW) for the manufacture of diamond tool segments. Nonetheless, there is still few data available on MW of diamond segments.

Thus, the aim of this work is studying the effect of microwaves on the sintering behavior of the matrix and metal matrix composites (MMC) segments by MO and free sintering (FS) techniques, as a function of temperature, dwell time and green density. In addition, physical and mechanical properties of MW sintered segments were determined and compared to those obtained by conventional hot pressing (HP).

It was observed that microwave heating enhanced the densification process, thereby reducing the optimum sintering temperature between 90°C and 170°C (depending on the green density of the compacts) when compared to FS.

MMC segments sintered by MW under optimized conditions (green density of 57%, temperature of 822°C and dwell time of 5 min) showed values of flexural strength ($\sigma_R = 1039 \pm 83 \text{ MPa}$), Young modulus ($E = 178 \pm 5 \text{ GPa}$) and fracture toughness ($K_{IC} = 14,8 \pm 1,7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) similar to those obtained by HP ($\sigma_R = 986 \pm 120 \text{ MPa}$; $E = 196 \pm 3 \text{ GPa}$; $K_{IC} = 15,8 \pm 1,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$). Thus, future work should be focused on the evaluation of the cutting performance on ornamental stones.

Keywords

Diamond tools, Microwave hybrid sintering, Hot pressing, Flexural strength, Two-parameter Weibull distribution, Fracture toughness

Índice

1. Introdução	1
1.1. Motivação	1
1.2. Enquadramento	3
1.3. Objectivos	3
1.4. Estrutura	4
2. Estado da arte	5
2.1. Ferramentas diamantadas.....	5
2.2. Sinterização por micro-ondas.....	18
3. Procedimento experimental	33
3.1. Representação esquemática do procedimento experimental	33
3.2. <i>Design</i> e composição dos segmentos.....	34
3.3. Preparação do compactado	34
3.4. Produção dos segmentos.....	35
3.5. Preparação dos segmentos sinterizados	39
3.6. Caracterização dos segmentos sinterizados.....	41
4. Sinterização híbrida por micro-ondas: Optimização do ciclo térmico	50
4.1. Análise granulométrica	50
4.2. Selecção da densidade em verde	50
4.3. Aferição da temperatura de sinterização.....	51
4.4. Sinterização de segmentos por HP	52
4.5. Sinterização de segmentos por MO	53
4.6. Sinterização de segmentos por FS	56
4.7. Discussão de resultados	58
5. Caracterização física, mecânica e microestrutural de segmentos	65
5.1. Análise granulométrica	65
5.2. Selecção da densidade em verde	65
5.3. Ciclos de sinterização.....	66
5.4. Caracterização física e mecânica dos segmentos.....	66

5.5. Análise da microestrutura	73
5.6. Discussão	75
6. Conclusões.....	79
7. Recomendações para trabalho futuro.....	80
8. Bibliografia.....	81
9. Anexos	85
Anexo I - Aferição da temperatura de sinterização:	85
Anexo II – Dimensões dos segmentos	86

Lista de figuras

Figura 2.1 - Classificação das ferramentas diamantadas relativamente à tecnologia de produção.....	6
Figura 2.2 - Configurações periféricas típicas de discos segmentados diamantados.....	7
Figura 2.3 - Tipos básicos de segmentos para disco de corte.....	7
Figura 2.4 - Processo de produção de ferramentas diamantadas por PM.	11
Figura 2.5 - Principais mecanismos de transporte na sinterização.....	12
Figura 2.6 - Curva de densificação em estado sólido de um compactado.	13
Figura 2.7 - Curva de densificação em presença de fase líquida de um compactado.	13
Figura 2.8 - Distribuição esquemática da densidade no interior de compactados cilíndricos.	14
Figura 2.9 - Representação esquemática do processo hot pressing.....	15
Figura 2.10 - Exemplos de aplicações de ferramentas diamantadas..	17
Figura 2.11 - Representação esquemática de uma onda electromagnética.	18
Figura 2.12 - Espectro electromagnético e frequências usadas no processamento por micro-ondas.	19
Figura 2.13 - Representação esquemática de um forno micro-ondas.....	19
Figura 2.14 - Padrões de aquecimento convencional e micro-ondas.....	25
Figura 2.15 - Direcção das duas fontes de calor na sinterização híbrida por micro-ondas.	27
Figura 2.16 - Perfil da temperatura na amostra..	27
Figura 2.17 - Interacção das micro-ondas com o material em função do tamanho de partícula.....	31
Figura 3.1 - Representação esquemática do procedimento experimental.	33
Figura 3.3 - Prensa hidráulica HORMOS (DIAPOR S.A.).....	35
Figura 3.4 - Forno de prensagem a quente Idea Vulcan e molde de grafite (DIAPOR S.A.)	36
Figura 3.5 - Forno micro-ondas BP-111 produzido pela Microwave Research & Applications..	36
Figura 3.6 - Configuração da cavidade do forno micro-ondas utilizado no presente estudo.....	36
Figura 3.7 - Compactados no interior do tubo de quartzo e susceptores de SiC.	37
Figura 3.8 - Forno eléctrico tubular horizontal – Termolab e interior da câmara do forno ao rubro.	38
Figura 3.9 - Configuração do cadinho metálico de suporte dos segmentos, no processo FS.	38
Figura 3.11 - Superfície de segmento do CMM..	40
Figura 3.12 - Balança digital Mettler Toledo AG204..	42
Figura 3.13 - Picnómetro Micromeritics Accupyc 1330.....	42
Figura 3.14 - Equipamento RFDA System utilizado na medição do módulo de elasticidade.....	43
Figura 3.15 - a) Durómetro Wolpert 432-SVD (FW).....	45
Figura 3.16 - Rugosímetro Mitutoyo SurfTest 402 (FW).	45
Figura 3.17 - Representação esquemática dos varrimentos para determinar rugosidade.....	45
Figura 3.18 - Máquina de ensaios mecânicos INSTRON 3369 e jig utilizado (FW)	46
Figura 3.20 - Microscópio Olympus SZH.	48
Figura 3.21 - Microscópio electrónico de varrimento – Philips FEG XL30.....	48
Figura 4.1 - Anéis ensaiados a 910°C durante 300 min.	52
Figura 4.2 - Aparecimento de fissuras à superfície de um segmento da Série MO-77%.....	61

Figura 4.3 - Segmento deformado devido à formação de fase líquida em excesso.....	62
Figura 5.1 - Exemplo de identificação do defeito crítico em segmento da série MO-Matriz.....	70
Figura 5.2 - Exemplo de identificação do defeito crítico em segmento da série HP-Matriz.	70
Figura 5.3 - Exemplo de identificação do defeito crítico em segmento da série MO-CMM.....	71
Figura 5.4 - Exemplo de identificação do defeito crítico em segmento da série HP-CMM.....	71
Figura 5.5 – Aglomerado de diamantes que originou a fractura de dois segmentos HP-CMM.....	72
Figura 5.6 - Microestrutura característica da Série MO-Matriz e respectiva análise qualitativa da composição.	73
Figura 5.7 - Microestrutura característica da Série HP-Matriz e respectiva análise qualitativa da composição.	74
Figura 5.8 - Microestrutura característica da Série MO-Matriz.	74
Figura 5.9 - Microestrutura característica da Série HP-Matriz.	74
Figura 5.10 - Superfícies de diamantes das Séries HP-CMM e MO-CMM.....	75

Lista de gráficos

Gráfico 2.1 - Variação do preço em \$/lb do cobalto 99,8% entre 1976-2013.....	9
Gráfico 2.2 - Efeito da variação da porosidade inicial no aquecimento micro-ondas de pós de Cu.....	31
Gráfico 4.1 - Efeito da pressão de compactação na densidade em verde da mistura seleccionada. ...	51
Gráfico 4.2 - Ciclo térmico de sinterização da Série HP-CT.....	53
Gráfico 4.3 - Ciclos térmicos típicos da Série MO.	54
Gráfico 4.4 - Zona de trabalho do forno eléctrico tubular horizontal – Termolab.....	56
Gráfico 4.5 - Ciclo térmico típico da Série FS.	57
Gráfico 4.6 - Curvas de densificação das Séries MO-57% e FS-57%.....	59
Gráfico 4.7 - Curvas de densificação das Séries MO-67% e FS-67%.....	59
Gráfico 4.8 - Curvas de densificação das Séries MO-77% e FS-77%.....	60
Gráfico 4.9 - Curvas de densificação das Séries MO-57%, MO-67% e MO-77%..	60
Gráfico 4.10 - Efeito do tempo de patamar na densificação de segmentos da Série MO-57%..	62
Gráfico 4.11 – Curvas de densificação das Séries FS-57%, FS-67% e FS-77%..	63
Gráfico 5.1 - Valores de densidade dos segmentos MO-Matriz.	67
Gráfico 5.2 - Valores de densidade dos segmentos MO-CMM.....	67
Gráfico 5.3 - Distribuição dos valores de HV1 de um segmento característico da Série MO-Matriz. ...	68
Gráfico 5.4 - Distribuição dos valores de HV1 de um segmento característico da Série HP-Matriz. ...	68

Lista de tabelas

Tabela 2.1 - Pós de cobalto comerciais e as suas características.	8
Tabela 2.2 - Composições químicas e tamanhos médios de partícula dos substitutos de Co.....	10
Tabela 2.3 - Exemplos de materiais reflectores, transparentes e absorvedores de micro-ondas.....	23
Tabela 2.4 - Dependência da temperatura das propriedades dieléctricas e da profundidade de penetração de alguns materiais.	23
Tabela 2.5 - Temperatura máxima atingida e tempo necessário para atingi-la no aquecimento de vários materiais (25 g), num forno micro-ondas Sharp (2,45 GHz; 1000 W).....	24
Tabela 2.6 - Características do aquecimento por micro-ondas e do aquecimento convencional.	25
Tabela 2.7 - Temperatura de Curie de alguns materiais.....	28
Tabela 2.8 - Efeito da resistividade à temperatura ambiente na profundidade de penetração em vários metais à frequência de 2,45 GHz.	28
Tabela 2.9 - Densidade em verde e final de compactados de Cu, em função da força de compactação.	32
Tabela 3.1 - Preparação da superfície dos segmentos da matriz em função dos requisitos do ensaio de caracterização.	39
Tabela 3.2 - Procedimento de desbaste da superfície dos segmentos sinterizados.....	40
Tabela 3.3 - Procedimento de polimento de superfície dos segmentos sinterizados.....	40
Tabela 3.4 - Condições do ataque químico aplicado aos sinterizados.	41
Tabela 3.5 - Estimativa do valor do parâmetro adimensional Y.....	49
Tabela 4.1 - Diâmetros característicos dos pós constituintes da matriz metálica..	50
Tabela 4.2 - Diâmetros característicos da mistura de pós da matriz metálica..	50
Tabela 4.3 - Valores da densidades em verde seleccionados para avaliar a sua influência na densificação dos segmentos e, respectivas, forças e pressões de compactação.....	51
Tabela 4.4 - Resultados das medições efectuadas aos anéis ensaiados e, respectiva, conversão de temperatura..	52
Tabela 4.5 - Valores de densidade da série HP-CT.	53
Tabela 4.6 - Valores de densidade relativa para os segmentos da Série MO-57%.	54
Tabela 4.7 - Valores de densidade relativa dos segmentos da Série MO-67%.	55
Tabela 4.8 - Valores de densidade relativa dos segmentos da Série MO-77%.	55
Tabela 4.9 - Valores de densidade relativa para diferentes ciclos térmicos da Série MO-57%.	55
Tabela 4.10 - Valores de densidade relativa dos segmentos da Série FS-57%.....	57
Tabela 4.11 - Valores de densidade relativa dos segmentos da Série FS-67%.....	58
Tabela 4.12 - Valores de densidade relativa dos segmentos da Série FS-77%.....	58
Tabela 4.13 - Condições óptimas de produção de segmentos por MO.....	64
Tabela 5.1 - Diâmetros característicos da mistura de pós da matriz, do CMM e dos diamantes.....	65
Tabela 5.2 - Informação relativa ao ciclo de produção da Série HP.....	66
Tabela 5.3 - Informação relativa ao ciclo de produção da Série MO.	66

Tabela 5.4 - Valores de densidade e porosidade das séries MO e HP.	67
Tabela 5.5 - Valores dos módulos de elasticidade..	68
Tabela 5.6 - Valores de dureza das Séries MO-Matriz e HP-Matriz.	68
Tabela 5.7 - Valores dos parâmetros de rugosidade dos segmentos das referidas séries.....	69
Tabela 5.8 – Valores da tensão de ruptura obtidos, após o ensaio à flexão em 3 pontos.	69
Tabela 5.9 – Valores dos parâmetros da estatística de Weibull para as referidas séries..	69
Tabela 5.10 - Origem e geometria do defeito crítico característico das referidas séries.....	72
Tabela 5.11 - Dimensões estimadas dos defeitos críticos das Séries MO-Matriz e HP-Matriz.....	72
Tabela 5.12 - Dimensões estimadas dos defeitos críticos das Séries MO-CMM e HP-CMM.	72
Tabela 5.13 - Valores estimados de tenacidade à fractura para cada série.....	73
Tabela 5.14 - Tamanho médio de grão das Séries MO-Matriz e HP-Matriz.	75
Tabela 5.15 - Informação relativa aos ciclos de produção das Séries HP e MO.....	75

Lista de abreviações

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

CMM – Compósito de matriz metálica

EDS – Espectroscopia por energia dispersiva de raios x

FEPA – Federação Europeia dos Fabricantes de Produtos Abrasivos

FS – Sinterização convencional sem pressão

FW - Frontwave – Engenharia e Consultadoria S.A.

HP – Prensagem a quente

ISO - *International Organization for Standardization*

LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia

MEV – Microscópio electrónico de varrimento

MO - Sinterização híbrida por micro-ondas

PM – Pulverometalurgia

1. Introdução

1.1. Motivação

A indústria das ferramentas diamantadas passou por um longo processo de evolução desde a invenção do diamante sintético na década de 1950 até aos dias de hoje [1] [2]. Durante este período, foram desenvolvidos diferentes tipos de ferramentas diamantadas, sempre com o objectivo de melhorar a produtividade nos processos de extracção e processamento de pedra natural, perfuração de tijolos, betão e betão reforçado, maquinaria de vidros e cerâmicos, exploração de gás e petróleo, entre outros [2].

As ferramentas diamantadas para corte de pedra ornamental são constituídas por componentes diamantados que podem ser, ou não, brasados ou soldados por laser a um suporte metálico (regra geral designado por alma). Estes componentes diamantados, entre os quais, os segmentos e as pérolas, são materiais compósitos constituídos por uma matriz metálica (CMM), contendo diamantes (tipicamente, 5-10 % em volume) [3].

Os componentes diamantados, comercialmente disponíveis no mercado, são produzidos por Pulverometalurgia (PM) [4]. A tecnologia da PM é definida como um conjunto de técnicas e processos para produção de pós de materiais metálicos, e do seu processamento em produtos metalúrgicos consolidados numa massa de pós coerente (metálicos e não metálicos), através da aplicação de elevadas pressões e, simultânea ou subseqüentemente, de calor, em geral abaixo dos pontos de fusão dos materiais metálicos de base principais, constituintes dos pós [5]. A operação de consolidação dos pós é referida como sinterização.

As pérolas diamantadas, devido à sua geometria complexa, são, geralmente, produzidas por sinterização convencional sem pressão (FS), ou seja, o componente sinteriza apenas por efeito da temperatura. Neste processo, as taxas de aquecimento (5 – 20°C/min) e de arrefecimento são geralmente baixas devido à inércia térmica dos fornos, o que se traduz em ciclos bastante longos (>4 horas) [6]. Por outro lado, os segmentos diamantados são normalmente produzidos por prensagem a quente (HP). A técnica de HP consiste na aplicação simultânea de calor e pressão de forma a obter produtos densos. Desta forma, é possível reduzir a temperatura de sinterização e atingem-se taxas de aquecimento mais elevadas comparativamente ao processo convencional, reduzindo-se assim o tempo de processamento e o crescimento de grão. Devido às limitações da resistência dos diamantes sintéticos a temperaturas elevadas e à necessidade de excelentes propriedades mecânicas por parte da matriz, o processo HP é o mais utilizado na produção de segmentos. [7] No entanto, questões relacionadas com o elevado consumo energético continuam a ser uma preocupação e levam os produtores de ferramentas diamantadas a procurar novas soluções mais económicas e com menor impacto ambiental.

Dentre as opções tecnológicas disponíveis, a potencial utilização da radiação electromagnética na gama de comprimentos de onda correspondente às designadas micro-ondas, aplicadas a processos de sinterização, tem vindo a merecer particular atenção.

As micro-ondas têm a capacidade de promover o aquecimento de materiais tendo por base as interações das moléculas com o campo electromagnético. A radiação penetra directamente no material que interage com o campo electromagnético e converte a energia electromagnética em energia térmica. O aquecimento por micro-ondas ocorre internamente e, ao contrário do aquecimento convencional, a taxa de aquecimento não é limitada à transferência de calor a partir de uma fonte externa de calor. O calor é gerado em todo o seu volume resultando num aquecimento volumétrico. Deste modo, o aquecimento micro-ondas é, regra geral, mais eficiente em termos de rapidez e de uniformidade do processo de aquecimento, que, por seu turno, depende das propriedades dos materiais expostos a esta radiação [6].

Com efeito, de acordo com a sua interacção com as micro-ondas, os materiais podem ser classificados como transparentes, opacos (ou reflectores) ou absorvedores. Ao contrário de materiais dieléctricos (por exemplo, a água) que absorvem as micro-ondas desde a temperatura ambiente, os metais são conhecidos por reflectirem as micro-ondas, podendo originar um arco eléctrico, devido à profundidade de penetração, d , das micro-ondas ser extremamente baixa neste tipo de materiais (da ordem dos micrómetros a $2,45\text{ GHz}$). Isto inviabiliza o processamento de metais por esta via. Contudo, este fenómeno só se observa no caso de metais maciços. Com efeito, pós metálicos finos com dimensões da ordem de d (ou inferior) podem acoplar com as micro-ondas e, conseqüentemente, gerar calor suficiente para promover sinterização de pós metálicos [8].

Relativamente à produção de ferramentas diamantadas por esta via, apenas foi encontrada uma referência na literatura disponível [9]. No entanto, existe literatura diversa sobre sinterização de pós de Fe, Ni, Co, Cu, Sn, Ti, Al e suas ligas, normalmente utilizados como ligantes na indústria das ferramentas diamantadas. Recentemente, resultados de estudos exploratórios realizados no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) [10], mostraram que é possível sinterizar CMM contendo diamantes a temperaturas da ordem dos 900°C , com ciclos de aquecimento rondando os 20 min , isto é, a temperaturas inferiores em 80°C às utilizadas em fornos convencionais.

Dado o seu potencial interesse económico e menores tempos de processamento relativamente ao processo convencional de FS, o processamento por micro-ondas tem ganho importância e aceitação a nível mundial como um novo método de aquecimento e sinterização de uma variedade de materiais, uma vez que oferece vantagens em termos de redução do consumo de energia e custos de produção associados às taxas de aquecimento elevadas ($\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$) passíveis de serem alcançadas, à redução dos tempos de processamento, à diminuição das temperaturas de sinterização, à melhoria das propriedades físicas e mecânicas e à redução de impactos ambientais. Contudo, subsistem questões que carecem de explicação, nomeadamente os designados “efeitos não térmicos das micro-ondas” e que podem estar na origem de fenómenos de aquecimento localizados (*hot spots*) e aquecimento “descontrolado” (*thermal runaway*).

1.2. Enquadramento

A recente quebra nos preços de mercado das ferramentas diamantadas e o aumento da competição por parte de países com mão-de-obra mais barata, assim como, requisitos de ordem técnica e ambiental, tornaram necessário apostar na inovação de processos. Em particular, tem sido feito um esforço de investigação de novos processos de fabrico mais económicos, competitivos e com menores impactos ambientais, no desenvolvimento de matrizes de elevado desempenho e na optimização da distribuição dos diamantes nos segmentos [11].

Neste contexto, a sinterização por micro-ondas apresenta-se como uma técnica com potencial económico e tecnológico na consolidação deste tipo de ferramentas. Assim, é de todo o interesse investigar a viabilidade da aplicação desta técnica à sinterização destas ferramentas, comparativamente aos processos tradicionais (HP e FS). Deste modo, este trabalho teve como objectivo responder a esta necessidade industrial e, por conseguinte, foi realizado em parceria com a DIAPOR - Diamantes de Portugal, S.A. [12], empresa sediada em Rio Meão, constituída em 1975, actualmente uma referência no mercado nacional das ferramentas diamantadas, tanto no sector das rochas ornamentais, como no sector da metalomecânica. Este trabalho teve, ainda, a colaboração da Frontwave – Engenharia e Consultadoria S.A. [13], empresa spin-off do Instituto Superior Técnico (IST-spin-off) que tem vindo a desenvolver metodologias e equipamentos de ensaio em prol do sector da pedra natural e materiais afins.

Pretendeu-se, assim, realizar um estudo sobre o potencial da referida técnica, em particular as características físicas, mecânicas e microestruturais dos componentes sinterizados em forno micro-ondas, tendo por base uma liga metálica seleccionada pela empresa para o efeito.

1.3. Objectivos

Este estudo visa dar um contributo científico e tecnológico para a eventual utilização das micro-ondas aplicadas à sinterização de ferramentas diamantadas. Neste sentido, este trabalho pretende, por um lado, estudar o efeito da radiação micro-ondas na densificação de componentes, com e sem diamante, e, por outro, averiguar a viabilidade do processo de sinterização híbrido por micro-ondas, como alternativa, ao processo convencional de prensagem a quente comumente utilizado na produção deste tipo de ferramentas.

Para o efeito, estudou-se a influência dos principais parâmetros do processo de fabrico, designadamente, a densidade em verde, a temperatura e o tempo de patamar, no comportamento à sinterização de ligas metálicas utilizando micro-ondas com uma frequência de 2,45 GHz, por forma a validar o efeito da radiação micro-ondas na densificação das mesmas.

Seguidamente, optimizou-se o ciclo térmico de sinterização por micro-ondas da liga metálica em estudo e verificou-se a respectiva reprodutibilidade, no intuito de obter segmentos com e sem diamante para fins comparativos. Tendo em conta que foram encontrados muito poucos dados na literatura disponível, é importante comparar os segmentos produzidos pelos processos de MO e de HP em termos de propriedades físicas e mecânicas.

Deste modo, espera-se que este estudo contribua, pela primeira vez em Portugal, para validar a utilização da tecnologia de micro-ondas aplicada à produção de ferramentas diamantadas e que seja um ponto de partida para futuros desenvolvimentos, tais como, o desenvolvimento de novas ligas metálicas e subjacente optimização do referido processo de fabrico.

1.4. Estrutura

Em síntese, a presente dissertação está dividida em 7 Capítulos. No Capítulo 1, é efectuada uma introdução ao tema, em que são apresentados a motivação, o enquadramento e os objectivos do presente estudo.

No Capítulo 2, é feita uma revisão do estado-da-arte relativo ao fabrico de ferramentas diamantadas com especial ênfase no processamento destes de materiais pela tecnologia de micro-ondas, tendo como foco principal o processamento por MO de metais e CMM.

As técnicas experimentais utilizadas na produção e caracterização dos segmentos pelas diferentes vias e respectivas condições de ensaio são descritas no Capítulo 3.

No Capítulo 4, é apresentado o estudo de validação do efeito da radiação micro-ondas na densificação da liga metálica, em particular o efeito da temperatura, do tempo e da densidade em verde no processo MO, de forma a otimizar o respectivo ciclo térmico.

A produção e caracterização física, mecânica e microestrutural dos segmentos da matriz metálica e do CMM sinterizados por MO e por HP é discutida no Capítulo 5.

No Capítulo 6, são apresentadas as conclusões deste estudo. As recomendações para trabalho futuro e possíveis desenvolvimentos são abordados no Capítulo 7.

2. Estado da arte

Neste capítulo, são descritos os princípios científicos e técnicos subjacentes à produção de ferramentas diamantadas, nomeadamente de segmentos de matriz metálica contendo diamantes para corte circular de pedra ornamental. Para tal, são revistos alguns fundamentos relativos a este tipo de ferramentas, tais como, o *design*, a composição e a produção por PM. A teoria e processamento de materiais pela tecnologia de micro-ondas é discutida, tendo como foco principal o processamento por MO de metais e CMM.

2.1. Ferramentas diamantadas

Neste sub-capítulo, é apresentado o papel da PM na produção de ferramentas diamantadas. Numa primeira parte, é feita uma revisão da evolução das ferramentas diamantadas produzidas pela via pulverometalúrgica e são abordados alguns conceitos relativos ao *design* e composição das mesmas. Em seguida, são discutidas as diferentes vias de produção dos segmentos diamantados. Por último, é feita uma abordagem das suas aplicações e apresentadas as últimas tendências e desenvolvimentos nesta área de estudo.

2.1.1. Contexto histórico

Apesar dos primeiros registos de utilização de diamantes como ferramenta de gravação datarem de 350 A.C., a aplicação moderna de ferramentas diamantadas tem cerca de 150 anos [1]. Em 1862, foi concedida uma patente ao engenheiro suíço Leschot sobre a concepção de um sistema de brocas diamantadas [1]. O primeiro disco diamantado para corte de pedra foi desenvolvido por F. Fromholt, em 1885. Os primeiros discos continham conjuntos de diamantes carbonados¹ na sua periferia e foram utilizados no corte de mármore, utilizado na construção de edifícios, em Paris, no início do século XX [14].

A ideia de adicionar diamantes a pós metálicos remonta ao ano de 1883, quando Gay descreveu a produção de componentes abrasivos por incorporação de abrasivos tradicionais, tais como quartzo, em matriz metálica [15]. Gay mencionou a utilização de pós de Fe, Cu e aço e de técnicas metalúrgicas como a HP ou infiltração, para produzir a matriz metálica [15]. Décadas mais tarde, o desenvolvimento das técnicas pulverometalúrgicas permitiu a produção das primeiras ferramentas de corte diamantadas. Por volta de 1940, estas ferramentas foram finalmente introduzidas na indústria [1].

Até à década de 50, o desenvolvimento das ferramentas diamantadas foi relativamente lento. Nesse período, apenas se encontravam disponíveis diamantes naturais apesar das várias tentativas de produção de diamantes sintéticos. Em 1953, um grupo de investigadores da ASEA obteve os primeiros resultados promissores e reproduzíveis conducentes à produção de diamantes sintéticos [16]. O seu desenvolvimento e comercialização permitiu uma grande mudança na indústria das ferramentas diamantadas [16] [17]. Actualmente, os diamantes sintéticos representam 95% dos diamantes consumidos industrialmente.

¹ Diamante policristalino opaco e de cor escura, proveniente do Brasil e da República Centro-Africana [14].

Nas últimas 5 décadas, a utilização de ferramentas diamantadas tem aumentado significativamente em aplicações como, o corte e maquinagem de pedra natural, de betão e de tijolos, a reparação de estradas e a exploração de petróleo e de gás. Desde o início do novo milénio, este crescimento tem sido ainda mais acentuado. Dados publicados pelo Departamento do Interior dos Estados Unidos da América indicam que, nos últimos anos, a procura por diamantes abrasivos atingiu um volume impressionante de produção anual de cerca de 4,5 mil milhões de quilates, muito superior aos 613 milhões produzidos no início da década de 2000 e aos 329 milhões de quilates em 1990 [18] [19] [20].

Actualmente, o decréscimo do preço do diamante industrial tornou-o num produto capaz de competir, em termos de preço/desempenho, com os abrasivos convencionais, tais como, o carboneto de silício (SiC) e a alumina (Al_2O_3) [21].

2.1.2. Classificação das ferramentas diamantadas

O termo *ferramentas diamantadas* tem um significado amplo. As classificações existentes são baseadas em vários critérios, tais como, a quantidade de diamantes e a sua origem, o aspecto exterior e estrutura interna da ferramenta, a sua aplicação, o ramo de produção, entre outros. Neste caso, a classificação das diferentes categorias é feita de acordo com os respectivos métodos de produção (Figura 2.1).

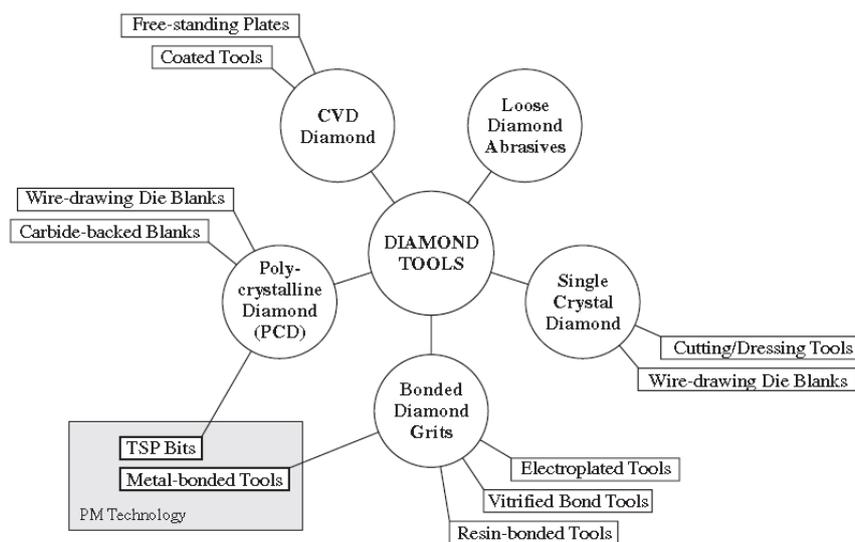


Figura 2.1 - Classificação das ferramentas diamantadas relativamente à tecnologia de produção. Adaptado de [2].

Em termos de volume de produção, as ferramentas de matriz metálica (*metal-bonded tools*) representam 2/3 do mercado do tipo de ferramentas diamantadas, *bonded-grit tools* [2]. Neste caso, o termo *metal-bond* refere-se a CMM contendo diamantes, produzidos por diferentes técnicas metalúrgicas. O presente estudo incide neste sub-grupo das ferramentas diamantadas.

2.1.3. Design e composição da ferramenta

O *design* da ferramenta e a composição da camada responsável pelo corte têm um papel fundamental na maquinagem de materiais, em que as principais exigências são o tempo de vida da ferramenta, o desempenho ao corte, a precisão e o acabamento superficial.

Para cada aplicação específica, a composição química, o tamanho de partícula, a forma e as características de compactação da matriz e o tamanho, a forma, a resistência e a estabilidade térmica do diamante devem ser criteriosamente escolhidos para que a ferramenta tenha a durabilidade e o desempenho esperados.

2.1.3.1. Design da ferramenta

O correcto *design* da ferramenta é de extrema importância, especialmente no caso dos discos segmentados para corte circular. Deste modo, a escolha apropriada da melhor combinação entre a geometria da *slot* e a disposição dos segmentos resulta numa ferramenta otimizada em termos de qualidade de corte, desgaste abrasivo, fadiga, fluxo do agente refrigerante para zona de corte e desgaste dos segmentos. A experiência industrial resultou na adopção de várias configurações de discos segmentados. As configurações típicas são descritas por Konstanty [3] e podem ser observados na Figura 2.2.

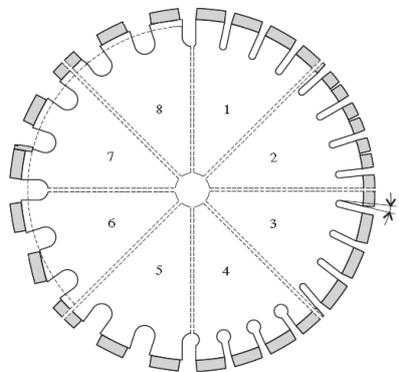


Figura 2.2 - Configurações periféricas típicas de discos segmentados diamantados. Adaptado de [3].

Em relação aos segmentos, estes podem ter várias formas. Na Figura 2.3, é feita uma classificação básica do tipo de segmentos para um disco de corte de pedra natural.



Figura 2.3 - Tipos básicos de segmentos para disco de corte. Adaptado de [3].

Enquanto os segmentos com forma simples e uniforme (i.e. direito) têm o menor custo em termos de produção, o tipo cônico permite reduzir a fricção lateral entre o segmento e a pedra e, conseqüentemente, reduzir a potência consumida. A incorporação de segmentos com pé neutro resulta da necessidade de fixar o segmento ao suporte de aço. O facto de não conter diamantes permite que a zona a soldar tenha as características de fusão adequadas ao processo de soldadura por laser. O tipo *sandwich* é um segmento de três camadas. As exteriores diferem da interior em termos de susceptibilidade ao desgaste. No caso dos segmentos multi-camada, são constituídos por camadas contendo com diamante intercaladas por camadas finas sem diamantes [3].

2.1.3.2. Seleção da matriz metálica

As duas funções principais de uma matriz metálica são a de suporte dos diamantes e de desgaste a uma taxa compatível com a perda (*breakout*) dos diamantes. A resistência ao desgaste da matriz tem de corresponder à abrasividade do material que se pretende a trabalhar, de modo a que, por um lado, não dificulte o aparecimento à superfície dos diamantes e, por outro, que não permita a perda prematura dos mesmos [2].

Uma matriz suave desgasta-se mais rapidamente que o diamante, o que resulta no arrancamento (*pullout*) do diamante sem que se usufrua totalmente da sua capacidade de corte. Por outro lado, uma matriz extremamente resistente desgasta-se mais lentamente que o arrancamento do diamante, originando o polimento da superfície do segmento, perdendo-se o poder de corte deste. Este fenómeno é conhecido por *glazing* [3].

As propriedades dos diamantes no produto final dependem também da temperatura de processamento da matriz. Os diamantes sintéticos começam a perder a sua resistência a partir dos 800°C. Acima dos 1000°C, acentua-se o declínio das suas propriedades. Como tal, é necessário ter em consideração a estabilidade térmica das partículas de diamante quando a matriz requer temperaturas de sinterização rondando os 1100°C. Adicionalmente, a grafitação da superfície ocorre tanto para os diamantes sintéticos como naturais [22].

As matrizes mais comuns são compostas por: cobalto (Co), ferro (Fe), níquel (Ni), cobre (Cu), estanho (Sn), tungsténio (W) e carboneto de tungsténio (WC).

- **Cobalto**

Historicamente, o Co é o material mais utilizado como matriz metálica na produção de ferramentas diamantadas, devido às suas excelentes propriedades de retenção de diamantes e à sua adequada resistência ao desgaste abrasivo. As suas propriedades podem ser modificadas, formando ligas (com Cu, Sn, Ni, Fe, etc.), ou compósitos (com WC, W₂C, W) [23]. Ao contrário de outros metais, o Co está disponível numa gama variada de graus que diferem no seu comportamento no processo de sinterização. Os pós de cobalto disponíveis comercialmente constam na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Pós de cobalto comerciais. Adaptado de [3]

Designação	Tamanho de Partícula Fisher (μm)	Produtor	Designação	Tamanho de Partícula Fisher (μm)	Produtor
CoUF	~ 0,9	Eurotungstene	CoC	~ 1,6	Eurotungstene
CoF	~ 1,25		CoD	~ 1,8	
CoFS	~ 1,4		CoH	~ 3,5	
SMS	~ 0,9	Umicore	Submicron	~ 0,8	OMG
Extrafine	~ 1,4		Extrafine	~ 1,5	
Ultrafine	~ 0,9		Ultrafine	0,85–1,1	Sandvik
400 mesh	~ 4,5		Extrafine	1,15-1,5	

Evidências experimentais mostram que a microestrutura, a composição de fases, a dureza, a resistência mecânica, a ductilidade e a resistência ao desgaste do Co prensado a quente, variam bastante consoante as propriedades do pó e os parâmetros do ciclo de processamento utilizado [23] [24] [25]. O tamanho de partícula afecta a temperatura de densificação que, por sua vez, determina o grau de degradação do diamante e, acima dos 1000°C, causa o consumo excessivo de consumíveis (por exemplo, grafite). Sob pressão moderada de 30 – 35 MPa, a maioria dos pós de Co comerciais listados na Tabela 2.1, necessitam de ser mantidos durante 2 – 3 min a uma temperatura compreendida entre 700°C – 900°C de forma a atingir uma densificação praticamente livre de poros. Regra geral, quanto mais grosso for o grão, mais difícil é eliminar a porosidade residual. Os graus com tamanho médio de partícula maior, retêm 4 – 5% de poros, mesmo após o processamento por HP a temperaturas da ordem de 1000°C, o que conduz a uma degradação das propriedades mecânicas do material [3].

- **Substitutos do Cobalto**

Em 1990, o colapso de um fornecedor estratégico de Co fez disparar o seu preço acima dos 30US\$/lb, o que originou uma grande preocupação sobre a estabilidade do seu preço [26]. As incertezas quanto aos fornecedores africanos, promoveram a procura por opções mais fiáveis e baratas. Deste modo, iniciou-se uma investigação, orientada para o mercado, com o objectivo de encontrar substitutos ao Co de forma a fazer face à procura e flutuações de preço (cf. Gráfico 2.1).

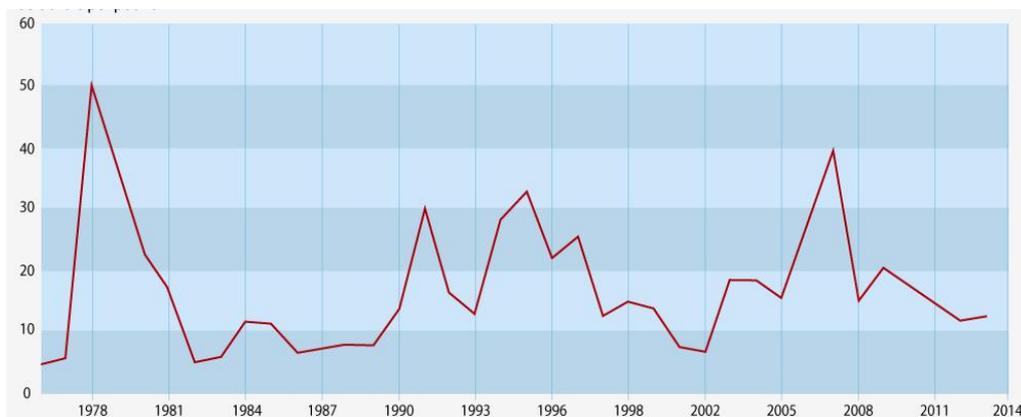


Gráfico 2.1 - Variação do preço em \$/lb do cobalto 99,8% entre 1976-2013. Fonte: SFP Metals.

Além da questão económica, a toxicidade do Co é outra das razões que leva a indústria a limitar a sua presença na composição dos segmentos diamantados. Recentemente, realizou-se um estudo em que se compararam ferramentas diamantadas compostas por Co e por Nb [27]. Apesar das propriedades mecânicas da ferramenta contendo Nb terem sido inferiores, os resultados do desenhamento ao corte foram semelhantes, pelo que a substituição de Nb por Co poderá ser uma das soluções futuras.

As composições químicas e tamanhos de partícula típicos dos substitutos de Co estão compilados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Composições químicas e tamanhos médios de partícula típicos dos substitutos de Co comercializados. Adaptado de [3].

Designação	Composição Química ¹ (%em peso)				Tamanho de Partícula Fisher (μm)	Produtor
	Fe	Cu	Co	Outros		
Cobalite 601	70	20	10		~ 4,9	Umicore
Cobalite HDR	66	7	27		6-7	
Cobalite CNF	68,4	26	-	Sn-3, W-2, Y ₂ O ₃ -0,6	~ 2	
Next 100	26	50	24	-	0,8 - 1,5	Euro tungstene
Next 200	15	62	23	-	0,8 - 1,5	
Next 300	72	3	25	-	~ 4	
Next 900	80	20	-	-	~ 3	

¹ – Não se teve em consideração os valores de oxigénio.

- **Outros constituintes da matriz**

A adição de outros pós à matriz de Co, ou dos seus substitutos, tem como principal objectivo promover a densificação e/ou modificar as características de desgaste da matriz e de retenção dos diamantes. O Fe, Cu, Sn, ligas de bronze, W, WC e ligas de Ni são exemplos dos materiais mais usados.

O Fe pode tornar-se perigosamente reactivo com os diamantes, a temperaturas de processamento bastante elevadas devido à solubilidade considerável do carbono na austenite [22]. Não obstante, adições moderadas de Fe ao Co (10% em peso) e à gama Next (15% em peso) melhoram a ductilidade da matriz e, no segundo caso, também aumentam o valor da tensão de cedência [23] [28].

Adições de pós pré-ligados à base de bronze, Cu ou Sn, usados separadamente ou combinados, promove e assiste na densificação da matriz e reduz a resistência ao desgaste, tornando a ferramenta mais adequada para processamento de materiais menos abrasivos [23]. O Sn, os bronzes pré-misturados e, nalguns casos, os bronzes pré-ligados podem fundir à temperatura de sinterização. A quantidade de líquido que se forma deve ser limitada para que os componentes mantenham a sua forma e que a quantidade de material que fica no molde (*flash*) após HP seja mínima. Deste modo, deve haver um controlo adequado da taxa de aquecimento, do tempo, da temperatura e da pressão necessárias para os resultados serem reprodutíveis.

O W tem uma grande afinidade para formar ligação atómica com o carbono. Como resultado, forma-se um filme fino de WC na interface entre o W e o diamante. Dado que o WC não se decompõe durante o arrefecimento, não danifica o diamante [3]. Estas excelentes características contribuem para o ancoramento dos diamantes na matriz e para o aumento da resistência ao desgaste.

O WC é utilizado para melhorar a resistência à abrasão da matriz. O pó de WC está disponível comercialmente na gama de tamanhos entre 1,2 e 420 μm [29]. Outra hipótese para melhorar a resistência à abrasão da matriz é através da adição de pós pré-ligados à base de Ni. Embora menos efectiva, esta alternativa tem importantes vantagens económicas e tecnológicas. É mais barato, a densidade específica é menor, o que o torna mais macio a temperaturas elevadas, não prejudicando a compressibilidade a quente [3].

Existem outros pós que são usados como aditivos à matriz, entre os quais, níquel carbonilo, bronzes Ni-Mn, bronzes Sn-Ti, Zn, Pb, Mo, B, Al e Cr [3].

2.1.3.3. Seleção dos diamantes

Para corresponder a todos os requisitos de uma ferramenta para uma determinada aplicação, é necessário ter em consideração um determinado número de parâmetros relacionados com os diamantes. Deste modo, os parâmetros de maior relevo são:

- Tipo de diamante;
- Tamanho de partícula;
- Concentração de diamantes no segmento;
- Revestimento dos diamantes.

2.1.4. Produção de ferramentas diamantadas

O processo de fabrico típico é composto por duas etapas. Inicialmente, os componentes das ferramentas são produzidos por PM, conforme pode ser observado na Figura 2.4. Em seguida, os componentes são ligados a um suporte de aço adequado (por exemplo, alma), que pode requerer processamento adicional.

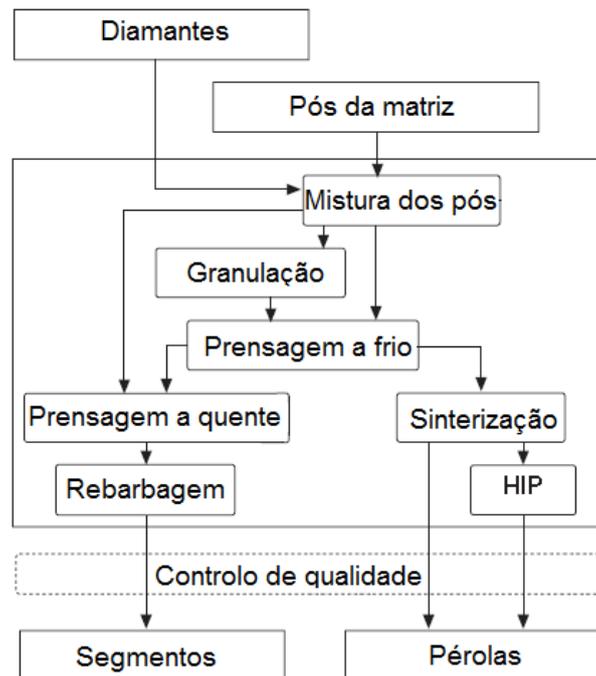


Figura 2.4 - Processo de produção de ferramentas diamantadas por PM. Adaptado de [2].

Como referido anteriormente, os componentes diamantados são produzidos por PM. A tecnologia da PM pode ser definida como um conjunto de técnicas e processos para produção de pós de materiais metálicos, e do seu processamento em produtos metalúrgicos consolidados numa massa de pós coerente (metálicos e não metálicos), através da aplicação de elevadas pressões e, simultânea ou subsequentemente, de calor, em geral abaixo dos pontos de fusão dos materiais metálicos de base principais, constituintes dos pós [5].

A operação de consolidação dos pós é normalmente realizada por prensagem, seguida por um aquecimento para consolidação executado, tipicamente, num forno de atmosfera controlada, sendo esta última operação referida como sinterização.

A sinterização pode ser definida como um processo de tratamento térmico para a ligação coerente de partículas numa estrutura predominantemente sólida por transporte de massa e difusão, acontecimentos que ocorrem frequentemente a uma escala atômica. O princípio fundamental da PM postula que a sinterização envolve um processo de difusão no estado sólido, o qual permite que as partículas se aglutinem, sem se atingir o estado de fusão completo. As partículas dos pós desenvolvem ligações metalúrgicas, e a estrutura dos pós densifica-se sob a acção do calor, o que conduz a uma melhor resistência mecânica e a uma baixa energia do sistema [5].

A força motriz para a ocorrência de qualquer tipo de sinterização é a diminuição da energia livre de superfície do compactado. Esta diminuição ocorre por meio do desaparecimento da interface material/poro, que é substituída pela interface material/material, à medida que a porosidade desaparece. Os dois principais mecanismos de sinterização são: a sinterização em estado sólido e a sinterização em presença de fase líquida. Ambos os mecanismos permitem densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que no primeiro tipo é possível obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto a eliminação total da porosidade é mais facilmente obtida através da sinterização em presença de fase líquida [30].

- **Sinterização em estado sólido**

Na sinterização em estado sólido, o material é transportado sem que haja qualquer presença de fase líquida na estrutura. A coesão entre partículas sinterizadas, a uma escala microscópica, faz-se pelo transporte de massa entre as partículas, o qual gera o crescimento dos colos nos pontos de contacto, e a diminuição da porosidade. Existem diversas formas de transporte de massa: transporte na fase vapor (evaporação e condensação), difusão no volume, difusão na superfície e escoamento macroscópico do material [5]. Os principais mecanismos de transporte de massa podem ser observados na Figura 2.5.

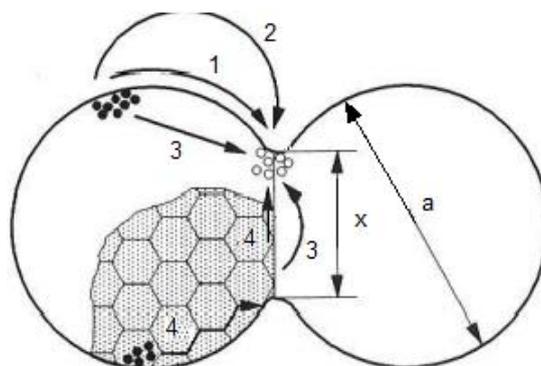


Figura 2.5 - Principais mecanismos de transporte na sinterização. 1) difusão na superfície, 2) transporte na fase vapor, 3) difusão no volume e 4) escoamento macroscópico do material. x) diâmetro do colo e a) diâmetro da partícula. Adaptado de [31].

A cinética de sinterização e o esquema correspondente à evolução da microestrutura pode ser observada na Figura 2.6.

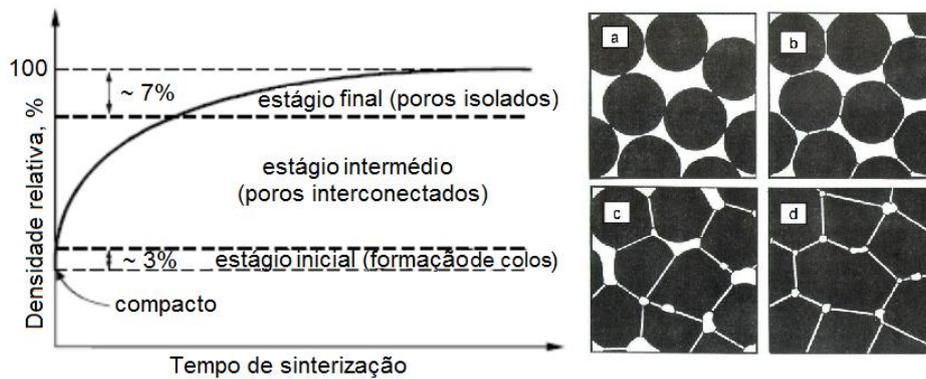


Figura 2.6 - Curva de densificação em estado sólido de um compactado e os respectivos três estágios de sinterização. a) compactado verde, b) estágio inicial, c) estágio intermédio e d) estágio final. Adaptado de [32].

A principal vantagem da sinterização em estado sólido em relação à sinterização em presença de fase líquida é a maior resistência mecânica dos sinterizados obtidos.

- **Sinterização em presença de fase líquida**

Acontece devido à formação de fase líquida na estrutura. Esta fase líquida pode ser originado pela fusão de um dos componentes ou pode ser o resultado de uma reacção entre, pelo menos, dois dos componentes presentes.

A presença de uma fase líquida capaz de dissolver algumas partículas sólidas conduz a um processo de transporte que permite eliminar poros abertos. Se a viscosidade da fase líquida for adequada e o líquido molhar a fase sólida, isso permitirá um rearranjo das partículas, contribuindo para a densificação. Outros mecanismos envolvidos são a dissolução-reprecipitação e a formação de um esqueleto sólido e a coalescência de grãos. Exemplos de sistemas metálicos em que ocorre a sinterização com fase líquida são: Cu-Fe, onde o Cu molha partículas de Fe; e do WC-Co, onde o Co fundido molha as partículas de WC [31]. A cinética de sinterização e o esquema correspondente de evolução da microestrutura pode ser observada na Figura 2.7.

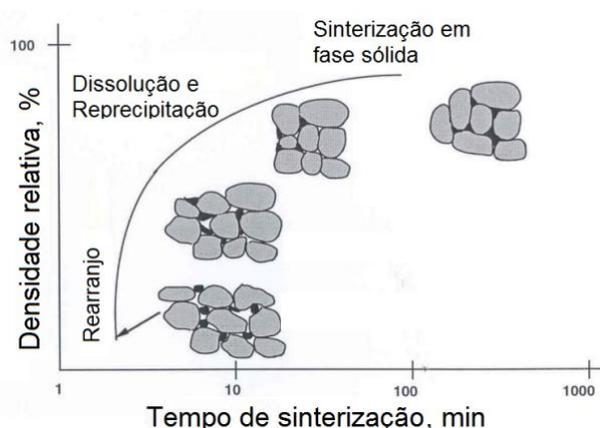


Figura 2.7 - Curva de densificação em presença de fase líquida de um compactado. Adaptado de [32].

A principal vantagem da sinterização em presença de fase líquida é a menor temperatura de sinterização comparativamente ao processo de sinterização em estado sólido, bem como a diminuição do tempo de sinterização.

2.1.4.1. Etapas de produção dos componentes

- **Mistura dos pós**

Esta operação é geralmente realizada numa misturadora tipo *Turbula*. Os pós e os diamantes são introduzidos num recipiente que é colocado no equipamento. Em seguida, o recipiente é sujeito a movimentos de torção e rotação durante um determinado período de tempo. Podem ser adicionados agentes ligantes e lubrificantes orgânicos, como monoetileno glicol ou parafina, em quantidades até 2 % em peso, de forma a prevenir a segregação, minimizar o desgaste da matriz na etapa de prensagem a frio e reduzir a formação de óxidos na etapa de HP [4].

- **Granulação**

Esta etapa opcional permite melhorar a fluidez e as características de compactação da mistura de pós da matriz. Por meio de ligantes orgânicos e outros solventes, promove-se a agregação dos pós conferindo, assim, a resistência mecânica pretendida aos grânulos. É importante que os ligantes tenham propriedades térmicas adequadas, que permitam a sua remoção completa na etapa de consolidação a quente. Caso contrário, os componentes resultantes podem conter elevada porosidade residual, que pode degradar a sua qualidade e criar problemas na etapa de brasagem.

- **Prensagem a frio**

A prensagem a frio é sempre realizada como operação de pré-sinterização por FS e antes da operação de HP, no caso dos segmentos por camadas (cf. Figura 2.3). Opcionalmente, esta etapa pode ser utilizada na produção de componentes uniformes pela referida via com o objectivo de aumentar a cadência de produção.

A operação de compactação é crítica no processamento pela via convencional, pois a geometria final do componente e as suas propriedades mecânicas são determinadas, essencialmente, pela uniformidade da densidade no interior do compactado verde. Deste modo, gradientes de densidade no interior do compactado verde podem originar tensões e distorções no componente final. Assim, a escolha do tipo de prensa é fundamental. Na Figura 2.8, pode-se visualizar variações de densidade no interior dos compactados, de geometria simples, devidas à compressão uniaxial das partículas de pós, realizadas por um ou dois punções (designadas por prensas de duplo efeito), em deslocamento segundo o eixo vertical. Verifica-se que, as prensas de duplo efeito promovem uma densidade mais uniforme na estrutura dos pós compactados [5].

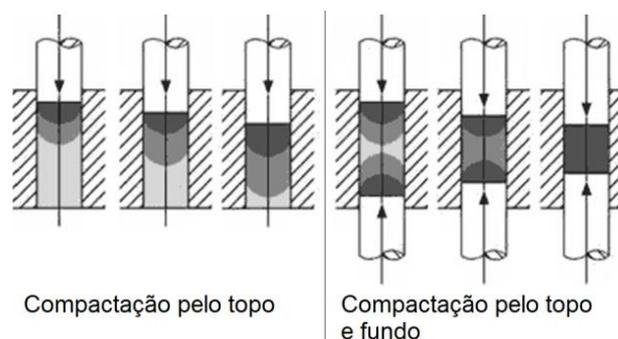


Figura 2.8 - Distribuição esquemática da densidade no interior de compactados cilíndricos.

Tipicamente, a prensagem a frio dos componentes diamantados é realizada em matrizes de aço, a pressões baixas ou moderadas (até 200 MPa) através do princípio de prensagem de duplo efeito [4]. No final desta etapa, obtém-se o compactado em verde.

- **Prensagem a quente**

A técnica de HP consiste na aplicação simultânea de calor e pressão de forma a obter produtos densos. Comparativamente à via convencional (prensagem a frio + sinterização), os compactados são mantidos a uma temperatura substancialmente mais baixa, durante 2-3 minutos, de forma a obter-se uma maior densidade final. Devido às limitações da resistência dos diamantes sintéticos a temperaturas elevadas e à necessidade de excelentes propriedades mecânicas por parte da matriz, o processo HP é o mais utilizado na produção de segmentos. Atingem-se taxas de aquecimento mais elevadas comparativamente ao processo de FS, reduzindo-se assim o tempo de processamento e o crescimento de grão [7]. No final desta etapa, obtém-se o segmento sinterizado.

Conforme esquematizado na Figura 2.9, o processo HP é realizado com recurso a um molde de grafite, fazendo-se passar corrente eléctrica através do mesmo. Este método oferece elevada eficiência na produção de segmentos, a altas temperaturas, protegendo da oxidação, quer o pó metálico, quer os diamantes, devido à formação de monóxido e dióxido de carbono por reacção do oxigénio (O_2) presente na atmosfera com o carbono (C) do molde. As prensas a quente mais modernas, já estão equipadas com câmaras onde os moldes são aquecidos em atmosfera controlada, permitindo um aumento no tempo de serviço do molde [4].

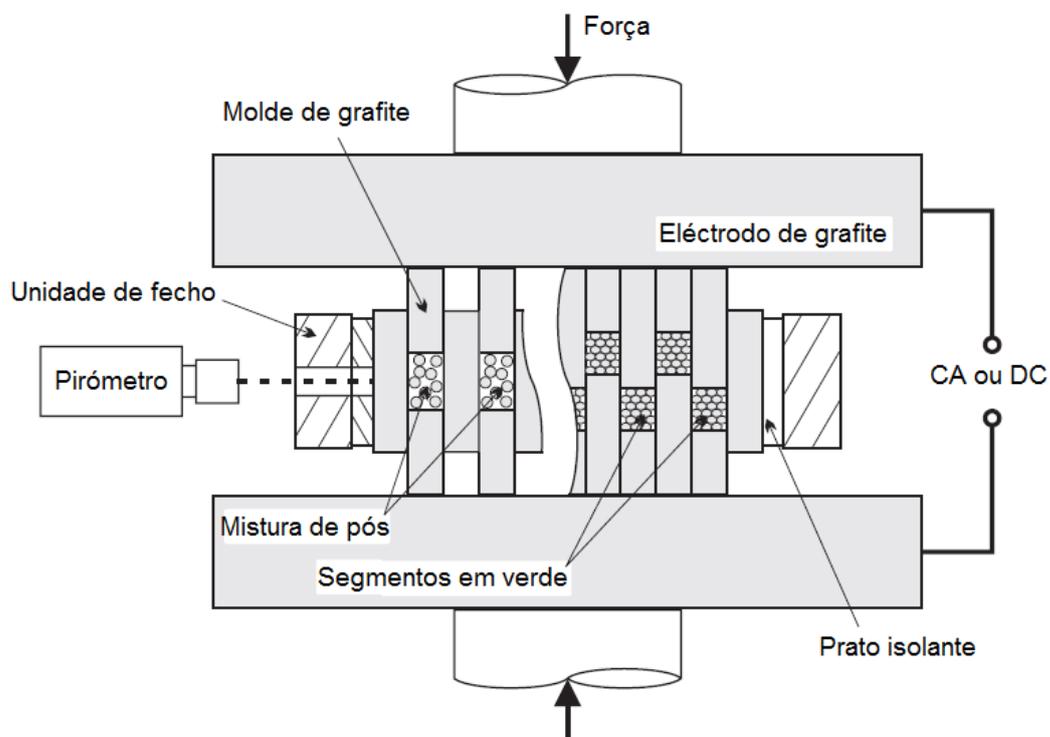


Figura 2.9 - Representação esquemática do processo hot pressing. Adaptado de [4].

- **Sinterização convencional sem pressão**

O processo FS é utilizado na produção de inúmeros componentes estruturais e de ferramentas por PM. No entanto, a sua aplicação na produção de segmentos é limitada devido às restrições associadas à composição, resistência mecânica e precisão dimensional do produto final.

Esta operação é realizada num forno eléctrico resistivo, sob atmosfera controlada. A introdução de uma atmosfera redutora de hidrogénio é importante, pois, permite proteger os diamantes durante o longo período de processamento a altas temperaturas. No entanto, este procedimento torna a matriz mais macia, possibilita a recristalização e, conseqüentemente, o crescimento de grão. Adicionalmente, há que garantir que a densidade em verde do segmento seja uniforme por forma a garantir o controlo dimensional e eventuais distorções dos mesmos. Neste processo, o componente sinteriza apenas por efeito da temperatura. As taxas de aquecimento (5°C – 20°C) e de arrefecimento são geralmente baixas devido à inércia térmica dos fornos [6].

- **Prensagem isostática a quente (HIP)**

A técnica HIP consiste na aplicação de pressão isostática, produzida por um gás inerte quente, a uma mistura de pós pré-consolidada, com o objectivo de se obter a densificação total do material. Os compactados são pré-sinterizados num forno convencional até atingirem uma densidade tal que apenas exista porosidade fechada. Em alternativa, os pré-consolidados podem ser encapsulados. Os componentes semi-acabados são, então, introduzidos num vaso de pressão, que é evacuado e purgado várias vezes com um gás pressurizado, tipicamente Árgon (Ar), antes do início do ciclo [33]. Assim, pretende-se minimizar fenómenos de oxidação (no caso do tratamento de componentes não encapsulados).

As prensas são capazes de aplicar pressões até 200 MPa [4]. Nos últimos anos, esta técnica tem vindo a ser gradualmente utilizada para a produção em massa de pérolas diamantadas [34].

- **Rebarbagem**

Após a consolidação, é necessário efectuar a limpeza e remoção de rebarbas dos componentes. Esta etapa é realizada através do contacto da superfície dos sinterizados com partículas de Al_2O_3 ou SiC incorporadas em discos ou lixas.

2.1.4.2. Operações de acabamento

Geralmente, os sinterizados não podem ser aplicados directamente como ferramenta, necessitando de operações de acabamento. Deste modo, para se obter a ferramenta final é necessário efectuar processos de ligação, como a brasagem ou soldadura por laser, de forma a anexar os segmentos a um suporte em aço. A brasagem é usada na produção de ferramentas para processamento de pedra natural pela via húmida. A soldadura por laser é utilizada na produção de discos circulares para corte a seco [2]. Outras operações de preparação superficial, alinhamento, redução de tensões ou de montagem podem ser necessárias [4].

2.1.5. Aplicações de ferramentas diamantadas produzidas por pulverometalurgia

As técnicas de produção de ferramentas diamantadas e as suas áreas de aplicação passaram por um longo processo de evolução desde a invenção do diamante sintético na década de 1950 até aos dias de hoje. Durante este período, diferentes tipos de ferramentas diamantadas de matriz metálica foram desenvolvidas, sempre com o objectivo de melhorar a produtividade nos processos de extracção, segmentação e processamento final de pedra natural, perfuração de tijolos, betão e betão reforçado, demolição controlada de edifícios, reparação de estradas, maquinagem de vidros e cerâmicos, exploração de gás e petróleo, entre outras. As aplicações podem ser divididas em 3 grupos:

- Ferramentas para corte: corte por disco [Figura 2.10 a)], corte por fio, etc.;
- Ferramentas para perfuração [Figura 2.10b)];
- Ferramentas para desbaste e polimento [Figura 2.10 c)].



Figura 2.10 - Exemplos de aplicações de ferramentas diamantadas.

2.1.6. Tendências futuras

A recente quebra nos preços de mercado das ferramentas diamantadas e o aumento da competição por parte de países com mão-de-obra mais barata, tornou necessário apostar na inovação. Em termos práticos, tem sido feito um enorme esforço na investigação de processos de fabrico mais económicos e competitivos, no desenvolvimento de matrizes de elevado desempenho e na optimização da distribuição dos diamantes nos segmentos.

Apesar do Co e os seus substitutos serem ainda usados nas ferramentas mais comuns, a tendência é utilizar pós pré-ligados e mecanicamente ligados à base Fe. Os aços de médio carbono, pelo facto de conterem uma fase de austenite metastável, que sob condições de tensão-deformação se pode transformar em martensite, apresentam-se como potenciais candidatos a esta substituição [11].

Uma distribuição mais uniforme dos diamantes nos componentes permite uma maior durabilidade e eficiência da ferramenta diamantada. Os novos métodos de distribuição de diamantes com maior aceitação por parte da indústria são as tecnologias de introdução de diamantes através de sistemas automatizados [2].

Em relação ao processo de fabrico dos segmentos, têm sido desenvolvidas novas técnicas de produção com o objectivo de reduzir custos de produção e melhorar o desempenho das ferramentas. A sinterização por MO apresenta-se como uma técnica com potencial económico e tecnológico na consolidação deste tipo de ferramentas.

2.2. Sinterização por micro-ondas

Neste sub-capítulo, é feita uma breve introdução sobre a evolução da tecnologia de micro-ondas. São apresentados os fundamentos teóricos e discutida a interação das micro-ondas com o material. É, ainda, abordado o aquecimento e processamento por micro-ondas de materiais, centrado na sinterização de materiais metálicos e CMM.

2.2.1. Contexto histórico

A tecnologia de micro-ondas teve um rápido desenvolvimento durante a Segunda Guerra Mundial devido à necessidade de detectar a presença de aviões e submarinos inimigos. Durante esse período, a aplicação de micro-ondas restringiu-se a radares e nas transmissões de comunicações [35], pese embora se tenham realizado alguns estudos na utilização de micro-ondas para fins terapêuticos [36]. O interesse no aquecimento por micro-ondas de materiais surgiu após a Segunda Guerra Mundial, por parte dos maiores produtores mundiais de geradores de micro-ondas, designadamente *Westinghouse*, *General Electric* e *Raytheon*. Em 1945, Percy Spencer patenteou a utilização de micro-ondas para processamento de alimentos, o que levou ao desenvolvimento do primeiro micro-ondas comercial, conhecido como *Radarange*, em 1947 [37]. O aquecimento por micro-ondas começou por ser utilizado no aquecimento de alimentos, devido à susceptibilidade às micro-ondas por parte das moléculas de água presentes nos alimentos, que ao vibrarem criam calor que aquece, mas rapidamente se estendeu a outras áreas. Actualmente, o aquecimento/processamento por micro-ondas abrange os materiais poliméricos, cerâmicos, metálicos, compósitos, biológicos, entre outros [37].

2.2.2. Introdução às micro-ondas

A radiação electromagnética é uma oscilação em fase dos campos eléctricos e magnéticos, perpendiculares entre si, que podem ser entendida como a propagação de uma onda transversal (ou seja, aquela em que a direcção de vibração é perpendicular à sua direcção de propagação). A Figura 2.11 mostra a representação esquemática de uma onda electromagnética.

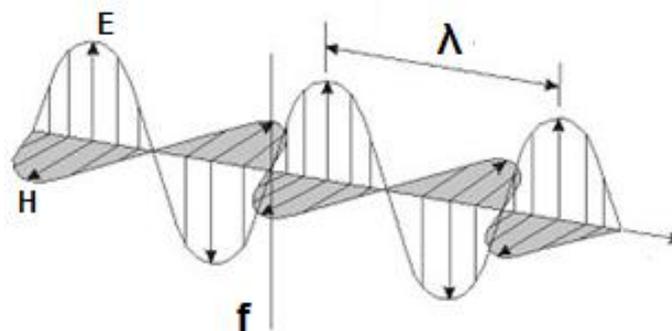


Figura 2.11 - Representação esquemática de uma onda electromagnética.

As micro-ondas são ondas electromagnéticas que ocupam uma parte do espectro electromagnético, na gama de frequências compreendida entre 300 MHz e 300 GHz, correspondendo a comprimentos de onda de 1 m e 1 mm, respectivamente. A Figura 2.12 mostra, de uma forma esquemática, o espectro electromagnético e as frequências usadas no processamento por micro-ondas.

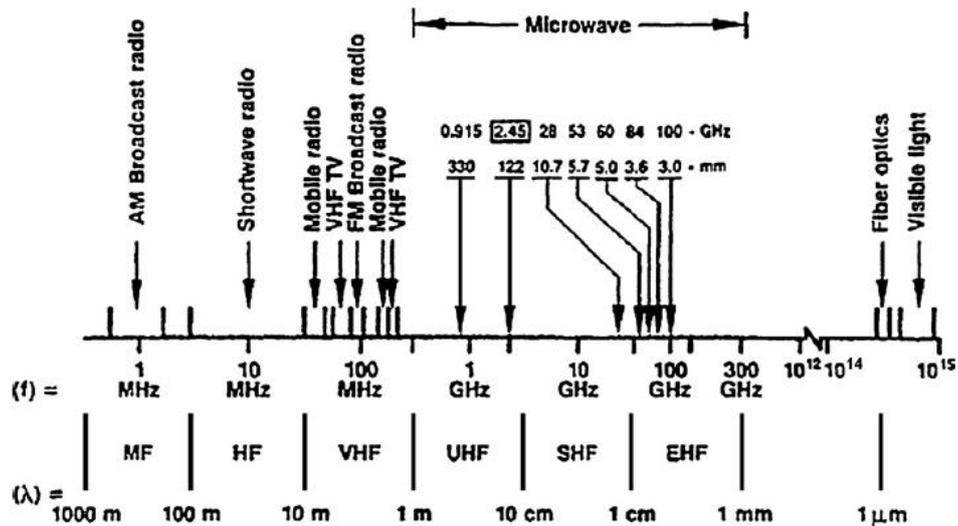


Figura 2.12 - Espectro eletromagnético e frequências usadas no processamento por micro-ondas [6].

No aquecimento por micro-ondas foram reservadas pela *Federal Communications Commission* para utilização científica, médica e industrial, as frequências 2,45 GHz, a mais representativa, e a 915 MHz. Apesar do seu reduzido valor, estas frequências são as mais utilizadas para aquecimento devido à maior profundidade de penetração no material (cf. Equação (2.13)). A frequência 2,45 GHz é mais usada em fornos domésticos e a 915 MHz em fornos industriais. Recentemente surgiram fornos micro-ondas para processamento de materiais operando a frequências variáveis entre os valores 0,9 GHz e os 30 GHz [35] [38].

Conforme representado esquematicamente na Figura 2.13, um forno micro-ondas é constituído, essencialmente, pelo magnetrão que gera as micro-ondas (radiação eletromagnética), que são conduzidas por um guia de ondas até à cavidade do forno, onde se coloca o material a aquecer.

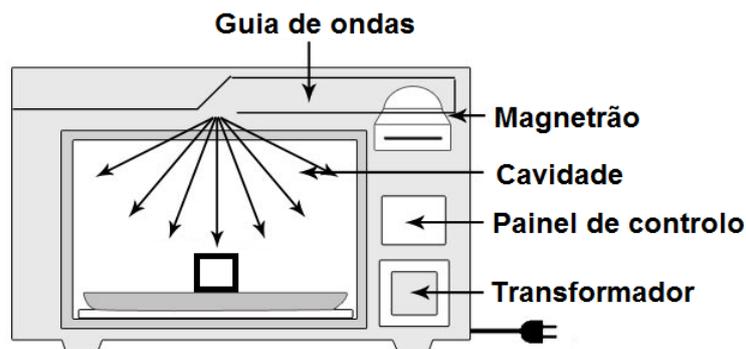


Figura 2.13 - Representação esquemática de um forno micro-ondas.

2.2.3. Fundamentos teóricos sobre radiação micro-ondas

2.2.3.1. Equações de Maxwell

A propagação e excitação das ondas eletromagnéticas são descritas pelas equações de Maxwell. As equações originais apresentadas por Maxwell eram compostas por 20 equações e 20 variáveis. Mais tarde, foram simplificadas em 4 equações, por Oliver Heaviside [39]. As 4 equações fundamentais de Maxwell, na sua forma diferencial, são as seguintes [Equações (2.1), (2.2), (2.3) e (2.4)]:

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (2.1)$$

$$\nabla \times H = \frac{\partial D}{\partial t} + J \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot D = \rho \quad (2.4)$$

sendo, E , o campo eléctrico (V/m); H , o campo magnético (A/m), D , o fluxo de carga eléctrica ou desfasamento eléctrico (C/m^2), B , o fluxo de carga magnética (W/m^2), J , a intensidade da corrente (A/m^2) e, ρ , a densidade de corrente, C/m^3 .

Aplicando às equações fundamentais de Maxwell, as condições de fronteira apropriadas, é possível analisar a interacção das micro-ondas com os materiais. A análise detalhada destas equações pode ser encontrada em livros dedicados à Teoria Electromagnética [40].

2.2.3.2. Permittividade

A permitividade, ou constante dieléctrica, ϵ' , caracteriza o comportamento dieléctrico de um material, ou seja, a capacidade de resposta que um material dieléctrico apresenta à polarização, quando se encontra sob a influência de um campo eléctrico. Os materiais dieléctricos são materiais não condutores (compostos por átomos ou moléculas polares ou não polares), como por exemplo, os cerâmicos, os polímeros, alguns líquidos e gases e óxidos de vários metais.

No aquecimento de materiais por radiação micro-ondas, as propriedades dieléctricas dos materiais determinam a resposta à capacidade de absorção de radiação e, conseqüente, aquecimento. Estas propriedades variam em função da temperatura, frequência, pureza do material e dos processos de fabrico. Como as propriedades dieléctricas variam com o material, a aptidão para absorver a radiação é diferenciada. É assumido que no aquecimento de materiais dieléctricos por efeito das micro-ondas, o campo magnético não tem influência sobre a sua absorção, aquecendo apenas pela acção do campo eléctrico da radiação.

Por definição, a permitividade resulta do produto entre a permitividade no vazio e a permitividade relativa, ϵ'_r , dada pela Equação (2.5).

$$\epsilon' = \epsilon_0 \cdot \epsilon'_r \quad (2.5)$$

A tangente de perdas dieléctricas, $\tan \delta_e$, exprime a eficiência do material na conversão de energia electromagnética absorvida em calor, ou seja, a capacidade a resposta dieléctrica do material [41]. A tangente de perdas dieléctricas é expressa pela Equação (2.6), em que δ_e é o ângulo de perdas eléctricas e ϵ'' , o factor de perdas dieléctricas, isto é, a capacidade do material para converter a energia absorvida em calor.

$$\tan \delta_e = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.6)$$

2.2.3.3. Permeabilidade

A permeabilidade de um material, μ' , caracteriza a sua capacidade de resposta quando sujeito à influência de um campo magnético e é determinada pelo produto entre a permeabilidade no vácuo e a permeabilidade relativa, μ'_r , expressa pela Equação (2.7).

$$\mu' = \mu_0 \mu'_r \quad (2.7)$$

A tangente de perdas magnéticas, $\tan \delta_m$, é dada pela Equação (2.8) [41], em que δ_m é o ângulo de perdas magnéticas e, μ'' , o factor de perdas magnéticas devido ao efeito do processo de relaxação e de ressonância, quando submetido a um campo magnético oscilante.

$$\tan \delta_m = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (2.8)$$

2.2.3.4. Potência dissipada

Ao contrário do aquecimento convencional, em que a energia térmica é transferida para o material por radiação, no aquecimento por micro-ondas é a potência das micro-ondas que é convertida em energia térmica directamente no interior do material. Deste modo, a potência absorvida pelo material por conversão de energia electromagnética em calor, P , pode ser expressa pelas Equações (2.9), (2.10) e (2.11) [6] [42]:

- Devido às perdas eléctricas $P = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon''_{eff} |E|^2 \quad (2.9)$

- Devido às perdas mágnéticas $P = 2\pi f \mu_0 \mu''_{eff} |H|^2 \quad (2.10)$

- Combinação das perdas eléctricas e magnéticas $P = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''_{eff} |E|^2 + \omega \mu_0 \mu''_{eff} |H|^2 \quad (2.11)$

2.2.3.5. Profundidade de penetração

A profundidade de penetração, d , mede a profundidade de penetração das micro-ondas no material. A profundidade de penetração é definida pela distância a partir da superfície do material à qual a energia do campo decresce até $1/e$ ($\approx 0,368$) do valor medido à superfície. Pode ser expressa pela Equação (2.12), em que α é o factor de atenuação [39].

$$d = \frac{1}{\alpha} \quad (2.12)$$

Para materiais condutores, como por exemplo os metais, a profundidade de penetração é dada pela Equação (2.13) [39].

$$d = \sqrt{\frac{\rho}{\pi f \mu_0 \mu'}} \quad (2.13)$$

Para um material condutor perfeito, cuja resistividade $\rho = 0$, o valor da profundidade de penetração será zero. A partir da Equação (2.13), observa-se que a profundidade de penetração diminui com o aumento da frequência, diminui com o aumento da permeabilidade magnética e aumenta com o aumento da resistividade (ou com a diminuição da condutividade).

2.2.4. Interação das micro-ondas com o material

A magnitude da profundidade de penetração determina se as micro-ondas são reflectidas, transmitidas ou absorvidas pelo material. A interacção das micro-ondas com os materiais pode ser dividida nas seguintes categorias [39]:

- **Materiais opacos ou reflectores** – materiais com profundidades de penetração extremamente pequenas, na ordem dos μm . Os metais são um exemplo deste tipo de materiais. Os valores baixos de penetração impossibilitam a penetração das micro-ondas e, como consequência, são reflectidas na superfície do material. A profundidade de penetração nestes materiais é, geralmente, referida como *skin depth*.
- **Materiais transparentes** – esta categoria corresponde aos materiais com perdas dieléctricas reduzidas (*low lossy materials*). Estes materiais têm profundidades de penetração bastante elevadas, da ordem dos m , o que permite às micro-ondas atravessarem o material sem absorção significativa ou atenuação da energia micro-ondas. O Al_2O_3 , o quartzo ou o Teflon™ são exemplos típicos deste grupo de materiais. Geralmente, materiais com $\tan \delta \leq 0,01$ ou profundidade de penetração da ordem dos m pertencem a este grupo.
- **Materiais absorvedores** – a este grupo pertencem os materiais com perdas dieléctricas elevadas (*highly lossy materials*). Estes materiais têm a capacidade de absorver as micro-ondas e converter essa energia em calor. Alguns exemplos destes materiais são o SiC, a grafite ou a água. Pertencem a esta categoria materiais com $\tan \delta \geq 0,1$ ou com profundidade de penetração da ordem dos cm .

Alguns exemplos de materiais de cada categoria e os respectivos valores de profundidade de penetração, d , e da tangente de perdas, $\tan \delta$, podem ser observados na Tabela 2.3. As classificações abaixo referidas são baseadas nas propriedades dieléctricas dos materiais à temperatura ambiente. No entanto, a capacidade do material absorver micro-ondas pode variar com a temperatura devido a alterações nas propriedades dieléctricas.

Tabela 2.3 - Exemplos de materiais reflectores, transparentes e absorvedores de micro-ondas e os respectivos valores de profundidade de penetração e da tangente de perdas. Todas as propriedades referem-se aos materiais à temperatura ambiente e sujeitos a um a radiação de 2,45 – 2,50 GHz [41].

Reflector		Transparente			Absorvedor		
Metal	$d (\mu m)$	Material	$\tan \delta$	$d (m)$	Material	$\tan \delta$	$d (cm)$
Al	1,7	Alumina	0,001	12,65	SiC	0,37	1,93
Cu	1,3	Quartzo	0,0003	75,73	Água	0,15	3
Au	1,5	Teflon	0,00048	56,4	Pó de Grafite (20 – 80 μm)	0,36 – 0,67	1,34 – 2,09
Ag	1,3	Vidro Borossilicato	0,0012	15,7	Fibra de Carbono ($f = 8,2 GHz$)	0,45 – 0,50	0,5 – 0,7
Zr	6,7	PVC	0,0056	4,03	Nanotubos de Carbono ($f = 8 GHz$)	1,11	0,2

Como pode ser observado na Tabela 2.4, as propriedades dieléctricas, ϵ' e ϵ'' , variam com a temperatura. Verifica-se, também, que a magnitude da variação do valor das perdas dieléctricas, ϵ'' , é superior à variação da constante dieléctrica, ϵ' . Deste modo, um material que é transparente à temperatura ambiente pode tornar-se absorvedor a temperaturas mais elevadas. Por exemplo, a alumina (*Dynalox 100*) é transparente até aos 900°C, mas começa a acoplar com as micro-ondas a partir dos 1000°C. É importante reter que, além da temperatura, as propriedades dieléctricas dependem das propriedades físico-químicas do material, como impurezas químicas, densidade, morfologia, etc. Deste modo, a temperatura exacta de acoplamento pode variar. Na Tabela 2.4, pode-se verificar a variação da profundidade de penetração com a temperatura para um dos materiais mais usados como *susceptor*: α – SiC, ou seja, um material que absorve as micro-ondas desde a temperatura ambiente. Neste caso, observa-se uma redução da profundidade de penetração na ordem dos *mm*, a temperaturas superiores a 1300°C.

Tabela 2.4 - Dependência da temperatura das propriedades dieléctricas e da profundidade de penetração de alguns materiais. O sombreado indica a região em que são transparentes às micro-ondas [41].

Material	$T (^\circ C)$	ϵ'	ϵ''	$d_p (m)$	Material	$T (^\circ C)$	ϵ'	ϵ''	$d_p (m)$
Alumina ^a (Dynalox 100)	590	10,37	0,027	4,65	Nitreto de boro ^b 1,975 g/cm ³	25	4,08	0,001	40,38
	980	11,06	0,15	0,84		943	4,14	0,002	20,85
	1340	11,64	0,74	0,18		1470	4,24	0,2	2,24
α - SiC ^a 3,2 g/cm ³	25	245	95	0,007	Borossilicato ^c (Corning 7740)	25	4,2	<0,05	>1,3
	800	433	175	0,0047		500	4,9	0,24	0,29
	1350	456	360	0,0025		880	7,5	3,2	0,028
Si ₃ N ₄ ^d 3,17 g/cm ³	400	8	0,05	2,44	Mulite ^c (MV20)	25	5,4	<0,05	>1,48
	800	8,73	0,28	0,45		800	7	0,27	0,31
	1300	9,45	0,63	0,21		1350	8,8	1,6	0,059

^a – frequência – 2,45 GHz ^b – frequência – 4,47-4,54 GHz
^c – frequência – 3 GHz ^d – frequência – 2,216 GHz

A diferenciação da absorção das micro-ondas pelos materiais de diferentes classes é referida por Clark e Sutton [43] que indicam que, além do aumento da temperatura, a taxa de absorção pode ser incrementada por adição de absorvedores (por exemplo, SiC, C), por modificação do material

alterando a sua forma (maciço ou em pó), ou por alteração da frequência da radiação de micro-ondas incidente.

2.2.5. Taxa de aquecimento

A taxa de aquecimento do material, $\frac{\Delta T}{\Delta t}$, pode ser determinada através da Equação (2.14) [39].

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{2\pi f \epsilon_0 \epsilon_{eff}'' |E|^2 + 2\pi f \mu_0 \mu_{eff}'' |H|^2}{\rho C_p} \quad (2.14)$$

Pode-se observar que a taxa de aquecimento por micro-ondas a uma dada frequência é determinada pelas perdas magnéticas e eléctricas do material. A permitividade e permeabilidade também influenciam a taxa de aquecimento, alterando o campo eléctrico e magnético no interior do material. A taxa de aquecimento depende ainda de outros factores, tais como, o tamanho, a geometria e a posição da amostra, tipo de forno micro-ondas, potência utilizada, entre outros [39].

Walkiewicz et al [8] realizaram várias experiências, num forno micro-ondas convencional *Sharp* (2,45 GHz; 1000 W), com amostras com 25 g de pó de vários materiais, incluindo materiais transparentes, absorvedores e pós metálicos. A Tabela 2.5 mostra os resultados obtidos em termos das temperaturas máximas atingidas para cada material e do tempo necessário para atingi-las.

Tabela 2.5 - Temperatura máxima atingida e tempo necessário para atingi-la no aquecimento de vários materiais (25 g), num forno micro-ondas Sharp (2,45 GHz; 1000 W) [8].

Material Transparente	T (°C)	t (min)	Material Absorvedor	T (°C)	t (min)	Pó Metálico	T (°C)	t (min)
Al ₂ O ₃	78	4,5	Carbano amorfo (< 1 μm)	1283	1	Al	577	6
						Co	697	3
						Cu	228	7
ZrO ₂	63	4	Grafite (< 1 μm)	1073	1,75	Fe	768	7
						Mg	120	7
CaO	116	4	Grafite (74 μm)	780	6	Mo	660	4
						Ni	384	1
Cu ₂ O	89	7	CuO	1012	6,25	Pb	277	7
TiO ₂	79	8,5	MnO ₂	1287	6	V	557	1
SiO ₂	79	7	WO ₂	1270	6	Zn	581	3
PbO	91	2,25	PbS	1024	1,25	Zr	462	6

Walkiewicz et al [8] concluíram que as taxas de aquecimento estão de acordo com as perdas dieléctricas dos materiais. Os materiais transparentes às micro-ondas são extremamente difíceis de aquecer por esta via, enquanto os materiais com perdas dieléctricas moderadas e elevadas podem ser aquecidos até aos 1000 °C em poucos minutos. Mostraram, ainda, que os pós metálicos podem ser aquecidos.

2.2.6. Aquecimento micro-ondas versus Aquecimento convencional

As características do aquecimento por micro-ondas são distintas das características dos fornos convencionais, principalmente quanto à especificidade na absorção da energia. Na Tabela 2.6 podem

ser analisadas as principais características do aquecimento por micro-ondas comparativamente às do aquecimento convencional.

Tabela 2.6 - Principais características do aquecimento por micro-ondas e do aquecimento convencional.

Aquecimento por micro-ondas	Aquecimento convencional
Interacção com a radiação	Condução/convecção/radiação
Absorção de energia a nível atómico	Aquecimento a partir da superfície
Rápido ($\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Lento ($5 - 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
Volumétrico (do interior para o exterior)	Superficial (do exterior para o interior)
Selectivo	Não selectivo
Dependente das propriedades dos materiais	Menor dependência das propriedades dos materiais

No aquecimento convencional, o calor é gerado por elementos de aquecimento externos e é transferido para a amostra por radiação, condução e/ou convecção. A transferência de energia calorífica faz-se lentamente, dependendo da condutividade térmica do material. A frente de aquecimento propaga-se desde a superfície do material até ao seu interior. Consequentemente, a superfície mantém-se a temperaturas mais elevadas que o interior, conforme exemplificado na Figura 2.14. A qualidade final do componente sinterizado é, por vezes, influenciada pela formação de gradientes térmicos. Durante o aquecimento estes gradientes são geradores de distorções e de tensões residuais, sobretudo em componentes de maior dimensão/volumetria para além de tornar o interior do componente mais sujeito a porosidades por incipiente difusão, pois o tempo à temperatura de sinterização é nitidamente inferior ao da superfície.

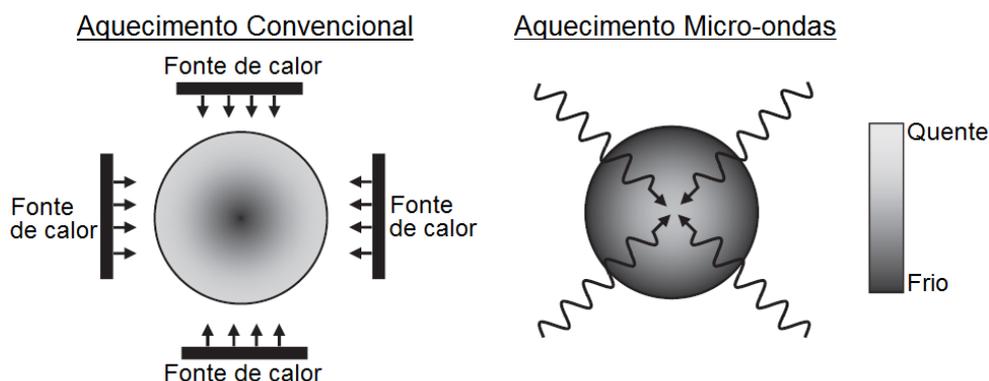


Figura 2.14 - Padrões de aquecimento convencional e micro-ondas. Adaptado de [41].

Como se verificou anteriormente, uma das características das micro-ondas é a sua capacidade de promover o aquecimento de materiais tendo como ponto de partida as interações das moléculas com o campo electromagnético. A radiação penetra directamente no material que interage com o campo electromagnético e converte a energia electromagnética em energia térmica. O aquecimento micro-ondas ocorre internamente e, ao contrário do aquecimento convencional, a taxa de aquecimento não é limitada à transferência de calor a partir de uma fonte externa de calor. O calor é gerado em todo o seu volume resultando no aquecimento volumétrico. Deste modo, o aquecimento micro-ondas é mais eficiente em termos de rapidez e de uniformidade do processo de aquecimento.

Outra característica importante do aquecimento por micro-ondas é a direcção contrária do aquecimento comparativamente ao processo convencional.

Em resumo, os ciclos de aquecimento por micro-ondas são de menor duração e com taxa de aquecimento muito superior sem que se verifiquem gradientes térmicos do exterior para o interior do compactado que afectam a qualidade final do produto. A propagação de energia calorífica não depende da difusão do calor a partir da superfície, permitindo um aquecimento mais uniforme e mais rápido. O perfil de temperaturas gerado é distinto do que se observa no aquecimento convencional, com um valor máximo da temperatura no centro do componente [38] [39].

2.2.7. Aquecimento híbrido por micro-ondas

Durante o processo de sinterização de materiais por aquecimento directo micro-ondas, os investigadores são normalmente confrontados com alguns problemas. Em primeiro lugar, grande parte da investigação relativa ao processamento de materiais por micro-ondas é realizada em fornos micro-ondas convencionais de baixa frequência (2,45 GHz) e, como tal, a potência micro-ondas gerada não é, por vezes, suficiente para que haja o eficaz acoplamento das micro-ondas com os materiais à temperatura ambiente. Este facto aliado às fracas características de absorção de micro-ondas por parte de alguns materiais pode tornar difícil (ou mesmo impossível) o aquecimento de materiais por esta técnica [44].

Por outro lado, podem ocorrer instabilidades térmicas que podem originar um aumento descontrolado da temperatura conhecido como *thermal runaway* [44]. Uma das causas deste fenómeno deve-se à contínua absorção de micro-ondas com o aumento da temperatura. O aquecimento descontrolado não só afecta a qualidade dos produtos mas também a reprodutibilidade do processo.

Outro problema do aquecimento directo está relacionado com os materiais transparentes às micro-ondas, os quais necessitam de um longo período de aquecimento inicial até atingirem a temperatura à qual ocorre o acoplamento com as micro-ondas. O longo período de aquecimento afecta o processo de duas maneiras: reduz a eficiência energética do processo e aumenta o risco de formação de plasmas na cavidade [45]. Estes plasmas, causados pela absorção de energia pela atmosfera em vez da amostra, são indesejáveis pois podem interromper o processo, infligindo variações abruptas nos padrões de aquecimento.

Finalmente, no aquecimento convencional a direcção do aquecimento é da superfície para o interior, resultando em temperaturas mais elevadas à superfície que no interior do material, conforme exemplificado na Figura 2.14. No aquecimento micro-ondas, ocorre o fenómeno inverso. Este gradiente de temperaturas da superfície para o interior em ambos os aquecimentos, resulta em piores características microestruturais no interior do material no aquecimento convencional e à superfície no aquecimento por micro-ondas [46].

Os problemas abordados anteriormente levaram os investigadores a desenvolver técnicas de aquecimento híbridas que combinam o aquecimento directo por micro-ondas com fonte uma de calor externa. Um dos procedimentos mais utilizados é o aquecimento micro-ondas assistido por *susceptors* [41]. Os *susceptors* são materiais com elevadas perdas dieléctricas a baixas temperaturas

(por exemplo, SiC, Grafite). Deste modo, o *susceptor* tem a capacidade de absorver micro-ondas, à temperatura ambiente, gerando calor e atingindo rapidamente temperaturas elevadas. O calor é transferido para as amostras por mecanismos convencionais de transferência de calor. A amostra é então aquecida a temperaturas mais elevadas, às quais têm maiores perdas dieléctricas e, como consequência, inicia-se o acoplamento com as micro-ondas.

A acção combinada das micro-ondas com a fonte externa de calor (activada por micro-ondas) pode ser utilizada para sinterizar o compactado a partir do exterior e do interior. O esquema de aquecimento bi-direccional do compactado no aquecimento híbrido por micro-ondas, pode ser observado na Figura 2.15.

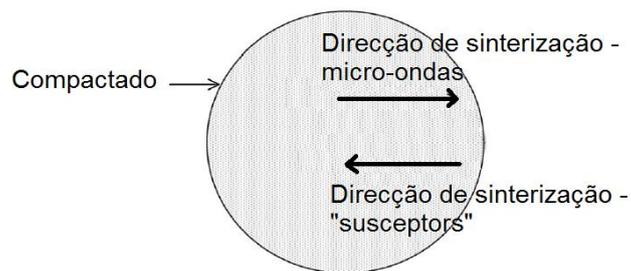


Figura 2.15 - Direcção das duas fontes de calor na sinterização híbrida por micro-ondas. Adaptado [47]

O calor gerado pelos *susceptors* aquece o material da superfície para o interior e o calor gerado pelo acoplamento das micro-ondas com o material aquece na direcção inversa. Consequentemente, o material tem um aquecimento mais uniforme comparando com o aquecimento directo por micro-ondas cujo interior permanece a temperatura mais elevada que a superfície [47]. As reduzidas perdas de calor à superfície na presença de *susceptors*, permitem obter um perfil térmico uniforme durante o aquecimento híbrido, conforme exemplificado na Figura 2.16.

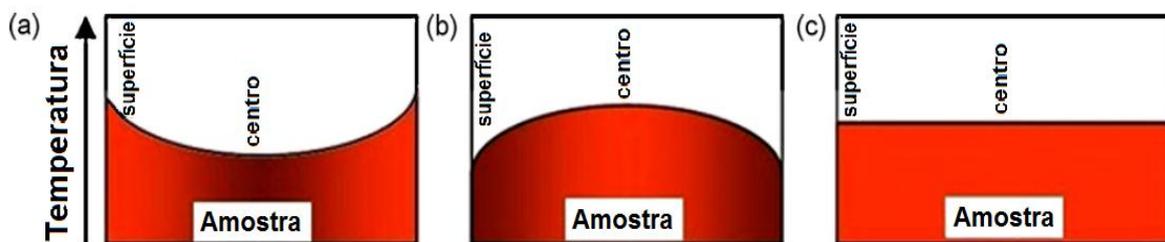


Figura 2.16 - Perfil da temperatura na amostra: a) Sinterização convencional, b) Sinterização directa por micro-ondas e c) Sinterização híbrida. Adaptado de [6].

A principal desvantagem do aquecimento híbrido por micro-ondas deve-se ao facto de parte da energia ser absorvida pelos *susceptors* em vez das amostras.

2.2.8. Aquecimento de metais por micro-ondas

Os metais são conhecidos por reflectirem as micro-ondas, podendo originar arco eléctrico, devido à profundidade de penetração extremamente baixa das micro-ondas neste tipo de materiais (na ordem dos μm a 2,45 GHz). Este facto originou a ideia errada dos metais não poderem ser processados por esta via. No entanto, esta afirmação é apenas verdadeira para metais maciços. Pós metálicos finos com dimensões na ordem da *skin depth* (ou inferior) podem acoplar com as micro-ondas, como foi demonstrado pela primeira vez por Walkiewicz et al [8] (cf. Tabela 2.5).

O mecanismo de geração de calor durante a interacção micro-ondas-material é complexo. A interacção das componentes eléctricas e magnéticas da radiação electromagnética com os materiais resulta em perdas eléctricas e magnéticas que conduzem ao seu aquecimento. Os materiais não-magnéticos são afectados apenas pela componente do campo eléctrico das micro-ondas. Os dois principais mecanismos de perda para os materiais não magnéticos, como Al, Cu, água, polímeros, cerâmicos, etc., são a polarização dipolar e as perdas por condução. As perdas por condução são o mecanismo dominante nos materiais metálicos e com condutividade elevada, enquanto as perdas dipolares são as responsáveis pelo aquecimento nos materiais dieléctricos [48] [49].

Os materiais ferromagnéticos, como o Fe, Co e Ni, são aquecidos com maior eficiência por interacção com a componente do campo magnético [50]. O aquecimento destes materiais ocorre por mecanismos de perda magnética e de dissipação de correntes de Eddy, sendo o primeiro predominante abaixo da temperatura de Curie do material e o segundo o único mecanismo activo acima deste ponto [51]. As temperaturas de Curie (T_c) dos materiais referidos estão indicadas na Tabela 2.7. Tendo em consideração o mecanismo global de aquecimento, o efeito das perdas magnéticas é superior ao da dissipação por correntes de eddy [51].

Tabela 2.7 - Temperatura de Curie de alguns materiais [51].

Material	T_c (°C)
Fe	770
Co	1127
Ni	354

Como se verificou anteriormente, a interacção das micro-ondas com os materiais é influenciada pela resistividade, ρ , pela permitividade (ou constante dieléctrica), ϵ' , e pela permeabilidade magnética, μ' , do material. No caso dos metais, sendo estes condutores eléctricos e interagindo principalmente com a componente magnética, as propriedades principais responsáveis pelo aquecimento são a resistividade e a permeabilidade magnética, uma vez que a sua constante dieléctrica é, comparativamente, reduzida. Os valores da profundidade de penetração variam em função da resistividade de cada metal, e da frequência da radiação micro-ondas [52]. Quanto menor for o tamanho das partículas maior será o efeito da radiação no mecanismo de densificação. Na Tabela 2.8, estão presentes alguns exemplos.

Tabela 2.8 - Efeito da resistividade à temperatura ambiente na profundidade de penetração em vários metais à frequência de 2,45 GHz [52].

Metal	$\rho (T_{amb})$ [$\times 10^{-8} \Omega m$]	d [μm]	Metal	$\rho (T_{amb})$ [$\times 10^{-8} \Omega m$]	d [μm]
V	20,10	4,6	Mo	5,47	2,4
Sn	11,50	3,5	Mg	4,48	2,2
Fe	9,87	3,2	Cu	1,71	1,3
Ni	7,12	2,7			

Gupta et al [52] citam estudos desenvolvidos por Huey e Morrow [53] em que a profundidade de penetração aumenta ligeiramente com a elevação da temperatura até temperaturas máximas de fusão, onde pode aumentar duas a dez vezes mais. A resistividade do metal aumenta com o aumento

da temperatura à medida que se aproxima da temperatura de fusão, aumentando a profundidade de penetração e a capacidade de absorção das micro-ondas. À medida que a temperatura aumenta, diminui a mobilidade dos electrões aumentando o valor da resistividade.

2.2.9. Processamento por micro-ondas de Metais e CMM

O processamento por micro-ondas de materiais, nomeadamente de metais e CMM, está bem documentado em publicações e artigos de revisão recentes [6] [41] [54] [55] [56] [57].

A primeira sinterização por micro-ondas assistida por *susceptors* de pós metálicos foi reportada por Roy et al [58], que utilizaram pós metálicos puros (por exemplo, Co) e ligas à base de Fe. As sinterizações foram realizadas num forno com cavidade multimodal 2,45 GHz (1,4 W), colocando varetas de MoSi₂ ou de SiC à volta dos compactados. Os pós metálicos foram aquecidos a temperaturas entre 1100°C – 1300°C durante 5 – 50 min. Verificou-se que a densificação dos compactados foi atingida, quer na sinterização directa por micro-ondas quer na sinterização híbrida, mas que o tempo de processamento no primeiro processo foi maior que no segundo. As amostras produzidas por sinterização híbrida mantiveram a sua forma inicial (contração similar em todas as direcções). A resistência à flexão obtida foi significativamente superior à das amostras sinterizadas convencionalmente.

O processamento por micro-ondas de CMM depende do tamanho de partícula, de propriedades da matriz e dos materiais de reforço, da temperatura, da frequência, entre outros. Os CMM são geralmente constituídos por um ou mais pós metálicos, como matriz, e um cerâmico com elevado factor de perda dieléctrico (por exemplo, SiC, MgO), como reforço [48]. Nestes casos, o material de reforço tem a capacidade de acoplar com as micro-ondas e gerar calor para os pós metálicos vizinhos, actuando como *susceptor* interno e promovendo uma melhor ligação matriz/reforço, melhorando a taxa de difusão e reduzindo a porosidade do CMM [56] [59].

Entre os compósitos de matriz metálica para componentes de ferramentas de corte, o WC/Co é o compósito mais estudado [6] [60] [61] [62]. Tipicamente, este compósito contém menos de 25% de Co, sendo constituído maioritariamente por carbonetos que actuam como absorvedores de radiação micro-ondas, promovendo o aquecimento volumétrico e, conseqüentemente, a densificação. Cheng et al [62] realizaram um estudo comparativo entre amostras deste material produzidas por sinterização convencional e por sinterização por MO. Além da redução do tempo de sinterização em cerca de 85% e da temperatura de processamento em 150 – 200°C para a mesma densificação, obtiveram melhores propriedades mecânicas (resistência à flexão, dureza) e uma microestrutura mais fina para os componentes produzidos por MO.

Devido ao sucesso da sinterização por micro-ondas deste material, Schmidt et al [9] procuraram verificar se estes resultados se estendiam a outros CMM. Deste modo, efectuaram um estudo para avaliar as propriedades de CMM com elevado teor em Co produzido por MO. Para tal, produziram compactados de pós de Co (1,6 µm) com reforço de Al₂O₃ (0,2 – 0,6 µm) ou SiC (300 – 425 µm) ou diamante (5% em volume; 300 – 420 µm). Os provetes rectangulares foram compactados a 200 MPa e a densidade em verde obtida foi de 50 – 60% da densidade teórica. Os ensaios foram realizados

num forno micro-ondas com uma frequência de 2,45 GHz (0,6 – 6 kW). Foram sinterizados provetes pela via convencional e pela via híbrida, em atmosfera controlada (N₂/6%H₂), a temperaturas compreendidas entre os 800 – 1050°C. No compósito Co/diamante, atingiu-se uma densidade máxima relativa de 95-97% correspondente a porosidade fechada. Comparativamente ao processo convencional, foi possível reduzir a temperatura de sinterização em quase 100°C. Concluíram que no caso dos compósitos com elevada percentagem de Co, o campo electromagnético acelera o processo de sinterização, permitindo reduzir o tempo ou a temperatura de processamento.

Recentemente, resultados de estudos exploratórios realizados no LNEG [10], utilizando um forno micro-ondas com uma frequência de 2,45 GHz, susceptores de SiC e atmosfera protectora contendo 7% em volume de H₂ em Ar, mostraram que é possível sinterizar CMM contendo diamantes a temperaturas da ordem dos 900°C, com ciclos de aquecimento rondando os 20 min (incluindo 5 min de patamar), isto é, a temperaturas inferiores em 80°C às utilizadas em fornos convencionais.

Em nenhum dos estudos anteriores foi analisada a interacção dos diamantes com as micro-ondas e a sua influência na ligação à matriz. Le Floch et al [63] estimaram, com base em dados experimentais e modelos desenvolvidos, que a tangente de perdas do diamante policristalino, a uma frequência de 22,3 GHz e à temperatura ambiente, é de aproximadamente 0,0015. O baixo valor de perdas dieléctricas torna-o transparente às micro-ondas, nas condições de frequência e temperatura anteriormente indicadas. Le Floch et al [63] estimaram as curvas da variação dos valores da tangente de perdas com a temperatura e a frequência. O valor da tangente de perdas aumenta com o aumento da temperatura e aumenta com a diminuição da frequência. Dependendo da temperatura e da frequência, caso aumente o seu valor de perdas dieléctricas, o diamante pode passar de transparente às micro-ondas para absorvedor e, conseqüentemente, produzir calor.

Os ensaios realizados por Schmidt et al [9] e no LNEG [10], são de facto a única referência à produção por MO de CMM contendo diamantes. No entanto, existe literatura diversa sobre sinterização de pós de Fe, Ni, Co, Cu, Sn, Ti, Al e suas ligas [46] [47] [64] [65] [66] [67] [68] [69], normalmente utilizados como ligantes na indústria das ferramentas diamantadas.

Mondal et al [65] estudaram o efeito da porosidade e do tamanho de partícula no aquecimento por micro-ondas de compactados de Cu. Verificaram que a taxa de aquecimento do Cu é maior, quanto menor for o tamanho de partícula uma vez que a radiação consegue penetrar totalmente a partícula. Na Figura 2.17, é possível observar esquematicamente, o aquecimento das partículas em função do seu tamanho.

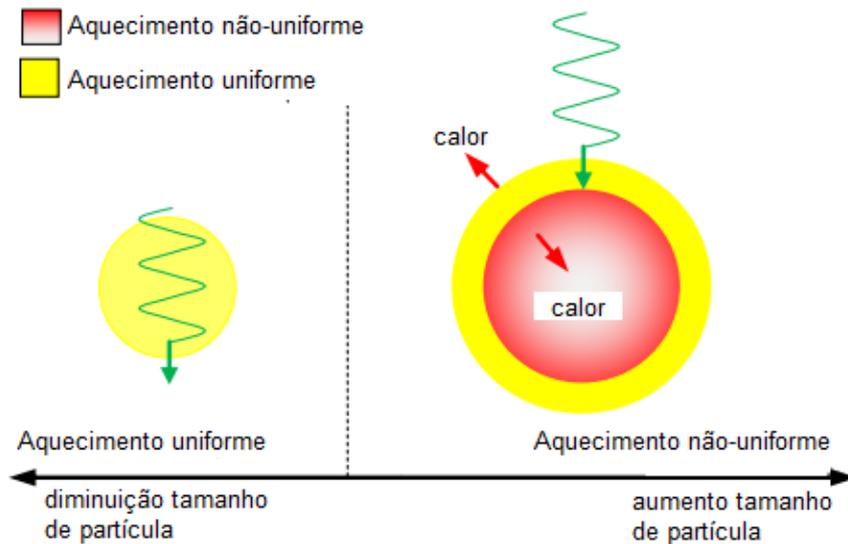


Figura 2.17 - Interação das micro-ondas com o material em função do tamanho de partícula. Adaptado de [48]

Concluíram, também, que a taxa de aquecimento é maior quando a densidade em verde é menor, conforme é possível observar no Gráfico 2.2. Quanto mais poroso for o material, menor será a sua condutividade e maior a profundidade de penetração das micro-ondas no material.

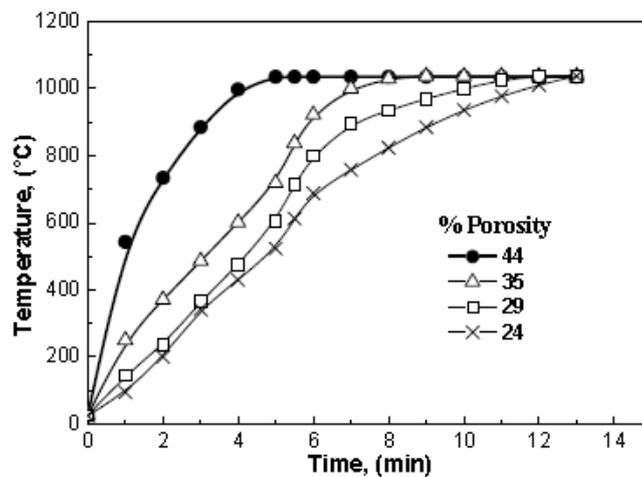


Gráfico 2.2 - Efeito da variação da porosidade inicial no aquecimento por micro-ondas de compactados de Cu (18 µm). Cortesia de [65].

Takayama et al [70] encontraram uma dependência entre a densidade em verde e a densidade final durante a sinterização em micro-ondas de compactados de Cu. Os ensaios foram realizados num sistema gerador de micro-ondas Girotrão com uma frequência de 30GHz e uma potência máxima de 15 kW. Foram utilizados 2 termopares tipo S para medir o gradiente térmico entre a superfície e o interior do material. Um dos termopares foi colocado junto à superfície da amostra e outro foi introduzido numa cavidade no centro da mesma. A Tabela 2.9 mostra os valores da densidade em verde e do sinterizado em função da força de compactação.

Tabela 2.9 - Densidade em verde e final dos compactados de Cu, em função da força de compactação [70].

Força de compactação	1 ton	2 ton	4 ton	10 ton	20 ton	30 ton
Densidade em verde (%)	40	47	56	68	81	85
Densidade sinterizado (%)	67	74	80	88	81	70

Nos compactados com menores densidades em verde e a temperaturas abaixo dos 400°C, a temperatura medida no interior foi superior à da superfície. Este facto foi justificado por uma melhor penetração das micro-ondas na fase inicial da sinterização, devido à reduzida ligação física entre as partículas e, também, à camada de óxido que reveste a superfície das mesmas. Nas mesmas condições de sinterização, nos compactados com maiores densidades em verde, a temperatura medida à superfície foi superior à do centro da amostra. Neste caso, a penetração das micro-ondas foi reduzida devido ao fenómeno do “efeito de escudo” promovido pelo aumento do contacto entre partículas, registando-se um gradiente térmico máximo de 300°C entre a superfície e o interior. Como resultado, no caso dos compactados com maior densidade em verde, a densificação foi maior à superfície, mantendo-se poroso no interior, originado a deformação da amostra e, conseqüentemente, expansão do volume.

Anklekar et al [71] produziram provetes de uma liga aço-cobre por sinterização por MO e por FS. Os ensaios foram realizados num forno com uma frequência de 2,45 GHz (2 kW), sob atmosfera controlada ($N_2/5\%H_2$) e na presença de *susceptors* de SiC. Os provetes produzidos por MO apresentaram poros mais pequenos, arredondados e uniformemente distribuídos enquanto os produzidos pela via convencional apresentaram poros de maiores dimensões, angulares e distribuídos não-uniformemente. Anklekar et al concluíram que a diferença na distribuição e na geometria dos poros resultou em melhores propriedades mecânicas, tais como, a dureza e a resistência à flexão, nos provetes sinterizados por micro-ondas.

Uma das questões mais controversas relacionadas com o processamento em forno de micro-ondas prende-se com a medição da temperatura. A maioria dos investigadores defende que a temperatura deve ser medida recorrendo a pirómetros ópticos de infravermelhos em vez de termopares [72]. Porém, a emissividade dos materiais varia com a temperatura e é desconhecida para grande parte dos mesmos. Existe, pois, muito trabalho por fazer na área da determinação da emissividade de forma a tornar a medição da temperatura mais fiável e correcta. Outro aspecto a ter em conta é o eventual efeito que o termopar possa ter no campo eletromagnético circundante, pelo que a opção por técnicas de medida ótica parece mais plausível [72].

Apesar de se terem encontrado várias referências a estudos comparativos entre as técnicas de FS e MO, não se encontrou na literatura disponível nenhum estudo comparativo entre as técnicas HP e MO. Com base nos dados disponíveis na literatura, o tamanho médio de partícula e a densidade em verde são parâmetros determinantes para sinterizar com êxito pós metálicos. No caso das ferramentas diamantadas, é essencial garantir um apertado controlo da temperatura, assim como, uma distribuição homogénea do campo eletromagnético de forma a obter-se a maior densificação possível mantendo a integridade dos segmentos. Relativamente aos diamantes, estes não deverão ser aquecidos a temperaturas superiores a 1000°C, sob pena de grafitizarem [22].

3. Procedimento experimental

Neste capítulo é feita uma súmula das técnicas e metodologias experimentais utilizadas na realização do presente trabalho. Sequencialmente, é dado enfoque  obtenção dos compactados. Segue-se a descrição das diferentes vias de sinterização e dos procedimentos de preparação dos sinterizados para posterior caracterização. Conclui-se com a apresentação dos ensaios de caracterização física, mecânica e microestrutural dos segmentos e respectivas condições de ensaio.

3.1. Representação esquemática do procedimento experimental

A representação esquemática do procedimento experimental consta na Figura 3.1, na qual estão indicadas, sequencialmente, as técnicas experimentais utilizadas na execução do presente trabalho.

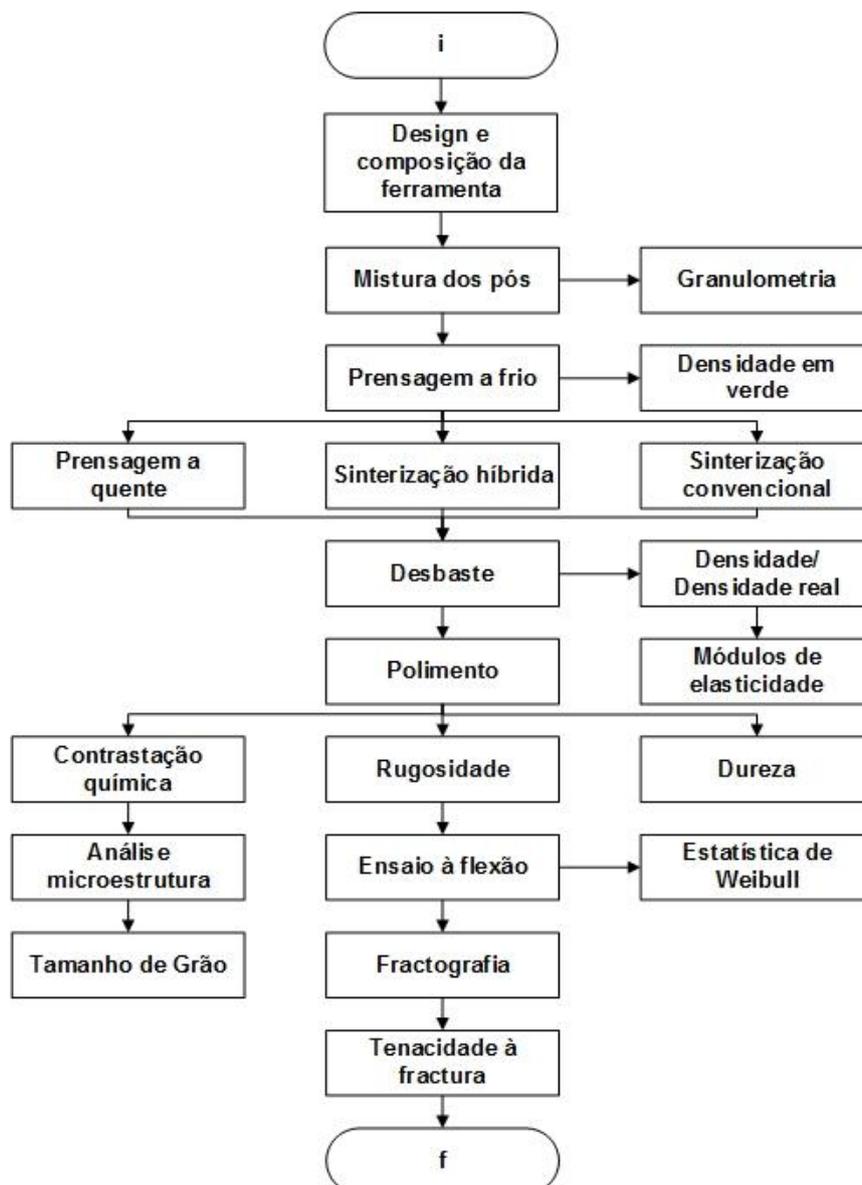


Figura 3.1 - Representação esquemática do procedimento experimental.

3.2. Design e composição dos segmentos

Para fins comparativos, foram produzidos segmentos constituídos apenas pela liga metálica (i.e. matriz) e CMM contendo diamantes, por prensagem unidireccional à temperatura ambiente.

Conforme referido em 1.2, a selecção da composição da liga metálica e das características do diamante (p.ex., tamanho, concentração) foi da responsabilidade da DIAPOR S.A., respeitando o requisito tecnológico do aquecimento por micro-ondas de metais relativo ao tamanho médio de partícula dos pós (i.e. $d_{50} < 20 \mu m$).

A liga metálica seleccionada para este estudo, pertence à gama de produtos da DIAPOR S.A, sendo utilizada na produção de segmentos por HP. É composta por pós de cobalite (CNF), Co ultrafino, bronze, WC, fosfato de ferro e Ag. Dada a competitividade no sector, por indicação da DIAPOR S.A., a sua composição química é confidencial. No caso dos segmentos de CMM, a fracção volúmica de diamantes nos segmentos foi de 5% em volume.

A decisão sobre a geometria e as dimensões dos segmentos teve como limitações as dimensões do *jig* disponível (nomeadamente, a distância entre roletes, $l = 15 mm$) para ensaiar os segmentos à flexão em 3 pontos (o que implica um comprimento mínimo do segmento sinterizado de $18 mm$) e as dimensões do tubo de quartzo (cf. 3.4.2) utilizado para confinar os segmentos a atmosfera controlada durante o ciclo em forno micro-ondas (o que implica uma largura máxima do compactado de aproximadamente $12 mm$). Deste modo, tendo em consideração estas limitações e os moldes disponíveis na DIAPOR S.A., para prensagem a frio e prensagem a quente, decidiu-se produzir segmentos direitos (cf. Figura 2.3) utilizando os seguintes moldes de $23 mm \times 10 mm$.

3.3. Preparação do compactado

As etapas relativas à produção dos compactados, isto é, a pesagem e a mistura dos pós e a compactação da mistura, foram realizadas pela DIAPOR S.A., segundo os seus procedimentos.

3.3.1. Mistura de pós

Após pesagem dos pós seleccionados, estes foram misturados num misturador turbula *Argar Mix 10*. No caso das misturas conterem diamantes, também são misturados nesta fase. Após o primeiro ciclo de $20 min$, adicionou-se uma solução de álcool+glicerina e pó de talco à mistura. Estes compostos permitem prevenir a segregação, minimizar o desgaste da matriz na etapa de prensagem a frio e melhoram as características de compactação da mistura. Os pós são então misturados durante mais $20 min$.

3.3.1.1. Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica foi determinada pela técnica de difracção de LASER, utilizando o equipamento *CILAS 1064*, baseado nas teorias de difracção de Mie e Fraunhofer. A partir deste ensaio, obtém-se a distribuição granulométrica dos pós, ou da mistura de pós, por meio de um histograma e respectiva curva cumulativa. Os diâmetros característicos, d_{10} , d_{50} e d_{90} , são, também,

determinados a partir da curva cumulativa e correspondem aos diâmetros das partículas abaixo dos quais se encontra 10%, 50% e 90% do volume das mesmas, respectivamente.

Este ensaio permitiu verificar e comparar as diferentes séries de material enviado pela DIAPOR S.A., em termos de distribuição granulométrica e respectivos diâmetros característicos.

3.3.2. Prensagem a frio

A compactação da mistura de pós foi efectuada numa prensa hidráulica *HORMOS* (pelo princípio de duplo efeito – cf 2.1.4.1), com uma força de compactação máxima de 300 *kN*. Para o efeito, foi utilizada uma matriz de aço com as seguintes dimensões: 23 *mm* x 10 *mm*.



Figura 3.2 - Prensa hidráulica *HORMOS* (DIAPOR S.A.).

3.3.2.1. Densidade em verde

Sendo a densidade em verde um parâmetro importante do processo de MO, foi realizado um estudo para avaliar o efeito da pressão de compactação na densidade em verde da mistura seleccionada. Os provetes foram conformados em 2 matrizes cilíndricas com 8 e 12 *mm* de diâmetro e prensados numa prensa hidráulica manual *Carver*, com força máxima de 40000 *lbs* (aprox. 178 *kN*). As pressões de compactação aplicadas estão compreendidas entre os 100 *MPa* e os 1000 *MPa*.

A definição dos valores de densidade em verde, teve em consideração a literatura disponível, nomeadamente, o fenómeno “efeito de escudo” ($\% \rho_{verde} < 80\%$ -cf. 2.2.9) e a densidade mínima para o material adquirir resistência mecânica ($\% \rho_{verde} \approx 50\%$).

3.4. Produção dos segmentos

Como referido anteriormente, no presente trabalho, a etapa de consolidação dos pós compactados foi realizada por 3 vias diferentes (i.e. por HP, por MO e por FS).

3.4.1. Sinterização por prensagem a quente

Os ciclos HP foram realizados num forno *Vulcan 70 SV* (Figura 3.3), segundo os procedimentos da DIAPOR S.A. A potência do referido forno é de 70 *kW*².

² Dados fornecidos pela Diapor S.A.

O ciclo térmico de sinterização aplicado foi de 850°C durante 3 *min*, com uma pressão máxima de 35 *MPa*. Os ciclos no forno HP decorreram sob atmosfera controlada (Ar / 5% em volume H₂). A temperatura foi medida através de um pirômetro óptico.



Figura 3.3 - a) Forno de prensagem a quente Idea Vulcan (DIAPOR S.A.). b) Molde de grafite com segmentos.

3.4.2. Sinterização híbrida por micro-ondas

O processo MO foi realizado num forno micro-ondas *BP-111* produzido pela *Microwave Research & Applications*, com cavidade multimodal, potência nominal de 1 *kW* e frequência de 2,45 *GHz* (Figura 3.4). De acordo com dados fornecidos pelo LNEG, o consumo energético do forno é de 800 *Wh*.

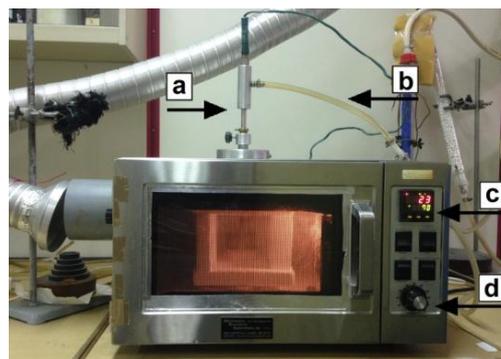


Figura 3.4 - Forno micro-ondas BP-111 produzido pela Microwave Research & Applications. a) Termopar Tipo-S, b) Circuito de transporte de gás de protecção, c) Controlador/Programador de temperatura e d) Controlador manual de potência.

Na cavidade do forno é colocado o *pod*, ou seja, uma caixa constituída por um material cerâmico de baixa condutividade térmica e transparente às micro-ondas desde a temperatura ambiente até aproximadamente 900°C, conforme se ilustra na Figura 3.5.

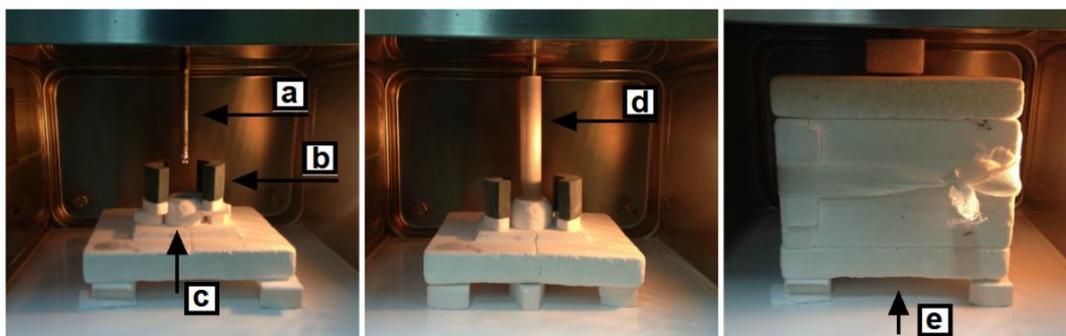


Figura 3.5 - Configuração da cavidade do forno micro-ondas utilizado no presente estudo. a) haste do termopar revestida com folha de platina, b) susceptors de SiC, c) suporte para amostra e tubo de quartzo, d) tubo de quartzo e e) *pod* cerâmico.

No interior do *pod*, foram introduzidos 2 *susceptors* de SiC, em torno de um tubo de quartzo que tem no seu interior os compactados a serem sinterizados e o termopar para controlo de temperatura. A configuração adoptada permitiu sinterizar 2 segmentos por ciclo. Após estudo preliminar para aferir o melhor posicionamento dos segmentos no interior do forno, estes foram dispostos na vertical, paralelos aos *susceptors* de SiC e perpendiculares à porta do forno micro-ondas, conforme esquematizado na Figura 3.6.

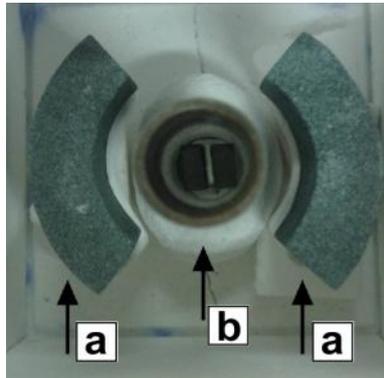


Figura 3.6 - a) Compactados no interior do tubo de quartzo e b) susceptors de SiC.

A utilização de um tubo de quartzo (com diâmetro interno, $\varnothing_{int} = 17\text{ mm}$ e comprimento, $L = 130\text{ mm}$) permite expor os segmentos a uma atmosfera controlada, por forma a minimizar a oxidação à superfície dos mesmos. Desta forma, todos os ciclos de sinterização foram realizados numa atmosfera redutora, contendo por 7% em volume de H_2 em Ar fornecidos pela *Ar Líquido* e com pureza não inferior a 99,999%. O gás de protecção foi insuflado junto dos compactados, através do termopar, com um caudal de aproximadamente 2 l/min . Na cavidade do forno, exterior ao *pod*, utilizou-se um fluxo de Ar (99,999%) destinado a arrefecer a câmara, com um caudal de 3 l/min . Durante o arrefecimento, a insuflação dos gases de protecção e de arrefecimento foi mantida, até à temperatura de 350°C no interior do forno.

A medição da temperatura foi realizada através de um termopar Tipo-S (Pt-Pt/10%Rh, $T_{m\acute{a}x} \cong 1700^\circ\text{C}$), colocado ligeiramente acima dos compactados ($\approx 2\text{ mm}$). O termopar está ligado ao controlador de temperatura incorporado no forno e tem um sistema de insuflação de gás incorporada, através da haste. Toda a parte da haste do termopar situada no interior do forno foi protegida com folha de platina. A folha de platina reflecte a radiação micro-ondas (nas condições dos ensaios), evitando o aquecimento do termopar por efeito da absorção da radiação incidente e, conseqüentemente, a medição incorrecta dos valores de temperatura. A temperatura foi registada, manualmente, a cada minuto (30 s no caso do patamar isotérmico).

Cada ciclo térmico foi controlado manualmente através da regulação da potência fornecida ao magnetrão. Deste modo, na fase inicial de aquecimento manteve-se a potência nos 100% e foi-se ajustando em função da temperatura medida experimentalmente, por forma a minimizar o sobreaquecimento em relação à temperatura de sinterização pretendida (*overshoot*). Após o patamar isotérmico, desligou-se o magnetrão e iniciou-se o arrefecimento natural dos sinterizados no interior do forno até à temperatura de 50°C .

Foram realizados ciclos térmicos a várias temperaturas de sinterização compreendidas entre os 650°C – 950°C, com tempos de patamar isotérmico variáveis entre 3 – 60 *min*.

3.4.3. Sinterização convencional sem pressão

A sinterização de segmentos por FS foi realizada num forno eléctrico tubular horizontal, desenvolvido pela *Termolab* (Figura 3.7), cuja temperatura máxima de trabalho é 1700°C. O referido equipamento tem uma potência de 6,5 *kW*.

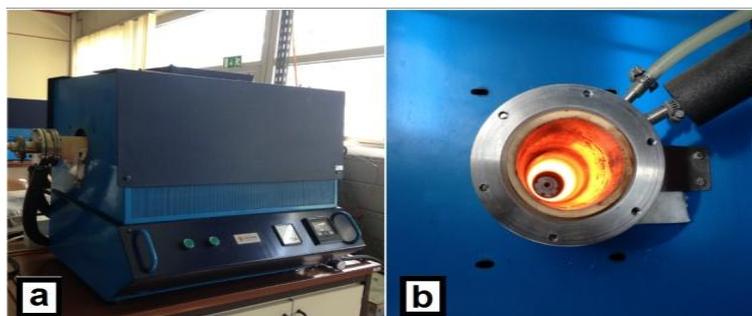


Figura 3.7 - a) Forno eléctrico tubular horizontal - Termolab. b) Interior da câmara do forno ao rubro.

O controlo da temperatura é feito por meio de um termopar Tipo-B (Pt/6%Rh6%-Pt/30%Rh; 0 – 1800°C), localizado na parte exterior da câmara de ensaio, ligado a um controlador automático de temperatura *Eurotherm*. No entanto, devido à baixa condutividade térmica do material constituinte da câmara de ensaio, existe uma diferença entre a temperatura medida no exterior e no interior da câmara de ensaio. Para ultrapassar este problema, introduziu-se um termopar do Tipo-K (NiAl-NiCr; $T_{máx} \cong 1260^{\circ}\text{C}$) no interior da câmara para controlar a temperatura junto da superfície dos segmentos.

Os compactados foram colocados num cadinho metálico, constituído por um aço refractário, sobre uma manta de *saffil* (fibra de alumina) e entre placas de grafite, de acordo com o arranjo que se mostra na Figura 3.8. Pretendeu-se, ao colocar placas de grafite entre segmentos, minimizar a oxidação superficial dos compactados e homogeneizar a temperatura ao longo da sua superfície.



Figura 3.8 - Configuração do cadinho metálico de suporte dos segmentos, no processo de sinterização convencional.

Conforme referido, a medição da temperatura dos compactados foi efectuada com recurso a um termopar Tipo-K, colocado junto das mesmas e registada através de um registador automático de temperaturas. O cadinho metálico foi colocado numa zona de temperatura homogénea do forno.

Os ciclos FS servem de comparação directa aos realizados em forno micro-ondas. Deste modo, realizaram-se ciclos térmicos na gama de temperaturas compreendida entre os 750°C – 950°C, com uma duração do patamar isotérmico de 5 *min*. Os ciclos decorreram sob atmosfera controlada de Ar, com um caudal de 5 *l/h*. A taxa de aquecimento variou entre os 10°C/*min*, numa fase inicial, e os

5°C/min, na fase anterior ao patamar isotérmico por forma a minimizar o *overshoot* da temperatura na entrada em patamar. Após cada ciclo de sinterização, os segmentos sinterizados foram mantidos no interior do forno, arrefecendo, naturalmente, até à temperatura ambiente.

Sendo o referido forno eléctrico, um equipamento preparado para trabalhar a temperaturas elevadas ($T > 1300^{\circ}\text{C}$), foi necessário realizar um estudo para avaliar o seu perfil térmico e, conseqüentemente, determinar a zona de temperatura homogénea, na gama de temperaturas pretendida: 750°C – 950°C.

3.4.4. Aferição da temperatura de sinterização

Tendo em consideração, a necessidade de comparar os resultados obtidos na sinterização por MO com os resultados obtidos na produção de segmentos por FS e, não sendo possível calibrar os termopares do Tipo-K e do Tipo-S, efectuou-se um estudo para determinar o desvio entre as temperaturas registadas pelos termopares do Tipo-S e do Tipo-K a uma dada temperatura de referência. Por conseguinte, elaborou-se um plano de aferição da temperatura compreendendo os seguintes passos:

- Avaliação do desvio da temperatura entre os termopares do Tipo-S e do Tipo-K;
- Comparação da temperatura medida por um termopar do Tipo-K com a determinada por anéis de controlo de temperatura do processo (PTCR).

Os procedimentos de cada um dos ensaios podem ser consultados no Anexo I.

3.5. Preparação dos segmentos sinterizados

A preparação dos segmentos é um passo fundamental na caracterização e determinação das propriedades físicas e mecânicas e na análise da microestrutura do material. Desta forma, operações de acabamento como, a remoção da camada de óxidos à superfície, a rectificação de faces dos segmentos ou a contrastação química da superfície, entre outras, são necessárias realizar.

Como tal, a preparação dos segmentos envolveu etapas de limpeza superficial, desbaste, polimento e contrastação química. No caso dos CMM apenas foi realizada a operação de limpeza da superfície, visto que os diamantes danificam as lixas e os panos. Relativamente aos segmentos da matriz, a preparação da superfície foi feita de acordo com as especificações dos ensaios a realizar. A Tabela 3.1 mostra o tipo de preparação superficial dos segmentos da matriz em função do ensaio de caracterização a realizar.

Tabela 3.1 - Preparação da superfície dos segmentos da matriz em função dos requisitos do ensaio de caracterização.

Ensaio	Desbaste	Polimento	Contrastação química
Densidade	X	-	-
<i>E, G e μ</i>	X	-	-
Dureza	X	X	-
Rugosidade	X	X	-
Ensaio à Flexão	X	X	-
Análise Microestrutura	X	X	X

3.5.1. Limpeza da superfície

No caso dos segmentos compósito, a camada de óxido superficial foi, parcialmente, removida através de uma escova de arame de disco *MAPE*. Na Figura 3.9, é possível observar o acabamento superficial de um segmento do CMM após esta operação. Esta etapa permite minimizar o erro associado à medição das dimensões do segmento na determinação da respectiva densidade.

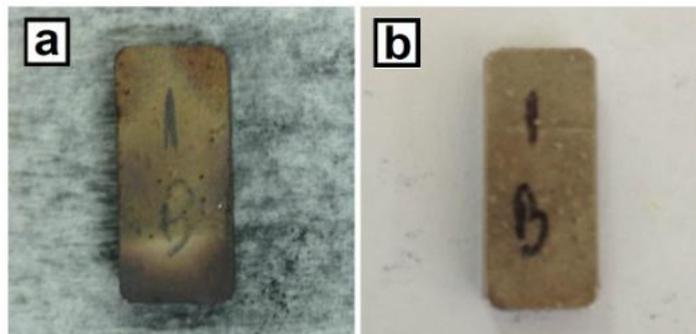


Figura 3.9 - Superfície de segmento do CMM: a) após sinterização por MO; b) após limpeza superficial.

3.5.2. Desbaste

As operações de regularização e desbaste da superfície dos segmentos da matriz foram efectuadas de acordo com o procedimento apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Procedimento de desbaste da superfície dos segmentos sinterizados.

Operação	Pano			Duração (min)
	Fabricante	Granulometria ¹	Lubrificante	
Desbaste	STRUERS	P 120	Água	0,5
	STRUERS	P 320	Água	12
	STRUERS	P 500	Água	8
	STRUERS	P 1200	Água	5

¹ Conforme *FEPA-Standards 43 (2006)* [73] [74].

O desbaste dos provetes foi realizado numa lixadora de bandas *Buehler 16-1255 AB Surfmet* (no caso, P 120) e numa polideira rotativa *Struers DP-U*. Entre cada operação de desbaste, a superfície dos segmentos foi limpa com álcool para remoção de impurezas e desengorduramento.

3.5.3. Polimento

O polimento da superfície dos segmentos da matriz foi realizada de acordo com o procedimento apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Procedimento de polimento de superfície dos segmentos sinterizados.

Operação	Pano	Abrasivo	Lubrificante	Duração (min)
Polimento	DP-DUR	Pasta de diamante (15 μm)	DP-Lubrificant Blue	5
	DP-DUR	Pasta de diamante (6 μm)	DP-Lubrificant Blue	5
	DP-DUR	Pasta de diamante (3 μm)	DP-Lubrificant Blue	5
Polimento Final	MICROPOLISH	Suspensão de SiO ₂ (0,5 μm)	Água destilada	2,5

O polimento dos segmentos foi realizado numa polideira rotativa *Struers DP-U*. O polimento final da superfície dos segmentos foi efectuado numa polideira rotativa *Buehler 2 Station 48-1572*. Entre cada operação de polimento, a superfície dos segmentos foi limpa em etanol absoluto para análise (99,5%). Após o polimento final, a limpeza da superfície foi feita com etanol em ultrassons, seguida de secagem por ar quente.

3.5.4. Contrastação química

Para a observação da microestrutura dos segmentos no microscópio electrónico de varrimento (MEV), procedeu-se à contrastaçoão dos sinterizados. De forma a revelar a sua microestrutura, os segmentos foram atacados quimicamente de acordo com condições indicadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Condições do ataque químico aplicado aos sinterizados.

Nome do Reagente	Composição	Método de Aplicação	Tempo de Aplicação
Nital (2%)	2ml HNO ₃ + 98ml Etanol	Imersão	30 s

Após o ataque químico, os segmentos contrastados foram imersos em água corrente para interrupção da reacção e remoção de resíduos químicos resultantes da contrastaçoão. Concluiu-se com a limpeza, em banho de ultrassons, durante 5 *min*.

3.6. Caracterização dos segmentos sinterizados

3.6.1. Densidade

Foram utilizadas as seguintes técnicas para determinar a densidade dos segmentos: cubicagem, método de Arquimedes e picnometria de hélio.

3.6.1.1. Cubicagem

A densidade em verde dos compactados foi determinada por cubicagem, segundo a Equação (3.1).

$$\rho_{verde} = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

em que, m é a massa do compactado determinada com recurso a uma balança digital *Kern 470* com resolução de 0,01 *g*, e V o volume do compactado. A medição das dimensões do compactado foram realizadas com um paquímetro *Preisser Digi-Met*, com uma resolução de 0,01 mm. Por forma a minimizar os erros inerentes às medições, o valor de cada uma das dimensões dos segmentos resultou da média aritmética de 10 medições.

3.6.1.2. Método de Arquimedes

A densidade dos segmentos sinterizados foi determinada pelo método de Arquimedes, utilizando uma balança digital *Mettler Toledo AG204*, com resolução de 0,1 *mg* (Figura 3.10).

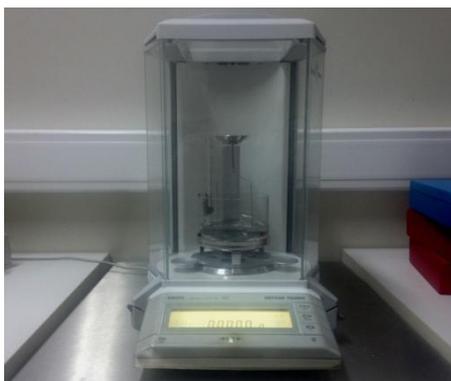


Figura 3.10 - Balança digital Mettler Toledo AG204, com resolução de 0,1mg.

Deste modo, a densidade do sinterizado, ρ , foi determinada através da Equação (3.2).

$$\rho = \left(\frac{m_{seco}}{m_{seco} - m_{\acute{a}gua}} \right) \rho_0 \quad (3.2)$$

Sendo, m_{seco} a massa do sinterizado ao ar; $m_{\acute{a}gua}$ a massa do sinterizado imerso em água e ρ_0 a densidade da água à temperatura de ensaio.

3.6.1.3. Picnometria de hélio

O ensaio de picnometria de hélio permite determinar o volume real, V_{real} , de uma dada amostra. Para determinar o V_{real} , foi utilizado um picnómetro *Micromeritics Accupyc 1330* (Figura 3.11).



Figura 3.11 - Picnómetro Micromeritics Accupyc 1330.

Esta técnica permite a determinação do volume ocupado por uma determinada quantidade de material, através da comparação da variação da pressão de hélio na câmara da amostra e a de uma câmara de volume calibrado. O hélio é normalmente utilizado, porque, para além de inerte, penetra facilmente nos poros das amostras, permitindo assim determinar o volume do sólido com mais rigor. Foram realizadas 10 medições em cada ensaio, sendo considerado o valor médio destas. O V_{real} é dado pela Equação (3.3).

$$V_{real} = V_{c\acute{e}lula} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1} \quad (3.3)$$

onde, $V_{c\acute{e}lula}$ é o volume da célula utilizada, previamente conhecido, V_{exp} é o volume do gás expandido numa segunda célula, P_a é a pressão atmosférica, P_1 é a pressão aplicada inicialmente na célula onde

se encontra a amostra e P_2 é uma pressão intermédia quando, a célula onde a amostra se situa, é ligada a uma segunda célula, de volume conhecido, e o gás se expande nessa segunda célula.

Deste modo, sendo a densidade real de uma amostra, ρ_{real} , definida pela razão entre a sua massa, m , e o seu volume real, V_{real} , é possível determinar o seu valor através da Equação (3.4).

$$\rho_{real} = \frac{m}{V_{real}} \quad (3.4)$$

A ρ_{real} foi determinada introduzindo na câmara um total de 6 segmentos produzidos pela mesma via.

3.6.1.4. Densidade relativa e Porosidade

Considerou-se que os segmentos da matriz e do CMM, produzidos pela técnica de HP, estão totalmente densos. Deste modo, o valor da ρ_{real} dos segmentos produzidos por HP serve de referência para o material sem porosidade. Assim, a densidade relativa ($\% \rho$) do compactado ou do sinterizado pode ser determinada pelas Equações (3.5) e (3.6).

$$\% \rho_{sinterizado} = \frac{\rho}{\rho_{real}} \quad (3.5)$$

$$\% \rho_{verde} = \frac{\rho_{verde}}{\rho_{real}} \quad (3.6)$$

E, conseqüentemente, a porosidade do material pode ser estimada pela Equação (3.7).

$$Porosidade = 1 - \% \rho \quad (3.7)$$

3.6.2. Módulos de elasticidade

A determinação do módulo de elasticidade dinâmico (ou módulo de Young), E , foi realizado pelo método de excitação por impulso, segundo a norma ASTM E1876 – 01 (2006) [75]. O módulo de torção, G , e o coeficiente de Poisson, μ , também foram determinados por este método. Para o efeito, utilizou-se o equipamento *RFDA System 23*, desenvolvido pela *IMCE* (Figura 3.12).

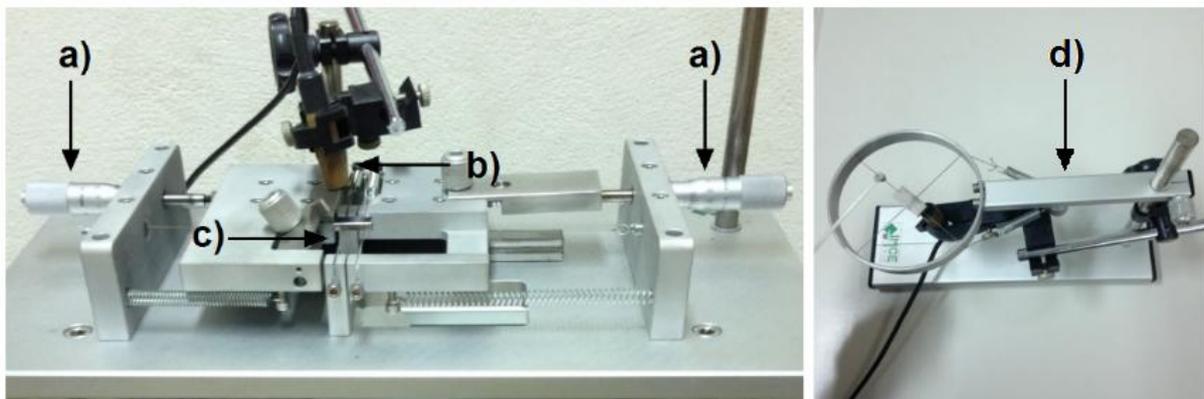


Figura 3.12 - Equipamento RFDA System utilizado na medição do módulo de elasticidade dinâmico. a) Micrômetro, b) Microfone, c) Suporte da amostra para detectar f_t e d) Suporte da amostra para detectar f_t .

Este método consiste em medir as frequências fundamentais de ressonância, f_f e f_t , de flexão e torção, respectivamente, de um provete com a geometria adequada, por excitação mecânica através de uma única batida elástica, com uma vareta de polímero flexível que numa das extremidade possui uma esfera de aço.

Para o caso de um componente em forma de paralelepípedo, o módulo de elasticidade dinâmico, E , e o módulo de torção, G , ambos em GPa , podem ser determinados pelas Equações (3.8) e (3.9), respectivamente.

$$E = 0,9465 \left(\frac{mf_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{h^3} \right) T_1 \quad (3.8)$$

$$G = \frac{4mf_t^2}{bh} \left[\frac{B}{(1+A)} \right] \quad (3.9)$$

sendo, m a massa do provete (g); b , L e h a sua largura, comprimento e espessura, respectivamente (mm); f_f a frequência fundamental de flexão (Hz); f_t a frequência fundamental de torção (Hz) e T_1 , A e B factores de correcção dimensionais [75].

O coeficiente de Poisson, μ , no caso de materiais isotrópicos, é determinado pela Equação (3.10):

$$\mu = \left(\frac{E}{2G} \right) - 1 \quad (3.10)$$

Como se pode observar pelas Equações (3.8) e (3.9), o erro associado à medição das dimensões (largura, espessura e comprimento) dos segmentos é elevado ao quadrado ou ao cubo, podendo, por isso, originar desvios significativos na determinação de E e G , caso não sejam devidamente determinadas. Para minimizar o erro associado, realizaram-se 10 medições ao longo de cada dimensão, sendo a média aritmética destas, o valor utilizado.

3.6.3. Dureza Vickers

A dureza das amostras foi determinada pelo ensaio de dureza Vickers, segundo a norma ISO 6507-1 (2005) [76]. Este ensaio baseia-se na resistência que o material oferece à penetração, sob uma determinada carga, de uma pirâmide de diamante de base quadrada (indentador), com um ângulo de 136° (α) entre as faces. O valor de dureza Vickers (HV) corresponde à razão entre a carga aplicada (F) e a área de impressão (A), que se forma no corpo ensaiado, sendo d , a média aritmética entre as duas diagonais da indentação. A HV pode ser determinada pela Equação (3.11).

$$HV = \frac{F}{A} = 0,102 \frac{2F \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} = 0,1891 \frac{F}{d^2} \quad (3.11)$$

Os ensaios de dureza foram realizados num durómetro *Wolpert 432-SVD* [Figura 3.13 a)]. Para cada ensaio, aplicou-se uma carga de 1 kg durante 10 s . Para se obter o perfil de durezas, foram

realizadas indentações ao longo das secções longitudinal e transversal do segmento, em ambos os lados, de acordo com o esquema mostrado na Figura 3.13 b).

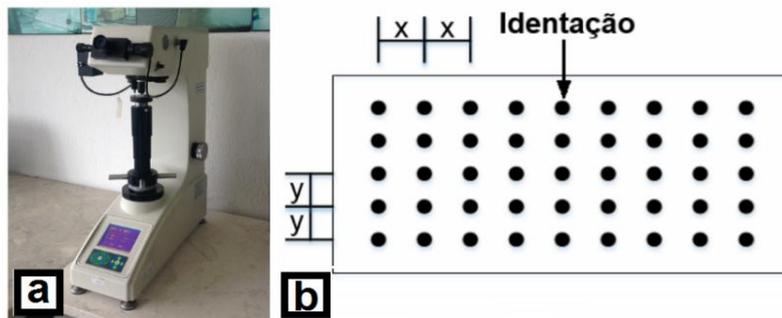


Figura 3.13 - a) Durómetro Wolpert 432-SVD (FW), b) Perfil do ensaio de dureza, com $x=1,5$ mm e $y=2$ mm.

3.6.4. Rugosidade

A rugosidade é uma medida que permite aferir a qualidade duma dada superfície. É quantificada através das diferenças entre os picos e vales duma superfície real para uma superfície ideal. Se estas diferenças forem grandes, a superfície é rugosa; se forem pequenas, a superfície é macia.

A rugosidade foi determinada pelo método de contacto, isto é, através de uma sonda que é arrastada ao longo de uma dada superfície. Para tal, foi utilizado o rugosímetro *Mitutoyo Surftest 402* (Figura 3.14).



Figura 3.14 - Rugosímetro Mitutoyo Surftest 402 (FW).

Para cada segmento, foram realizados 3 varrimentos na direcção transversal e 3 medições na direcção longitudinal, de acordo com o esquema mostrado na Figura 3.15. A média aritmética dos valores obtidos nos 6 varrimentos foi utilizada como valor de referência. Registaram-se os valores dos seguintes parâmetros: rugosidade média, R_a , profundidade média da rugosidade, R_z , rugosidade média quadrática R_q e profundidade máxima de rugosidade, $R_{máx}$.

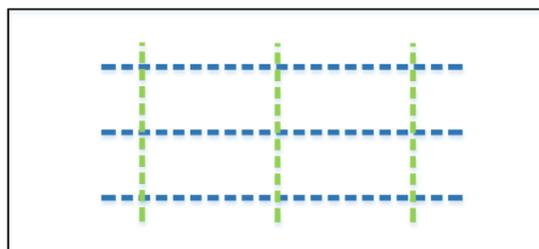


Figura 3.15 - Representação esquemática dos varrimentos num segmento para determinar rugosidade do segmento, realizados na FW.

Este ensaio permite analisar a superfície dos segmentos e, deste modo, perceber se a origem da fractura no ensaio à flexão poderá, ou não, ser eventualmente devida a defeitos de superfície resultantes de uma má preparação superficial.

3.6.5. Ensaio à flexão em 3 pontos

Os segmentos da matriz e do CMM foram ensaiados à flexão em 3 pontos, de acordo com a norma ISO 3327 (2009) [77]. Os segmentos foram ensaiados num *jig* de flexão [Figura 3.16 b)], com uma distância entre roletes, l , de 15 mm, que foi colocado entre pratos de uma máquina de ensaios mecânicos INSTRON 3369 [Figura 3.16 a)].

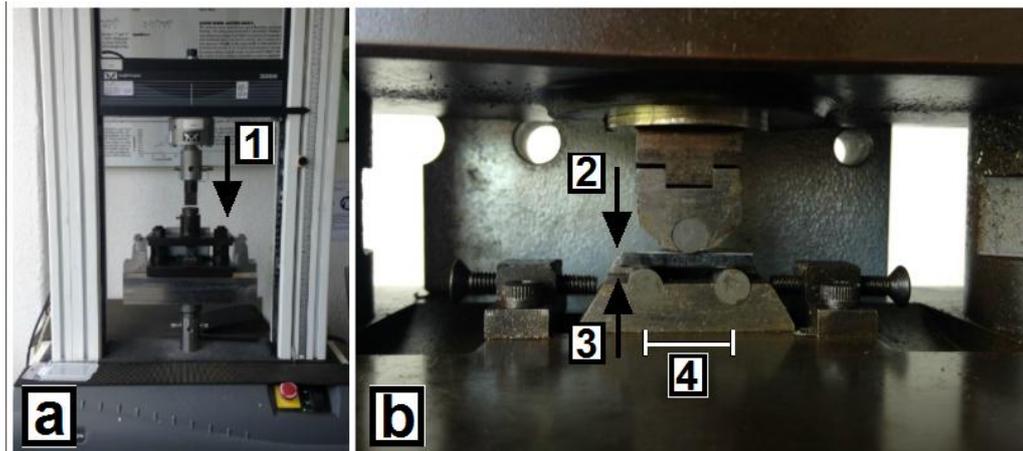


Figura 3.16 - a) Máquina de ensaios mecânicos INSTRON 3369 (FW) e b) jig utilizado para ensaio à flexão em 3 pontos. 1 - Posicionamento do jig na máquina de ensaios mecânicos; 2 - Face à compressão do segmento; 3 - Face à tracção do segmento; 4 - Distância entre roletes, l .

Os roletes do *jig* são constituídos por WC e têm um diâmetro de 5 mm, de acordo com a referida norma [77]. Relativamente às dimensões dos segmentos a ensaiar (c.f. Anexo II), houve um ligeiro desvio às dimensões indicadas pela norma (i.e., $b = 6,25 \pm 0,25 \text{ mm}$; $h = 5,25 \pm 0,25 \text{ mm}$) devido às limitações referidas em 3.2.

A norma estabelece, também, que o valor de $\Delta\sigma/\Delta t$, não deve exceder os 200 MPa/s. Nos ensaios dos segmentos da matriz, produzidos, quer por HP, quer por MO, o valor foi de aproximadamente 85 MPa/s, às velocidades de travessão de 1 mm/min e 1,5 mm/min, respectivamente. No caso dos segmentos do CMM, o valor médio de $\Delta\sigma/\Delta t$ foi de aproximadamente 75 MPa/s a uma velocidade de travessão de 1 mm/min, no caso dos produzidos por HP e de 1,5 mm/min, no caso dos produzidos por MO.

Foi necessário efectuar chanfros a 45° em todos os segmentos, quer na face à compressão, quer na face à tracção. Deste modo, pretende-se garantir que o defeito responsável pela fractura do segmento não tem aí a sua origem. Os chanfros foram realizados segundo os procedimentos de desbaste e polimento, indicados nos sub-capítulos 3.5.2 e 3.5.3.

A tensão de ruptura à flexão (MPa), σ_R , foi determinada pela Equação (3.12).

$$\sigma_R = \frac{3kFl}{2bh^2} \quad (3.12)$$

em que, F é a força necessária à fractura do segmento (N), l a distância entre roletes (mm), b a largura do provete (mm), h a espessura do provete (mm) e k um factor de correcção da geometria relacionado com a dimensão dos chanfros. Tendo os chanfros um tamanho compreendido entre $0,15 - 0,20 mm$, este factor pode ser assumido como 1.

3.6.5.1. Tratamento estatístico dos valores de resistência à flexão em 3 pontos

Tendo em conta que o material em estudo apresenta comportamento frágil à flexão, os resultados da resistência à flexão foram tratados de acordo com a estatística de Weibull, recorrendo à distribuição de Weibull, que não sendo simétrica como a gaussiana, se baseia na teoria do elo mais fraco [78].

A aplicação da estatística de Weibull de dois parâmetros, pressupõe que a probabilidade de sobrevivência num dado volume V , a uma dada tensão, σ , é dada pela Equação (3.13).

$$P_S = \exp \left[- \int_V \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m dV \right] \quad (3.13)$$

em que, P_S é a probabilidade de sobrevivência num dado volume, V , a uma dada tensão σ ; σ_u representa o (maior) valor da tensão para o qual a probabilidade de fractura é nula, σ_0 é um parâmetro de escala e m é habitualmente designado como módulo de Weibull.

A integração da Equação (3.13), para $\sigma_u = 0$, no caso do ensaio de flexão em 3 pontos (caso em que o estado de tensão não é uniforme em todos os pontos do provete) conduz, caso se considere apenas a tensão normal máxima como sendo a responsável pelo fenómeno de fractura, à Equação (3.14).

$$P_S = \exp \left[- \left(\frac{\sigma_{3p}}{\sigma_0} \right)^m \frac{V}{2(m+1)^2} \right] \quad (3.14)$$

A determinação dos parâmetros m e σ_0 foi feita de acordo com a norma ASTM C1239 (2013) [79], pelo método de máxima verossimilhança, através do programa de análise estatística *R versão 1.8.0*. Foram, ainda, determinados os limites superiores e inferiores de cada parâmetro, $m_{0,95}$, $m_{0,05}$, $\sigma_{0,95}$, e $\sigma_{0,05}$, para um intervalo de confiança de 90%.

O módulo de Weibull caracteriza a distribuição da resistência do material. Quanto maior o m , mais homogéneo é o material, o que significa que os defeitos críticos estão uniformemente distribuídos pelo volume e que a curva de função de densidade de probabilidade da resistência será mais estreita [79].

3.6.6. Fractografia

A análise por fractografia da superfície de fractura dos segmentos permite identificar, analisar e medir os defeitos críticos que originaram a fractura durante o ensaio à flexão em 3 pontos.

3.6.6.1. Identificação do tipo de defeito e geometria

A identificação do tipo de defeito e geometria e a sua dimensão foi efectuada através de um microscópio *Olympus SZH*, com uma câmara incorporada *Olympus DP20* e com recurso a iluminação exterior *Olympus Highlight 3100* (Figura 3.17).



Figura 3.17 - Microscópio Olympus SZH, com uma câmara incorporada Olympus DP20 e iluminação exterior Olympus Highlight 3100.

A observação da superfície de fractura foi realizada com ampliações compreendidas entre $7,5x$ e $50x$. Para cada amostra, mediu-se a largura e a profundidade do defeito crítico, através do programa de análise de imagens *AnalySIS*, da *Olympus Soft Imaging Solutions GmbH*.

Adicionalmente, observou-se a superfície de fractura de algumas amostras, num MEV – *Philips FEG XL30* (Figura 3.18), para efeito de comparação e identificação da origem da fractura, se necessário recorrendo a análise de composição por espectroscopia por energia dispersiva de raios x (EDS).

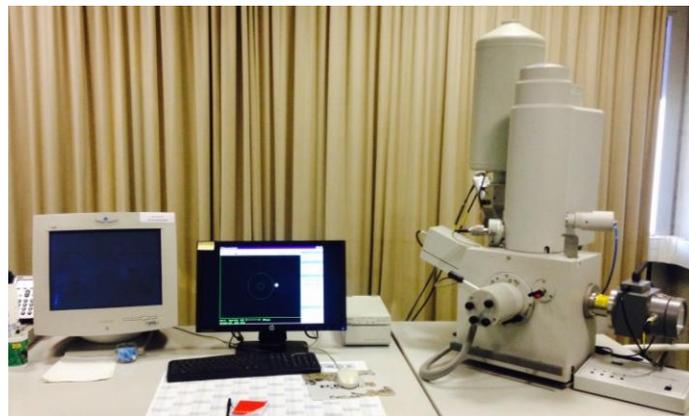


Figura 3.18 - Microscópio electrónico de varrimento – Philips FEG XL30.

3.6.6.2. Estimativa da tenacidade à fractura

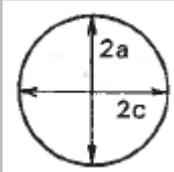
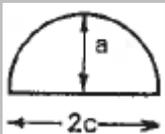
O valor da tenacidade à fractura, K_{IC} , foi estimado por fractografia, de acordo com a norma ASTM C1322 (2005) [80]. Conforme referido anteriormente, o material apresenta um comportamento frágil à fractura. Como tal, apesar desta norma ser aplicada, essencialmente, a materiais cerâmicos, pode ser aplicada no presente estudo dada a natureza frágil do material.

Assim, o valor de K_{IC} pode ser estimado a partir da Equação (3.15).

$$K_{IC} = Y\sigma_c\sqrt{a} \quad (3.15)$$

em que, σ_c é a tensão crítica de ruptura, a a profundidade do defeito crítico e Y um parâmetro adimensional que depende da geometria do defeito crítico que, segundo a referida norma, pode ser estimado de acordo com os valores apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Estimativa do valor do parâmetro adimensional Y para defeitos circulares e elípticos e defeitos superficiais semi-circulares e semi-elípticos, de acordo com a norma ASTM C 1322 (2005) [80].

Caracterização do defeito	Geometria do defeito	$Y_{m\acute{a}x}$
Circular (c=a)		1,13
Elíptica (c=1,4a)		1,26
Elíptica (c=2a)		1,47
Elíptica alongada (c>>a)		1,77
Semi-circular (c=a)		1,29
Semi-elíptica (c=1,4a)		1,39
Semi-elíptica (c=2a)		1,59
Semi-elíptica alongada (c>>a)		1,99

Quando o valor da razão c/a se situa entre os intervalos tabelados, os valores Y foram obtidos por interpolação linear.

O valor da tensão crítica (σ_c) para cada amostra é igual ao valor da tensão de ruptura (σ_R) determinado através do ensaio à flexão em 3 pontos. A profundidade do defeito crítico, a , foi estimada por fractografia observando as superfícies de fractura dos segmentos.

3.6.7. Análise da microestrutura

A aquisição de imagens da microestrutura dos segmentos da matriz para análise e identificação de fases foi realizada com recurso a um MEV – *Philips FEG XL30* (Figura 3.18). Devido ao facto deste equipamento ter acoplado um espectrómetro de dispersão de energia, foi possível efectuar análise qualitativa da composição das fases presentes. As ampliações utilizadas foram de 200X, 500X, 1000X, 1500X, 3000X e 5000X. Adicionalmente, também se obtiveram imagens da microestrutura com recurso a microscópio *Zeiss Axiovert 200M*.

3.6.7.1. Tamanho médio de grão

A determinação do tamanho médio de grão dos segmentos foi realizada de acordo com o método planimétrico de Jeffries, de acordo com a norma ASTM E112 (2013) [81].

A determinação do tamanho de grão médio efectuou-se através da selecção de dois segmentos da matriz considerados representativos de cada um dos processos de sinterização – HP e MO – a partir das imagens obtidas por MEV. Esta opção deveu-se à reduzida dimensão do tamanho de grão, o que impossibilitou a respectiva determinação por microscopia óptica.

4. Sinterização híbrida por micro-ondas: Optimização do ciclo térmico

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados relativos ao estudo de optimização do ciclo térmico de sinterização de segmentos por MO. Para efeitos de comparação, são apresentados os resultados dos ciclos de MO e FS, realizados em diferentes condições de temperatura de sinterização, tempo de patamar e densidade em verde. A análise dos resultados é feita em função das curvas de densificação obtidas para os diferentes ciclos de sinterização. O efeito das micro-ondas na densificação da liga metálica é, também, discutido.

4.1. Análise granulométrica

Após o ensaio de análise granulométrica dos pós constituintes da matriz metálica, obtiveram-se as seguintes distribuições de tamanhos de partícula (Tabela 4.1):

Tabela 4.1 - Diâmetros característicos dos pós constituintes da matriz metálica, obtidos por difracção de LASER.

Material	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Fosfato de Ferro	1,79	6,20	10,74
Bronze	14,82	36,72	67,35
WC	1,53	4,83	7,75
Ag	12,12	36,31	73,62
CNF	4,19	10,81	17,94
Co	2,29	6,13	10,94

Na Tabela 4.2, são apresentados os resultados obtidos para a mistura de pós da matriz metálica.

Tabela 4.2 - Diâmetros característicos da mistura de pós da matriz metálica, obtidos por difracção de LASER.

Material	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Matriz metálica	3,11	8,82	16,95

Neste capítulo, os segmentos sinterizados por HP, MO e FS, foram compactados a partir da referida mistura, denominada "Batch 1 - Ciclos Térmicos".

4.2. Selecção da densidade em verde

No intuito de avaliar o efeito da pressão de compactação na densidade em verde da mistura seleccionada, foram obtidos os resultados mostrados no Gráfico 4.1.

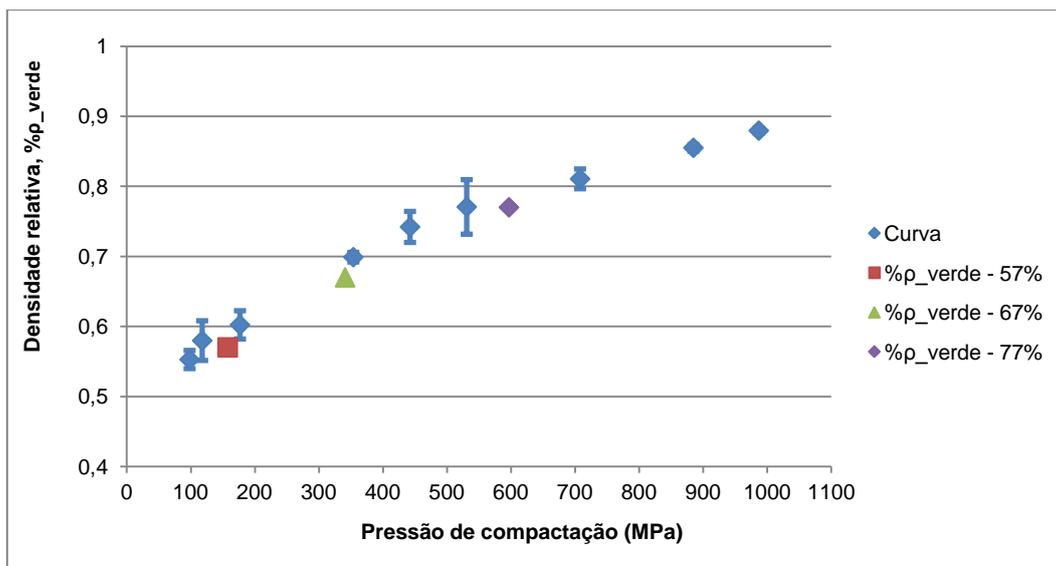


Gráfico 4.1 - Efeito da pressão de compactação na densidade em verde da mistura seleccionada.

Com base nos valores obtidos, seleccionaram-se as forças de compactação necessárias para se obter as densidades em verde pretendidas (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 - Valores da densidades em verde seleccionados para avaliar a sua influência na densificação dos segmentos e, respectivas, forças e pressões de compactação.

Série	$F_{compactação}(kN)$	$P_{compactação}(MPa)$	% ρ_{verde}
% ρ_{verde} - 57%	37	161	57%
% ρ_{verde} - 67%	80	348	67%
% ρ_{verde} - 77%	140	609	77%

4.3. Aferição da temperatura de sinterização

Conforme referido em 3.4.4, os ensaios de aferição da temperatura de sinterização permitem determinar o desvio entre as temperaturas medidas pelos termopares do Tipo-S e do Tipo-K para uma dada temperatura de referência.

4.3.1. Avaliação do desvio da temperatura medida entre o termopar do Tipo-S e do Tipo-K

O desvio médio entre as temperaturas medidas pelos termopares do Tipo-S e do Tipo-K, na gama de temperaturas estudada, foi de aproximadamente 45°C.

4.3.2. Aferição da temperatura medida pelo termopar do Tipo-K

Na Figura 4.1, é possível observar os anéis a) e b), após ensaio à temperatura de 910°C, durante 300 min.

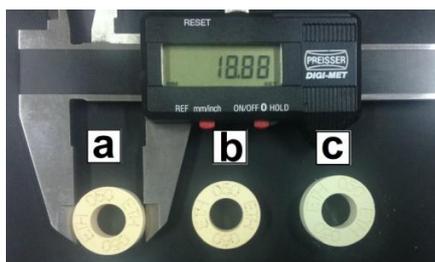


Figura 4.1 - Anéis ensaiados a 910°C durante 300 min, colocados: a) no centro da zona de trabalho do forno e b) deslocado 3 cm do centro; c) anel sem exposição a alta temperatura.

Os resultados para este ensaio, estão indicados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Resultados das medições efectuadas aos anéis ensaiados e, respectiva, conversão de temperatura, segundo a tabela fornecida pela dmc2.

Designação	Posição	Diâmetro médio do anel (mm)	Temperatura do Anel (°C)
Anel a)	Centro	18,88	927
Anel b)	Centro + 3 cm	18,94	924

A diferença de temperatura determinada entre os anéis a) e b) é de 3°C, o que verifica a uniformidade da temperatura na zona de trabalho do forno (cf. 4.6.1.). Tendo em consideração que a temperatura medida pelo termopar do Tipo-K foi de 910°C, verifica-se um desvio relativo à temperatura de referência de 17°C.

4.3.3. Correção da temperatura

A partir dos ensaios realizados, as temperaturas medidas pelos termopares do Tipo-S (T_{TP-S}) e do Tipo-K (T_{TP-K}) foram corrigidas, de acordo com as Equações (4.1) e (4.2).

$$T_{TP-S}^* = T_{TP-S} - 28^{\circ}\text{C} \quad (4.1)$$

$$T_{TP-K}^* = T_{TP-K} + 17^{\circ}\text{C} \quad (4.2)$$

sendo, T_{TP-S}^* e T_{TP-K}^* , as temperaturas corrigidas para os termopares do Tipo-S e do Tipo-K, respectivamente. Todos os valores de temperatura apresentados foram corrigidos de acordo com as Equações (4.1) e (4.2).

Não foi possível verificar o pirómetro óptico utilizado no controlo de temperatura durante os ciclos de HP. No entanto, a DIAPOR S.A. assegura que o erro de medição é inferior a 15°C.

4.4. Sinterização de segmentos por HP

Como referido em 3.6.1.4, o valor de densidade dos segmentos obtidos por HP serve de referência para o material sem porosidade. Deste modo, determinou-se a densidade de segmentos produzidos por esta via. A série de segmentos produzidos por esta via é designada por HP-CT.

4.4.1. Ciclo Térmico

O Gráfico 4.2 mostra o ciclo térmico de sinterização típico da série HP-CT, usado na DIAPOR S.A., obtido a 850°C e para um tempo de patamar de 3 min.

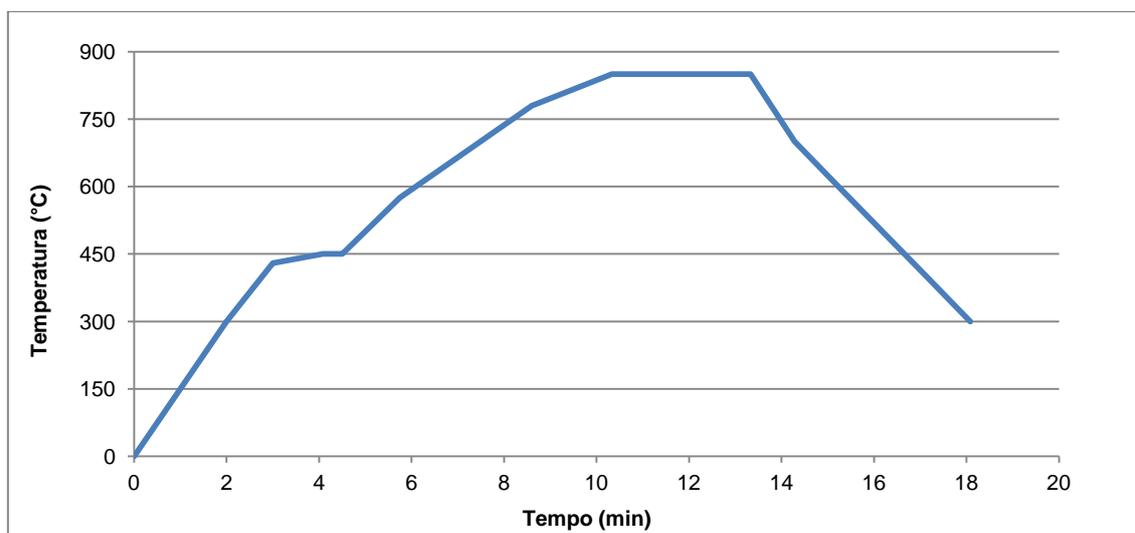


Gráfico 4.2 - Ciclo térmico de sinterização da Série HP-CT, para uma temperatura de sinterização de 850°C e um tempo de patamar de 3 min, realizado na DIAPOR SA.

Numa primeira fase, os segmentos são aquecidos até à temperatura de patamar (850°C), com uma taxa média de aquecimento que ronda os 80°C/min. O patamar de sinterização teve início ao cabo de 10,5 min, tendo sido mantido 3 min. Seguiu-se o arrefecimento. O ciclo completo (incluindo arrefecimento até aos 400°C) teve uma duração de cerca de 17 min.

4.4.2. Densidade dos segmentos sinterizados por HP

Determinou-se a densidade de n segmentos sinterizados por HP, pelo método de Arquimedes e por picnometria de hélio, de acordo com as técnicas descritas em 3.6.1.2 e 3.6.1.3. Os valores de densidade obtidos por ambos os métodos, constam na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Valores de densidade da série HP-CT, obtidos pelo método de Arquimedes e por picnometria de hélio.

Série	n	ρ (g/cm ³)	ρ_{real} (g/cm ³)
HP-CT	18	8,28 ± 0,03	8,31 ± 0,01

4.5. Sinterização de segmentos por MO

A produção de segmentos por MO, teve como principal objectivo definir as condições óptimas do respectivo ciclo térmico. Deste modo, estudou-se o efeito dos parâmetros considerados importantes no processo: temperatura de sinterização, tempo de patamar e densidade em verde (cf. 2.2.9). Dependendo do valor de densidade em verde, designaram-se as séries sinterizadas por MO de: MO-57%, MO-67% e MO-77%.

4.5.1. Ciclo térmico

No Gráfico 4.3, podem-se observar ciclos térmicos típicos das Séries MO, realizados a diferentes temperaturas de sinterização (722°C – 922°C), com um patamar de sinterização de 5 min.

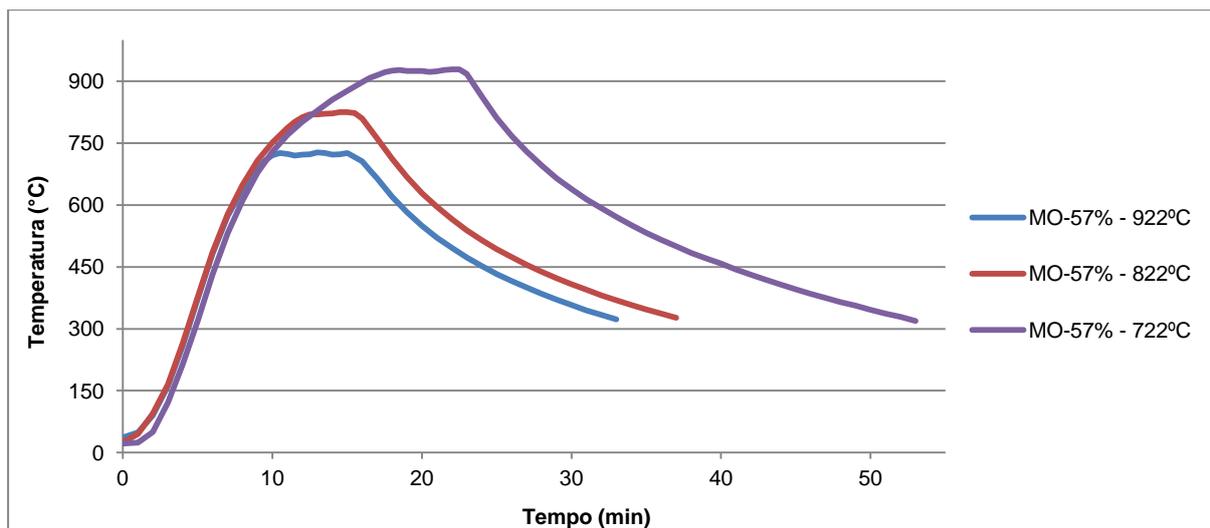


Gráfico 4.3 - Ciclos térmicos típicos da Série MO, para uma gama de temperaturas de sinterização compreendida entre 772°C-922°C, com um patamar de sinterização de 5 min.

Verifica-se que o perfil dos ciclos térmicos de sinterização é semelhante em todos os casos. Na fase de aquecimento, atingem-se taxas médias de aquecimento da ordem dos 60 – 70°C/min, registando-se taxas de aquecimento máximas da ordem 115 – 120°C/min. Constata-se uma ligeira oscilação da temperatura de patamar (< ±5°C), associada ao controlo manual da potência do forno. Após o patamar de sinterização, inicia-se o arrefecimento. Para o ciclo térmico típico a 822°C, atingiu-se o patamar de sinterização ao cabo de 12 min e a duração total do ciclo (incluindo arrefecimento até aos 350°C) foi de 36 min.

4.5.2. Efeito da temperatura e da densidade em verde na densificação dos segmentos

Para analisar o efeito da temperatura e da densidade em verde na densificação do material, sinterizaram-se compactados das Séries MO-57%, MO-67% e MO-77%, às temperaturas de sinterização compreendidas entre 622°C – 922°C, durante 5 min.

4.5.2.1. Série MO-57%

Relativamente à Série MO-57%, foram realizados 10 ciclos, a 9 temperaturas de sinterização compreendidas entre os 672°C – 922°C, tendo sido repetido o ciclo a 822°C. Os valores de % ρ dos segmentos às diferentes temperaturas de sinterização, constam na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Valores de densidade relativa para os segmentos da Série MO-57%.

T(°C)	672	722	747	772	797	822	847	872	922
% ρ	71,7%	87,7%	87,4%	92,7%	94,0%	95,2%	95,0%	96,7%	96,0%
	± 1,5%	± 3,8%	± 0,3%	± 0,6%	± 0,2%	± 1,6%	± 0,4%	± 0,5%	± 4,0%

A densidade dos segmentos aumenta com o aumento da temperatura, dos 72% (672°C) até atingir um máximo de 97% (872°C). Acima desta temperatura, observa-se um ligeiro decréscimo da densidade, o que sugere excesso de formação de fase líquida.

4.5.2.2. Série MO-67%

Realizaram-se 9 ciclos térmicos, a 7 temperaturas de sinterização, compreendidas entre os 672°C – 822°C. Repetiram-se os ciclos a 722°C e a 822°C. Obtiveram-se os valores de $\% \rho$, mostrados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Valores de densidade relativa dos segmentos da Série MO-67%.

$T(^{\circ}\text{C})$	672	697	722	747	772	797	822
$\% \rho$	81,2% $\pm 0,2\%$	85,4% $\pm 0,3\%$	90,4% $\pm 1,8\%$	91,1% $\pm 1,7\%$	92,2% $\pm 0,1\%$	90,9% $\pm 3,3\%$	86,7% $\pm 2,4\%$

Com o aumento da densidade em verde, observa-se que a densidade dos segmentos atinge um máximo de 92% (772°C). A temperaturas superiores a 772°C, regista-se um decréscimo de densidade com o aumento da temperatura. Além disso, o valor máximo atingido é inferior ao da Série MO-57%.

4.5.2.3. Série MO-77%

No caso da Série MO-77%, efectuaram-se 7 ciclos, a 7 temperaturas de sinterização compreendidas entre os 622°C – 822°C. Os valores de $\% \rho$, em função da temperatura, estão indicados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Valores de densidade relativa dos segmentos da Série MO-77%.

$T(^{\circ}\text{C})$	622	672	697	722	747	772	822
$\% \rho$	83,0% $\pm 1,5\%$	86,0% $\pm 0,6\%$	88,3% $\pm 0,3\%$	92,3% $\pm 0,1\%$	92,8% $\pm 0,9\%$	87,2% $\pm 4,0\%$	79,7% $\pm 2,0\%$

Neste caso, o comportamento à densificação é semelhante ao observado para a Série MO-67%, tendo o valor máximo de densidade sido obtido à temperatura de 747°C ($\% \rho = 93\%$).

4.5.3. Efeito da temperatura e do tempo de patamar na densificação dos segmentos

O efeito do tempo na densificação dos segmentos foi analisado através da sinterização de compactados da série MO-57%. Por conseguinte, realizaram-se ciclos térmicos, às temperaturas de sinterização 722°C, 822°C e 872°C, com tempos em patamar de sinterização variáveis, entre os 3 *min* e os 60 *min*. Os ciclos térmicos de sinterização dos segmentos e os, respectivos, valores de $\% \rho$, estão indicados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Valores de densidade relativa para diferentes ciclos térmicos da Série MO-57%.

$T(^{\circ}\text{C})$	Tempo de patamar (<i>min</i>)				
	3	5	15	30	60
722	84,2%	87,7%	90,0%	86,8%	-
822	94,9%	95,2%	95,2%	94,7%	95,1%
872	-	96,7%	-	98,5%	-

No caso do ciclo térmico realizado a 722°C, efectuaram-se 4 ciclos com patamares de 3, 5, 15 e 30 *min*. Como se pode constatar na Tabela 4.9, verifica-se um ligeiro aumento do valor de $\% \rho$ entre os 3 *min* e os 15 *min* de duração de patamar, embora pouco significativo. É de realçar que o desvio padrão associado às determinações de $\% \rho$ são superiores a 722°C quando comparados com os valores obtidos à temperatura de sinterização de 822°C. Isto poderá ser atribuído ao facto desta

temperatura poder corresponder à densificação máxima que é possível alcançar nestas condições. Independentemente do tempo de patamar de sinterização, não se registou uma influência significativa do tempo na densidade final. Porém, quando se aumentou a temperatura de sinterização para 872°C, registou-se um ligeiro aumento do valor de ρ de 95% para 97%. Neste caso, o aumento de tempo de 5 min para 30 min traduziu-se numa densidade final próxima dos 99%.

4.6. Sinterização de segmentos por FS

A produção de segmentos pela técnica FS teve como principal objectivo a comparação directa com os resultados de densificação obtidos por MO. Deste modo, pretendeu-se avaliar qual o eventual efeito das micro-ondas na densificação dos segmentos. De acordo com a densidade em verde dos compactados, foram produzidas as seguintes séries: FS-57%, FS-67% e FS-77%.

4.6.1. Optimização do ciclo térmico

Tal como referido em 3.4.3, foi necessário efectuar um estudo para determinar a zona do forno na qual a temperatura é homogénea, e por conseguinte, onde foram colocados os segmentos a ensaiar. No Gráfico 4.4, pode-se observar o estudo realizado para a temperatura de patamar de 867°C.

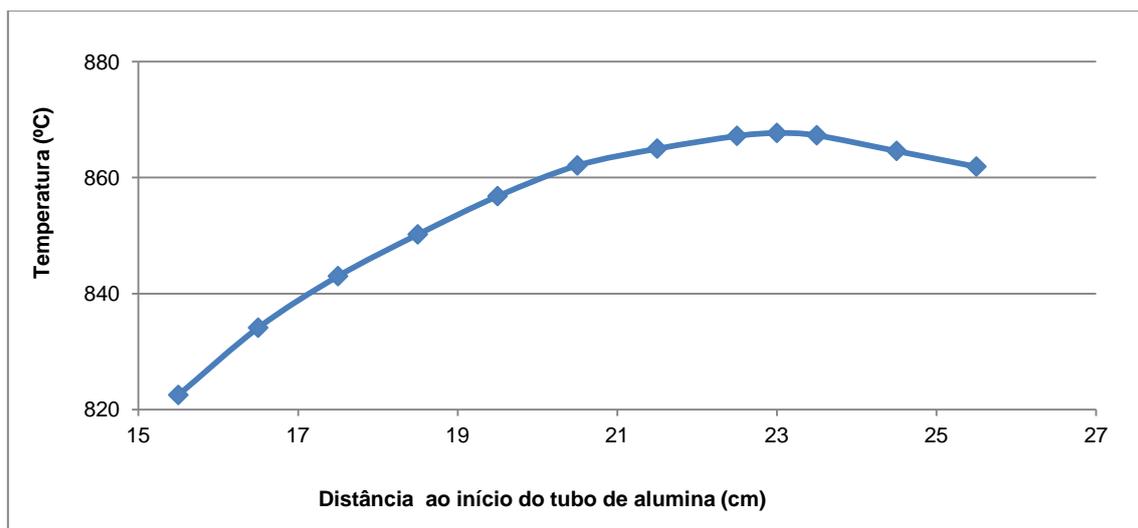


Gráfico 4.4 - Zona de trabalho do forno eléctrico tubular horizontal – Termolab, à temperatura de 867°C.

Verificou-se que a referida zona de trabalho (ou seja, $T_{referência} \pm 5^\circ\text{C}$) é de cerca de 6 cm, ou seja, superior ao comprimento dos segmentos. Obtiveram-se resultados semelhantes para as outras temperaturas de patamar em estudo (767°C, 817°C, 917°C e 967°C).

4.6.2. Ciclo térmico

No Gráfico 4.5 está representado o ciclo térmico típico da série FS, para uma temperatura de sinterização de 867°C, com patamar de sinterização de 5 min.

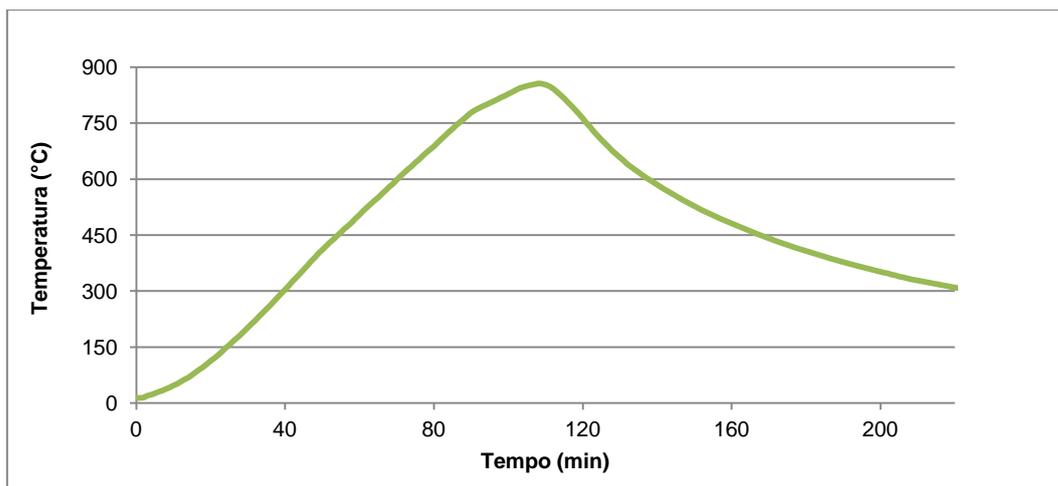


Gráfico 4.5 - Ciclo térmico típico da Série FS para uma temperatura de sinterização de 867°C e tempo de patamar de sinterização de 5 min.

Na fase inicial, a taxa de aquecimento ronda os 10°C/min. À medida que a temperatura se aproxima do valor pretendido para o patamar de sinterização, reduziu-se a taxa de aquecimento para os 5°C/min, por forma a evitar o sobreaquecimento. Ao cabo de 98 min, atingiu-se o patamar, tendo-se mantido a temperatura durante 5 min. Seguidamente, desligou-se a potência e o forno arrefeceu de modo natural. A duração total do ciclo (até aos 300°C) foi de 225 min. Os perfis dos ciclos térmicos para as temperaturas de 767°C, 817°C, 917°C e 967°C, foram semelhantes.

4.6.3. Efeito da temperatura e da densidade em verde na densificação dos segmentos

Tendo em consideração que o objectivo principal é comparar as curvas de densificação em função da temperatura com o processo MO, sinterizaram-se segmentos em condições semelhantes às da Série MO. Para o efeito, sinterizaram-se compactados das Séries FS-57%, FS-67% e FS-77%, às temperaturas de sinterização compreendidas entre 767°C – 967°C, com um patamar de sinterização de 5 min.

4.6.3.1. Série FS-57%

Relativamente à Série FS-57%, foram realizados 5 ciclos, a 5 temperaturas de sinterização compreendidas entre 767°C – 967°C. Os valores de % ρ dos segmentos sinterizados e a respectiva temperatura de sinterização, constam na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Valores de densidade relativa dos segmentos da Série FS-57%.

$T(^{\circ}\text{C})$	767	817	867	917	967
% ρ	62,9% \pm 0,2%	79,4% \pm 1,3%	90,0% \pm 1,6%	95,3% \pm 0,9%	98,3% \pm 0,3%

Entre os 767°C e os 867°C, observa-se um aumento bastante significativo na densificação dos segmentos, de 63% para 90%, respectivamente. Após os 867°C, o aumento da densidade é menos acentuado, registando-se valores de % ρ de 95%, aos 917°C, e de 98%, aos 967°C.

4.6.3.2. Série FS-67%

Nesta série, efectuaram-se 4 ciclos térmicos, a 4 temperaturas compreendidas entre 767°C e os 917°C. Os resultados obtidos para a Série FS-67% estão indicados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Valores de densidade relativa dos segmentos da Série FS-67%.

$T(^{\circ}\text{C})$	767	817	867	917
$\% \rho$	74,5% \pm 0,6%	82,3% \pm 0,3%	88,5% \pm 0,9%	94,6% \pm 0,9%

Comparativamente à série anterior, verifica-se que há um aumento linear da $\% \rho$ com o aumento de temperatura, registando-se, entre os 767°C e os 917°C, um aumento da densidade de 75% para 95%. No entanto, a 917°C o valor de $\% \rho$ é idêntica à da série FS-57%.

4.6.3.3. Série FS-77%

Para a série de segmentos com densidade em verde de 77% foram realizados os ciclos térmicos idênticos à da Série FS-67%. Na Tabela 4.12, estão indicados os resultados obtidos para a $\% \rho$, em função da temperatura de sinterização.

Tabela 4.12 - Valores de densidade relativa dos segmentos da Série FS-77%.

$T(^{\circ}\text{C})$	767	817	867	917
$\% \rho$	80,9% \pm 0,4%	87,1% \pm 0,3%	91,1% \pm 0,1%	94,2% \pm 0,9%

O comportamento à densificação observado é semelhante ao das séries anteriores, e o valor máximo de $\% \rho$ é da mesma ordem dos restantes, ou seja, 95%.

4.7. Discussão de resultados

A discussão dos resultados neste capítulo é realizada em função das curvas de densificação das Séries MO e FS obtidas em diferentes condições de temperatura de sinterização, tempo de patamar e densidade em verde dos compactados. Deste modo, inicialmente, é discutido o efeito das micro-ondas no processo de densificação dos segmentos, comparando as curvas de densificação da Série MO e da Série FS. Seguidamente, é analisado, para cada série, o efeito dos referidos parâmetros de processo na densificação dos segmentos, tendo como objectivo determinar as condições óptimas do processo de sinterização por MO.

4.7.1. Efeito das micro-ondas no processo de sinterização

Tendo em consideração que a técnica MO combina a acção do aquecimento por micro-ondas com o aquecimento convencional, através de uma fonte externa de calor (neste caso, os *susceptors*), torna-se fundamental averiguar o potencial efeito das micro-ondas na densificação da liga metálica em estudo. Para o efeito, é feita uma comparação entre as curvas de densificação dos segmentos da Série-MO e da Série-FS para compactados com diferentes densidades em verde.

4.7.1.1. Densidade em verde – 57%

O Gráfico 4.6 mostra as curvas de densificação para os segmentos das séries MO-57% e FS-57%.

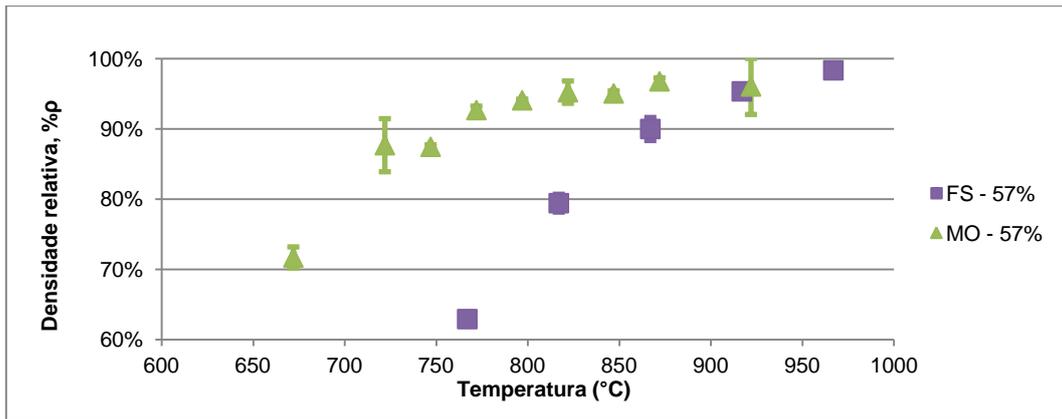


Gráfico 4.6 - Curvas de densificação das Séries MO-57% e FS-57%. (Tempo de patamar – 5min).

Como se pode observar no Gráfico 4.6, o perfil das curvas é semelhante. No entanto, em comparação com a curva de FS-57%, a curva de MO-57% está deslocada para a esquerda do gráfico cerca de 100°C. Além disso, observa-se um patamar de sinterização na Série MO-57%, ao contrário da Série FS-57%. Por exemplo, à temperatura de 767°C, o valor de %ρ dos segmentos MO-57% é da ordem dos 93%, ao passo que a dos segmentos FS-57%, é de apenas 63%.

Assumindo que a temperatura óptima de sinterização, corresponde à qual se obtém uma densificação de cerca de 95%, observa-se que, para a Série MO-57%, esta estará compreendida entre os 797°C – 872°C, enquanto que na Série FS-57%, rondará os 917°C, o que se pode traduzir numa redução da temperatura de sinterização de cerca de 90°C. Como tal, verifica-se que as micro-ondas desempenham um papel no processo de densificação da Série MO-57%.

4.7.1.2. Densidade em verde – 67%

As curvas de densificação obtidas para as Séries MO-67% e FS-67%, são mostradas no Gráfico 4.7

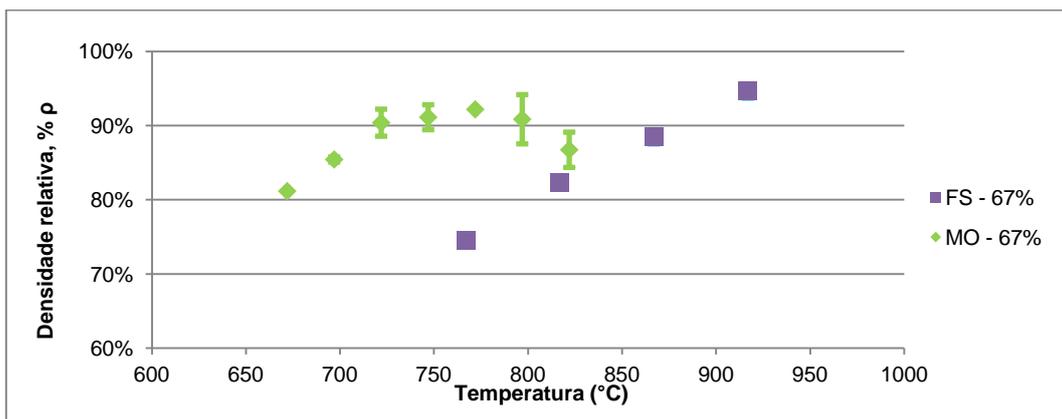


Gráfico 4.7 - Curvas de densificação das Séries MO-67% e FS-67%. (Tempo de patamar – 5min).

É notório nestas condições, a temperatura óptima de sinterização dos ciclos de MO ronda os 772°C (92%), enquanto que no caso da Série FS, à mesma temperatura, o valor de %ρ é de apenas 75%.

O valor máximo de %ρ da Série FS-67% é atingido aos 917°C (95%). No caso da Série MO-67%, a partir da temperatura de 797°C, regista-se uma diminuição da %ρ que será discutida mais adiante.

Apesar de não se obterem valores de ρ superiores a 93% para a Série MO-67%, verifica-se que para um valor de ρ da ordem dos 92% – 93%, a temperatura de sinterização pode ser reduzida em cerca de 140°C em comparação com o processo FS. Como tal, verifica-se que existe efeito das micro-ondas na densificação de segmentos sinterizados a partir de uma densidade em verde de 67%.

4.7.1.3. Densidade em verde – 77%

No Gráfico 4.8 estão representadas as curvas de densificação das Séries MO-77% e FS-77%.

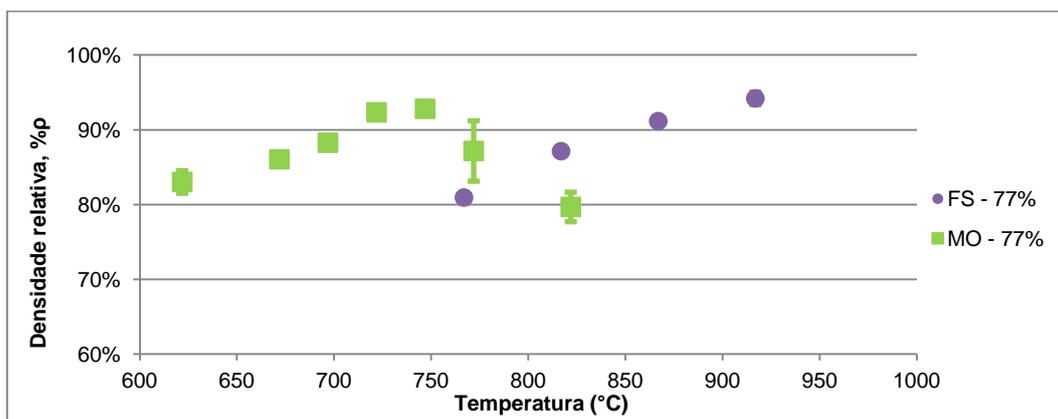


Gráfico 4.8 - Curvas de densificação das Séries MO-77% e FS-77%. (Tempo de patamar – 5min).

Tal como anteriormente, foi registado um efeito significativo das MO na densificação dos segmentos com densidade em verde de 77%. Neste caso, a temperatura óptima de sinterização situa-se entre os 722°C – 747°C, ou seja, é ligeiramente inferior à da registada para a Série MO-67%. No caso da Série FS-77% é idêntica. É de realçar que neste caso, o valor de ρ dos segmentos sinterizados por MO a 747°C ronda os 93%, que compara com os 94% obtidos por FS a 917°C.

4.7.2. Série MO - Análise do efeito da temperatura e da densidade em verde na densificação

Para efeitos de comparação, no Gráfico 4.9, estão representadas as curvas de densificação, em função da temperatura, para as Séries MO-57%, MO-67% e MO-77%.

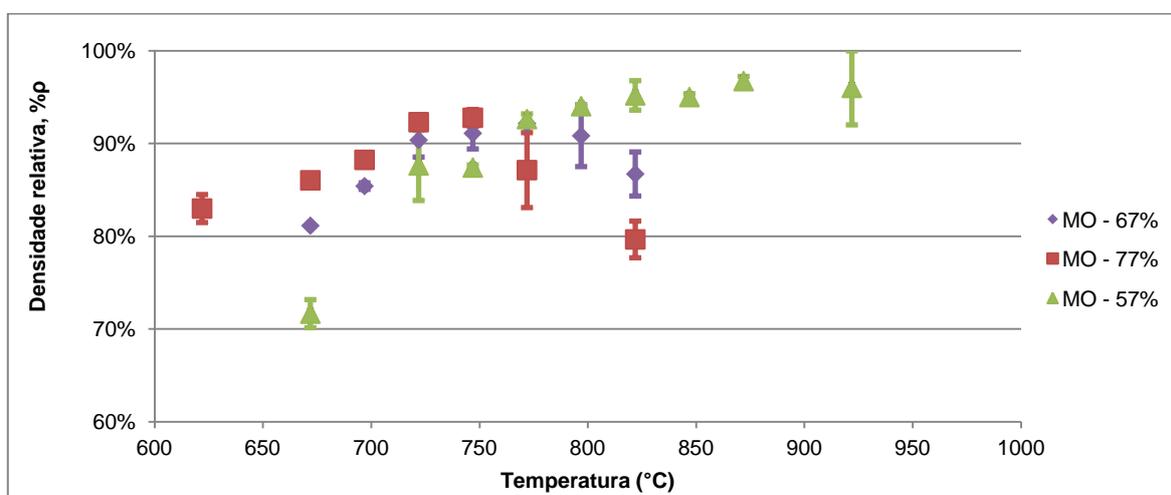


Gráfico 4.9 - Curvas de densificação das Séries MO-57%, MO-67% e MO-77%. (Tempo de patamar – 5min).

A partir do Gráfico 4.9, constata-se que, até aos 747°C, existe uma relação directa entre a densidade em verde e a densidade final dos segmentos sinterizados, isto é, quanto maior for a densidade em verde maior será a densidade final, como seria de esperar. A partir dessa temperatura, verificam-se dois comportamentos distintos. Enquanto na Série MO-57%, a densificação do material continua a aumentar com o aumento da temperatura, no caso das Séries MO-67% e MO-77%, regista-se um decréscimo dos valores da ρ .

É de notar que o decréscimo dos valores de ρ nas Séries MO-67% e MO-77% a partir das temperaturas 797°C e 772°C, respectivamente, não se deve ao aumento da porosidade residual, mas sim, devido a uma densificação não uniforme. Um fenómeno idêntico que pode justificar este facto é o “efeito de escudo”, descrito por Takayama et al [70]. Com o aumento da temperatura, aumenta a taxa de difusão e, conseqüentemente, os colos entre as partículas crescem mais rapidamente. A partir de uma determinada temperatura, o crescimento dos colos é tal, que o material começa a comportar-se como um metal maciço, impedindo a penetração das micro-ondas (“efeito de escudo”). Conseqüentemente, os segmentos continuam a densificar à superfície, mantendo-se porosos no seu interior. Nalguns casos, a densificação à superfície pode originar distorções no material e levar ao aparecimento de fissuras (Figura 4.2).

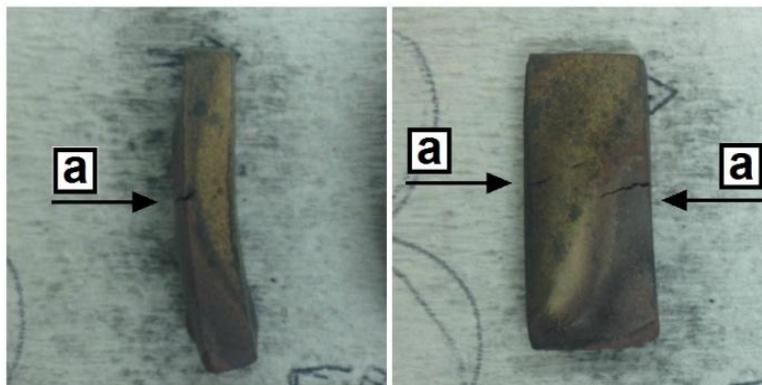


Figura 4.2 - Aparecimento de fissuras à superfície de um segmento da Série MO-77%. Condições do ciclo térmico: 822°C/5min.

Em relação à Série MO-57%, este fenómeno já não se verifica. Uma possível justificação para o comportamento observado, pode estar relacionada com o facto de quanto maior for a porosidade do material, menor será a sua condutividade e, conseqüentemente, maior a profundidade de penetração das micro-ondas, promovendo uma densificação mais uniforme dos segmentos [65].

Em relação às temperaturas óptimas de sinterização, no caso da Série MO-77%, tal como já foi referido, situa-se entre os 722°C e os 747°C, registando-se valores de ρ de 92% e 93%, respectivamente. Na Série MO-67%, a gama de temperaturas para a qual se obtêm os maiores valores de ρ (da ordem dos 92%) está compreendida entre os 722°C e os 772°C. A partir dos 797°C, verifica-se uma ligeira dispersão dos resultados, possível consequência do referido fenómeno de “efeito de escudo”. Relativamente à Série MO-57%, o patamar de temperatura óptima de sinterização estende-se entre os 797°C e os 872°C, registando-se valores de ρ superiores a 94%. Deste modo, verifica-se que, quanto maior é a densidade em verde, menor é a temperatura óptima de sinterização.

No entanto, a extensão do patamar de sinterização também diminui, o que se traduzirá numa maior dificuldade, no controlo da densificação dos segmentos durante o processo MO.

Finalmente, verifica-se que para a Série MO-57%, entre os 772°C e os 847°C, o valor da $\% \rho$ mantém-se nos 95%, o que significa que o material apenas tem porosidade fechada, dificilmente eliminada sem auxílio de pressão ou através da fusão de algum dos seus constituintes que, por capilaridade, possa preencher os poros isolados. No entanto, a partir dos 872°C, verifica-se um aumento do valor de $\% \rho$, que pode ser justificado por um dos constituintes da liga metálica (p.ex. o bronze), fundir nesta gama de temperaturas. A formação de fase líquida em excesso pode levar à deformação dos segmentos, tal como, se verificou no ciclo térmico a 922°C.



Figura 4.3 - Segmento deformado devido à formação de fase líquida em excesso. Condições do ciclo térmico: 922°C/5min.

4.7.3. Série MO - Análise do efeito da temperatura e do tempo de patamar na densificação

O Gráfico 4.10 mostra a variação da densidade com o tempo de patamar, para a Série MO-57%.

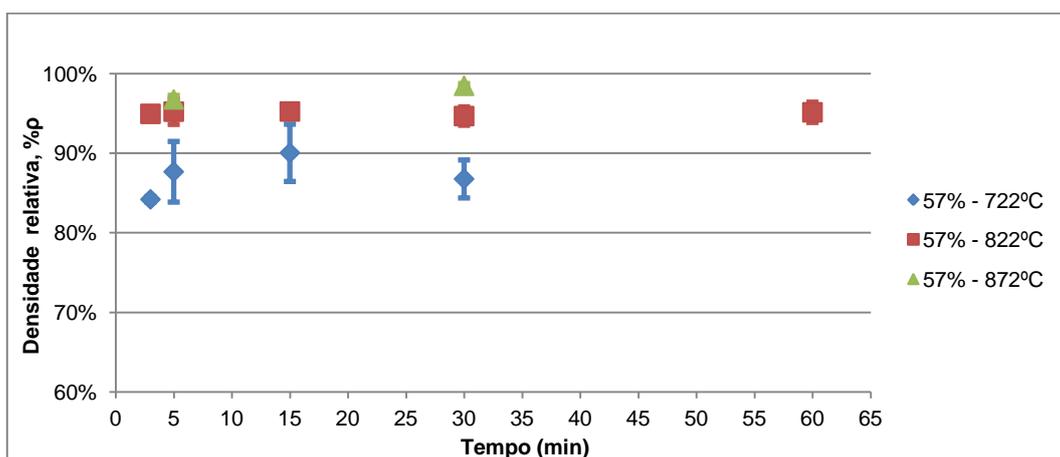


Gráfico 4.10 - Efeito do tempo de patamar na densificação de segmentos da Série MO-57%, às seguintes temperaturas de sinterização: 722°C, 822°C e 872°C.

Como se pode observar no Gráfico 4.10, à temperatura de sinterização 822°C, a variação entre valores de $\% \rho$ é pouco significativa não se tendo qualquer dependência do tempo de patamar, na densificação dos segmentos. O facto de, ao cabo de 3 min, já se ter atingido uma densificação da ordem dos 95% e de, à referida temperatura, não ter ocorrido a formação de fase líquida significativa, pode justificar esta constatação.

Nos ciclos a 872°C, verifica-se um ligeiro aumento no valor da $\% \rho$, entre os 5 *min* e os 30 *min*, de 97% para 99%, respectivamente. Devido ao facto de os valores de $\% \rho$ dos segmentos serem superiores a 95%, pode indicar que, a esta temperatura, há formação de fase líquida por fusão de um dos constituintes da liga metálica e, como tal, o aumento da densidade observado possa estar relacionado com o mecanismo de sinterização em presença de fase líquida. Deste modo, o aumento do tempo de patamar permite que mais fase líquida preencha os poros isolados dos segmentos e, conseqüentemente, estes continuem a densificar.

Em relação aos segmentos sinterizados a 722°C, observa-se uma variação não linear dos valores de $\% \rho$, para os diferentes tempos em patamar, com desvios padrão de aproximadamente 3%, para os 5 *min*, 15 *min* e 30 *min*. Esta dispersão dos resultados pode dever-se ao facto da referida temperatura ser uma temperatura intermédia do processo de sinterização. Deste modo, não se verifica uma variação significativa entre a densificação dos segmentos e o tempo de patamar.

4.7.4. Série FS - Análise do efeito da temperatura e da densidade em verde na densificação

O Gráfico 4.11 mostra a curva de densificação dos segmentos das Séries FS-57%, FS-67% e FS-77%, em função da temperatura de sinterização. O tempo de patamar de sinterização dos ciclos foi de 5 *min*, para efeito comparativo.

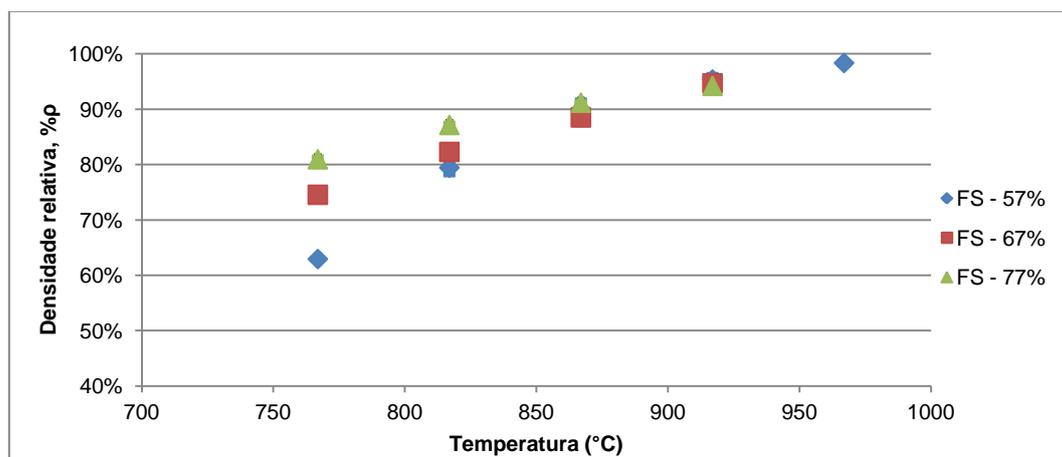


Gráfico 4.11 – Curvas de densificação das Séries FS-57%, FS-67% e FS-77%. (Tempo de patamar – 5min).

Comparando as três curvas, é evidente que, entre os 767°C e os 817°C, quanto maior é o valor de $\% \rho_{verde}$, maior será o valor de $\% \rho$ dos segmentos sinterizados. Nesta gama de temperaturas, a taxa de difusão é menor e, conseqüentemente, é necessário mais tempo de patamar para que os segmentos com menor densidade em verde possam atingir os valores de densidade final daqueles obtidos a partir de segmentos com maior densidade em verde.

A partir dos 867°C, constata-se que, indendentemente do valor de $\% \rho_{verde}$, o valor de $\% \rho$ é semelhante nos casos em estudo. Com o aumento da temperatura, a taxa de difusão aumenta e, conseqüentemente, aumenta o transporte de massa entre as partículas promovendo uma eliminação mais rápida da porosidade. A partir dos valores de $\% \rho$ de 90-92%, a densificação dos segmentos começa a ser mais lenta, uma vez que os poros começam a ficar isolados.

Para os ciclos a 917°C, obtiveram-se valores de $\% \rho$ a rondar os 95%, o que significa que os segmentos apenas contêm porosidade fechada. Como tal, pode-se concluir que a temperatura ótima do processo de FS para esta liga metálica, rondará a temperatura de 917°C.

Os resultados obtidos para o ciclo térmico, à temperatura de 967°C, mostram que houve um aumento da densificação para os 98%, possivelmente, em resultado da fusão de um dos constituintes da liga. Isto terá que ser alvo de investigação à posteriori.

4.7.5. Condições óptimas do processo de sinterização híbrida por micro-ondas

Conforme foi discutido em 4.7.2, verifica-se a existência de uma relação entre a densidade em verde e a densidade final dos segmentos, isto é, quanto maior for o valor de $\% \rho_{verde}$, menor será a temperatura de sinterização. No entanto, a extensão do patamar também será menor o que implica a necessidade de um controlo mais apertado do processo, sob pena de se verificar o fenómeno de “efeito de escudo” e, conseqüentemente, a distorção dos segmentos. Constatou-se, também, que os maiores valores de $\% \rho$ (da ordem dos 95%) são obtidos para a Série MO-57%, pelo que se considera que, para a liga seleccionada, a densidade em verde mais adequada ao processo MO, não deverá exceder os 57%.

A análise da densificação dos segmentos em função das temperaturas de sinterização para a Série MO-57%, permitiu identificar um intervalo de temperaturas (797°C – 872°C), para o qual se obtém valores de $\% \rho$ da ordem dos 95%. Deste modo, optou-se por seleccionar a temperatura intermédia do intervalo, ou seja, de 822°C, de modo a garantir que, caso haja ligeiros desvios no controlo da temperatura, estes não afectem os valores de densidade final.

Relativamente à duração do patamar de sinterização, não se observa uma dependência significativa entre o tempo de patamar e a densificação dos segmentos. Porém, para um melhor controlo da temperatura de sinterização durante o processo, optou-se por fixar o tempo de patamar em 5 *min*, em vez dos 3 *min*, utilizados no processo de fabrico por HP.

Em resumo, após a análise dos resultados de densificação das diferentes séries obtidas pelo processo MO, em função da variação dos parâmetros considerados relevantes para o processo, nomeadamente, a densidade em verde, a temperatura de sinterização e o tempo de patamar de sinterização, concluiu-se que as condições óptimas do processo são as indicadas na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Condições óptimas de produção de segmentos por MO.

$\% \rho_{verde}$	$T_{sinterização}$ (°C)	$t_{patamar}$ (<i>min</i>)
57%	822	5

5. Caracterização física, mecânica e microestrutural de segmentos

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados relativos à caracterização física, mecânica e microestrutural de segmentos, quer da matriz, quer do CMM, produzidos pelas técnicas de sinterização por MO e por HP.

5.1. Análise granulométrica

As distribuições de tamanhos de partícula da mistura de pós da matriz metálica, do CMM e dos diamantes, são apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Diâmetros característicos da mistura de pós da matriz metálica, do CMM e dos diamantes, obtidos por difracção de LASER.

Material	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Matriz metálica	2,96	8,58	17,25
CMM	2,99	8,61	17,47
Diamante	202,83	359,66	468,40

Os segmentos, matriz e CMM, produzidos por sinterização por MO e por HP, foram compactados a partir da mesma mistura de pós – “Batch 2 - Caracterização”. Como se pode constatar, os valores dos diâmetros característicos obtidos são comparáveis aos da matriz metálica do “Batch 1 – Ciclos Térmicos” (cf. Tabela 4.2), pelo que é possível inferir que os dois lotes são semelhantes.

5.2. Selecção da densidade em verde

Conforme discutido no capítulo anterior, a densidade em verde é um parâmetro importante no processo MO. Os valores de $\% \rho_{verde}$ obtidos, quer para os segmentos da matriz, quer para os segmentos do CMM, são apresentados neste sub-capítulo.

5.2.1. Segmentos da matriz

O valor da densidade em verde dos compactados para a produção de segmentos por MO, foi seleccionada de acordo com o estudo realizado em 4.7.2 e 4.7.5. A força e respectiva pressão de compactação aplicadas foram de 37 kN e de 161 MPa (cf. Tabela 4.3). O valor de ρ_{verde} obtido foi de $4,62 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$. Tendo em conta o valor de ρ_{real} dos segmentos da matriz produzidos por HP ($8,24 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$; cf. Tabela 5.4) obteve-se um valor de $\% \rho_{verde}$ de $56,7 \pm 0,3\%$.

5.2.2. Segmentos do CMM

Não tendo sido possível realizar um estudo preliminar para avaliar o efeito da pressão de compactação na densidade em verde da mistura de pós do CMM, aplicou-se uma força de compactação igual à aplicada aos segmentos da matriz. O valor de ρ_{verde} obtido para os segmentos do CMM foi de $4,61 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$. Tendo em conta o valor de ρ_{real} dos segmentos do CMM produzidos por HP ($8,11 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$; cf. Tabela 5.4) obteve-se um valor de $\% \rho_{verde}$ de $56,8 \pm 0,2\%$, ou seja, semelhante ao da matriz.

5.3. Ciclos de sinterização

Neste sub-capítulo, é apresentada a informação relativa aos ciclos térmicos de MO e HP.

5.3.1. Sinterização de segmentos por HP

Os segmentos sinterizados por HP, quer da matriz, quer do CMM, foram designados por HP-Matriz e HP-CMM, respectivamente. O ciclo térmico de sinterização das referidas séries foi idêntico ao apresentado no Gráfico 4.2. A temperatura de sinterização, T , o tempo de ciclo até ao início do patamar, t_1 , o tempo de ciclo após patamar, t_2 , e a duração total de ciclo, t_3 , constam na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Informação relativa ao ciclo de produção da Série HP.

Série	T (°C)	t_1 (min)	t_2 (min)	t_3 (min)
HP	850	10,5	13,5	17 (400°C)

Os segmentos das Séries HP-Matriz e HP-Compósito foram produzidos durante o mesmo ciclo de sinterização. Sinterizaram-se 33 segmentos da matriz e 22 segmentos do CMM.

5.3.2. Sinterização de segmentos por MO

Os segmentos da matriz e do CMM, produzidos por MO, foram designados por MO-Matriz e MO-CMM, respectivamente. A temperatura de sinterização e o respectivo tempo de patamar foram seleccionados com base nos resultados do estudo realizado no capítulo anterior (cf. 4.7.5). As curvas de aquecimento dos ciclos de sinterização das Séries MO-Matriz e MO-CMM foram semelhantes às apresentadas para a temperatura de 822°C no Gráfico 4.3. A informação relativa ao ciclo MO, consta na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Informação relativa ao ciclo de produção da Série MO.

Série	T (°C)	t_1 (min)	t_2 (min)	t_3 (min)
MO	822	12	17	36 (350°C)

Realizaram-se 16 ciclos para a série MO-Matriz, ou seja, um total de 32 segmentos sinterizados. Relativamente à série MO-CMM, efectuaram-se 11 ciclos, tendo sido obtidos 22 segmentos sinterizados.

5.4. Caracterização física e mecânica dos segmentos

Após a produção dos segmentos, procedeu-se à respectiva caracterização física e mecânica, de acordo com os procedimentos descritos em 3.6. Seguidamente, são apresentados os resultados obtidos.

5.4.1. Densidade e densidade real

As densidades dos segmentos das Séries MO-Matriz e MO-CMM foram determinadas pelo método de Arquimedes. Os valores, máximo e mínimo, obtidos para cada ciclo de produção, são mostrados no Gráfico 5.1 e 5.2. O valor médio da densidade de cada série, foi calculado através da média aritmética dos valores de densidade obtidos.

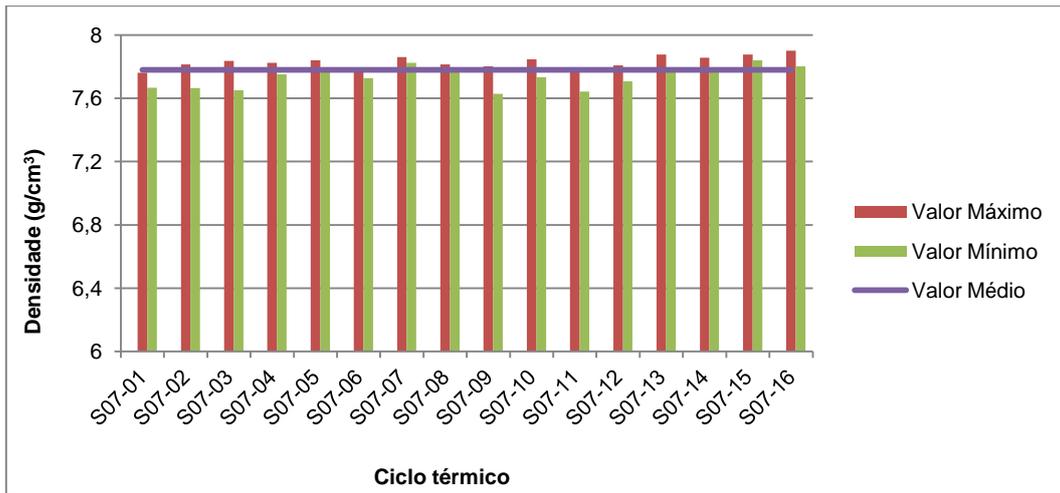


Gráfico 5.1 - Valores de densidade dos segmentos MO-Matriz.

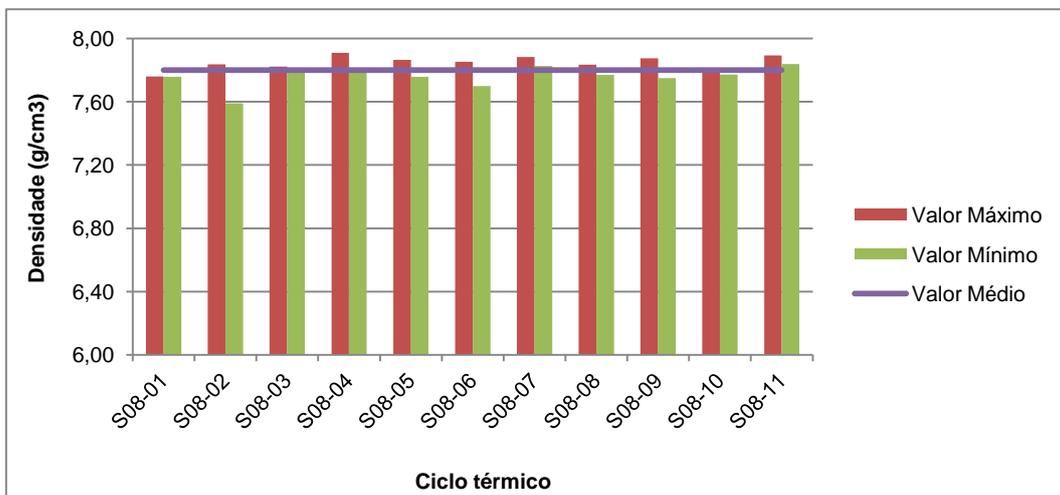


Gráfico 5.2 - Valores de densidade dos segmentos MO-CMM.

No caso dos segmentos produzidos por HP, os valores de ρ e de ρ_{real} foram determinados pelo método de Arquimedes e por picnometria de hélio, respectivamente.

Os resultados das densidades e porosidade obtidos para n segmentos de cada série, são mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Valores de densidade e porosidade das séries MO e HP.

Série	n	ρ (g/cm^3)	ρ_{real} (g/cm^3)	$\% \rho$	Porosidade
MO-Matriz	32	$7,78 \pm 0,07$	-	$94,4 \pm 0,09\%$	5 – 6%
HP-Matriz	33	$8,23 \pm 0,02$	$8,24 \pm 0,01$	100%	-
MO-CMM	22	$7,80 \pm 0,07$	-	$96,2 \pm 0,09\%$	4 – 5%
HP-CMM	22	$8,09 \pm 0,02$	$8,11 \pm 0,01$	100%	-

5.4.2. Módulos de elasticidade

Na Tabela 5.5, são apresentados os valores do módulo de Young dinâmico, do módulo de torção e do coeficiente de Poisson (μ) determinados para n segmentos de cada série, segundo a norma ASTM E1876–01(2006) [75], assumindo que os materiais são isotrópicos (no caso da determinação do μ).

Tabela 5.5 - Valores do módulo de Young dinâmico, do módulo de torção e do coeficiente de Poisson, obtidos para as Séries MO-Matriz, HP-Matriz, MO-CMM e HP-CMM.

Série	<i>n</i>	<i>E</i> (GPa)	<i>G</i> (GPa)	μ
MO-Matriz	32	165 ± 3	64 ± 3	0,275 ± 0,030
HP-Matriz	33	193 ± 2	76 ± 1	0,267 ± 0,010
MO-CMM	22	178 ± 5	68 ± 3	0,309 ± 0,011
HP-CMM	22	196 ± 3	75 ± 1	0,305 ± 0,008

5.4.3. Dureza Vickers

Os valores de *HV1* das Séries MO-Matriz e HP-Matriz foram determinados, segundo a norma ISO 6507-1 (2005) [76]. Os resultados obtidos para 3 segmentos de cada série, constam na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Valores de dureza das Séries MO-Matriz e HP-Matriz.

Série	<i>HV1</i>
MO-Matriz	260 ± 37
HP-Matriz	331 ± 24

As distribuições dos valores de *HV1*, para um segmento característico de cada série, estão representadas nos Gráficos 5.3 e 5.4.

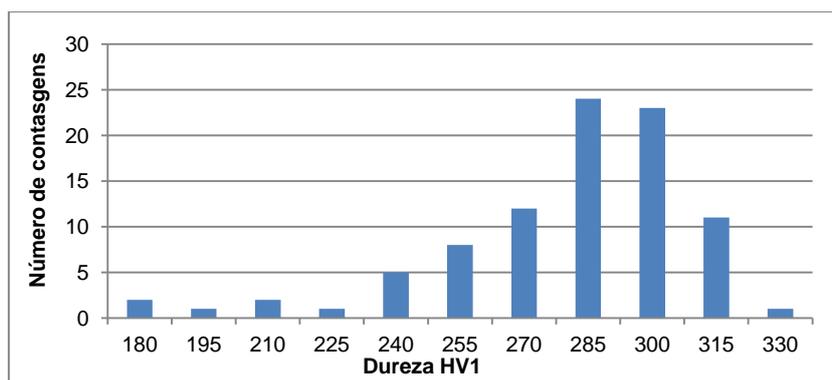


Gráfico 5.3 - Distribuição dos valores de HV1 de um segmento característico da Série MO-Matriz.

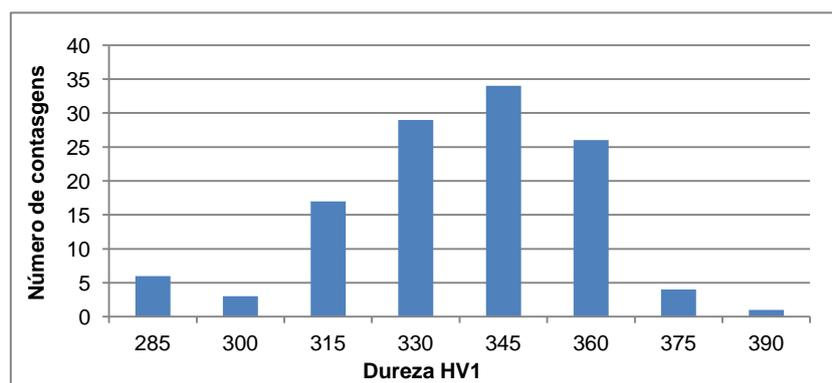


Gráfico 5.4 - Distribuição dos valores de HV1 de um segmento característico da Série HP-Matriz.

Verifica-se que as distribuições de ambos os segmentos têm um comportamento gaussiano, ou seja, seguem uma distribuição normal. No entanto, a Série MO-Matriz apresenta uma maior dispersão de valores.

5.4.4. Rugosidade

Os parâmetros de rugosidade, R_a , R_z , R_q e $R_{máx}$, foram determinados, de acordo com o procedimento descrito em 3.6.4. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Valores dos parâmetros de rugosidade dos segmentos das referidas séries.

Série	n	$R_a(\mu m)$	$R_z(\mu m)$	$R_q(\mu m)$	$R_{máx}(\mu m)$
MO-Matriz	3	0,12±0,05	0,9±0,5	0,21±0,10	2,1±1,5
HP-Matriz	3	0,19±0,08	1,2±0,4	0,31±0,13	2,1±0,8
MO-CMM	3	3,9±2,3	19,5±11,6	5,8±3,0	33,9±16,8
HP-CMM	3	1,5±0,5	8,6±3,3	2,1±0,7	13,7±5,6

5.4.5. Ensaio à flexão em 3 pontos

Ensaíram-se à flexão em 3 pontos, n segmentos das Séries MO-Matriz, HP-Matriz, MO-CMM e HP-CMM, de acordo com a norma ISO 3327 (2009) [77]. As condições de cada ensaio foram descritas em 3.6.5. Os valores obtidos para tensão de ruptura constam na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Valores da tensão de ruptura obtidos, após o ensaio à flexão em 3 pontos.

Série	n	$\sigma_R (MPa)$
MO-Matriz	30	1106±120
HP-Matriz	30	1246±78
MO-CMM	22	1039±83
HP-CMM	22	986±120

5.4.5.1. Tratamento estatístico dos valores de resistência à flexão em 3 pontos

Com base nos resultados obtidos no ensaio à flexão em 3 pontos, determinaram-se os parâmetros da estatística de Weibull, segundo a norma ASTM C1239 (2013) [79]. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Valores dos parâmetros da estatística de Weibull para as referidas séries.

Série	m	$\sigma_0 (MPa)$	$m_{0,95}$	$m_{0,05}$	$\sigma_{0,95} (MPa)$	$\sigma_{0,05} (MPa)$
MO-Matriz	11,3	1157	13,8	8,4	1193	1123
HP-Matriz	16,8	1283	20,5	12,6	1309	1258
MO-CMM	16,4	1074	20,5	11,5	1101	1048
HP-CMM	9,4	1058	11,8	6,6	1105	1014

Observa-se que o m é superior para os segmentos das Séries HP-Matriz e MO-CMM, o que sugere que a respectiva distribuição de defeitos é mais homogénea no caso destes segmentos.

5.4.6. Fratografia

Após os ensaios à flexão em 3 pontos, analisaram-se as superfícies de fractura de modo a identificar o tipo de defeito crítico, a sua geometria e respectiva dimensão, de acordo com o procedimento descrito em 3.6.6.

5.4.6.1. Identificação do tipo de defeito e geometria

Nas Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4, são mostrados exemplos dos defeitos críticos típicos de cada uma das séries analisadas.

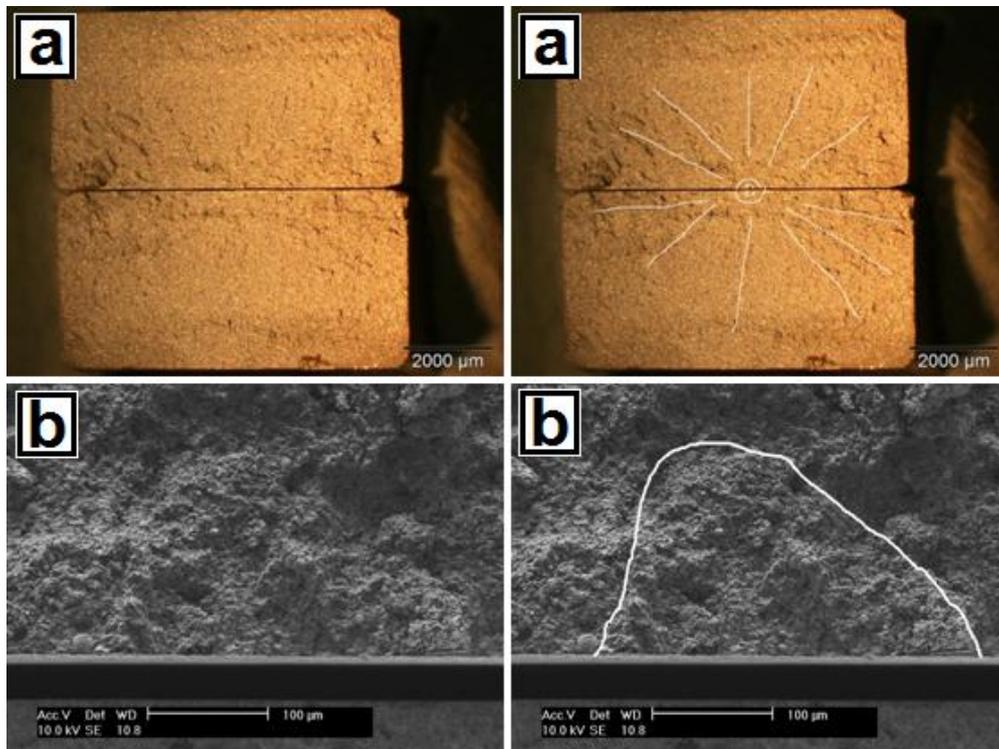


Figura 5.1 - Exemplo de identificação do defeito crítico em segmento da série MO-Matriz. Imagens obtidas pelo: a) Microscópio Olympus SZH, b) MEV - Philips FEG XL30.

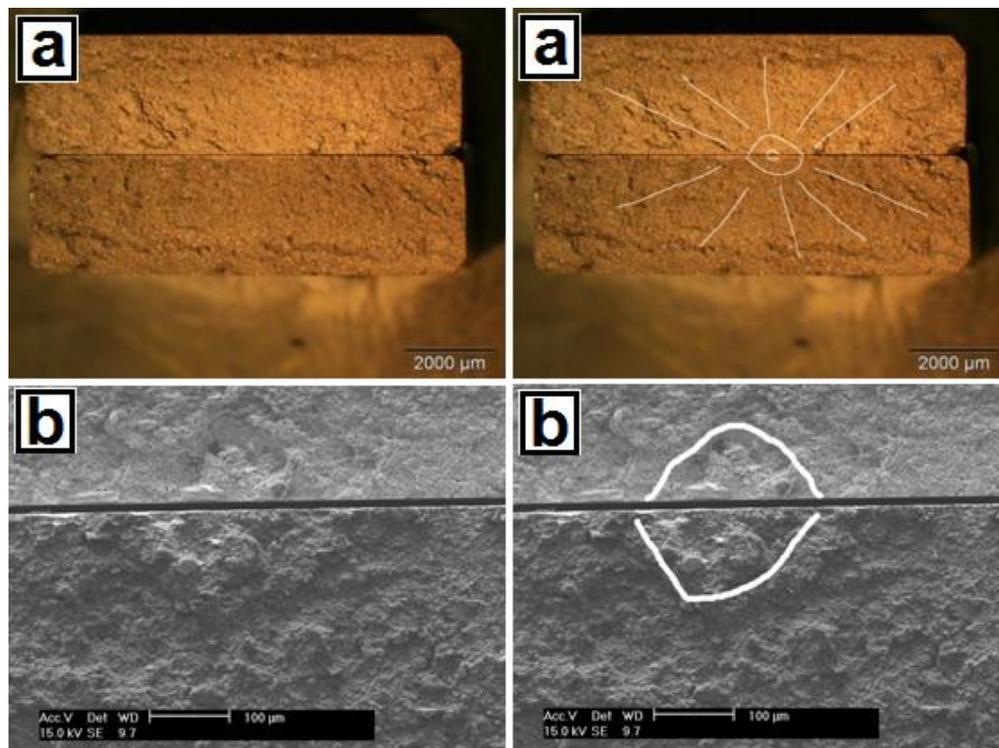


Figura 5.2 - Exemplo de identificação do defeito crítico em segmento da série HP-Matriz. Imagens obtidas pelo: a) Microscópio Olympus SZH, b) MEV - Philips FEG XL30.

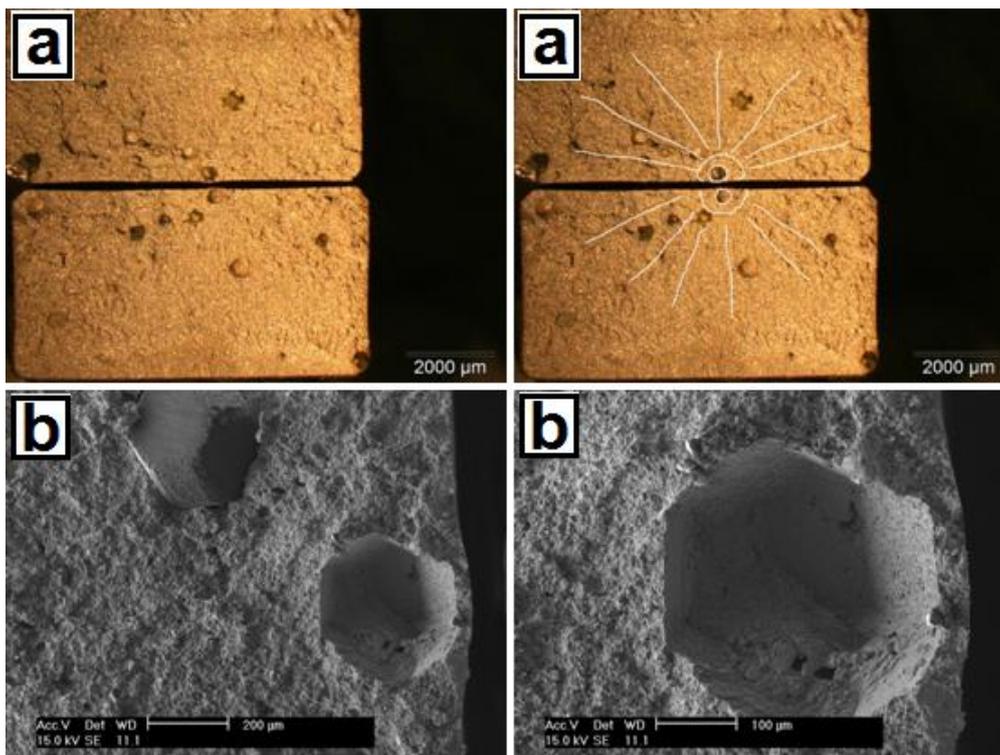


Figura 5.3 - Exemplo de identificação do defeito crítico em segmento da série MO-CMM. Imagens obtidas pelo: a) Microscópio Olympus SZH, b) MEV - Philips FEG XL30.

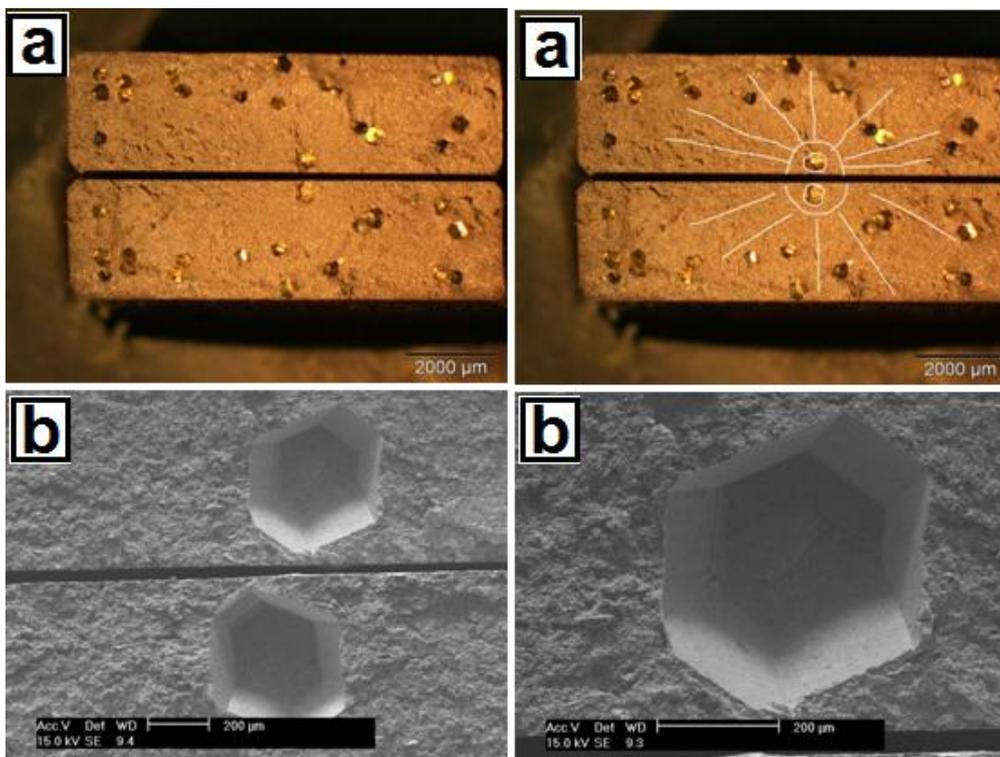


Figura 5.4 - Exemplo de identificação do defeito crítico em segmento da série HP-CMM. Imagens obtidas pelo: a) Microscópio Olympus SZH, b) MEV - Philips FEG XL30.

Através da análise de imagens da superfície de fractura, identificaram-se as origens e as geometrias dos defeitos críticos das séries estudadas, conforme se indica na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Origem e geometria do defeito crítico característico das Séries MO-Matriz, HP-Matriz, MO-CMM e HP-CMM.

Série	Origem	Geometria
MO-Matriz	Superficial	Semi-Circular
HP-Matriz	Superficial	Semi-Circular
MO-CMM	Superficial/Sub-superficial	Circular
HP-CMM	Superficial/Sub-superficial	Circular

Adicionalmente, realizaram-se análises qualitativas da composição, onde foram identificados os defeitos críticos das Séries MO-Matriz e HP-Matriz, tendo-se constatado que as mesmas são constituídas por Cu e Sn.

5.4.6.2. Dimensão dos defeitos críticos

Conforme referido em 3.6.6.1, estimaram-se as dimensões dos defeitos críticos. A representação esquemática das geometrias dos defeitos observados (cf. Tabela 3.5).

As dimensões estimadas para as Séries MO-Matriz e HP-Matriz, constam na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Dimensões estimadas dos defeitos críticos das Séries MO-Matriz e HP-Matriz.

Série	n	$2c$ (μm)	a (μm)
MO-Matriz	15	209,4 \pm 38,3	135,5 \pm 34,5
HP-Matriz	12	202,1 \pm 50,0	106,2 \pm 18,1

Por outro lado, as dimensões estimadas dos defeitos críticos de n segmentos, para as Séries MO-CMM e HP-CMM, são apresentadas na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 - Dimensões estimadas dos defeitos críticos das Séries MO-CMM e HP-CMM.

Série	n	$2c$ (μm)	$2a$ (μm)
MO-CMM	14	406,8 \pm 38,3	390,7 \pm 57,3
HP-CMM	13	499,4 \pm 140,3	424,6 \pm 45,6

Na medida da largura do defeito crítico da Série HP-CMM, é de notar o desvio-padrão elevado. Este deve-se ao facto de dois dos segmentos analisados terem tido como origem de fractura um aglomerado de diamantes como exemplificado na Figura 5.5.

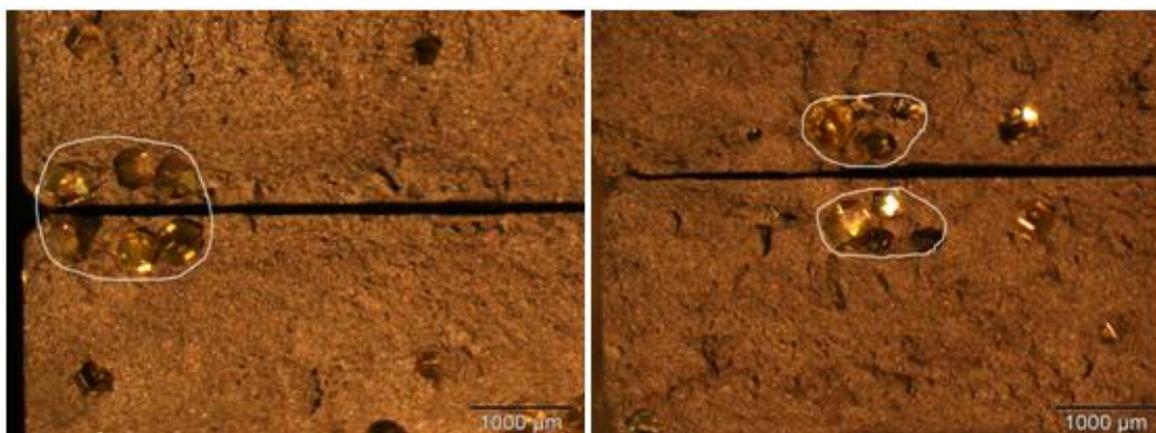


Figura 5.5 – Aglomerado de diamantes que originou a fractura de dois segmentos da série HP-CMM. Imagens obtidas pelo Microscópio Olympus SZH.

5.4.6.3. Estimativa da tenacidade à fractura

O valor de K_{IC} foi estimado através da Equação (3.15), de acordo com a norma de ASTM C1322 (2005) [80]. Os resultados obtidos para n segmentos das referidas séries, são apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 - Valores estimados de tenacidade à fractura para cada série.

Série	n	K_{IC} (MPa. m ^{1/2})
MO-Matriz	15	14,0±1,5
HP-Matriz	12	14,4±1,9
MO-CMM	14	14,8±1,7
HP-CMM	13	15,8±1,5

Verifica-se que os valores de K_{IC} estimados a partir da análise fractográfica, são da mesma ordem para as referidas séries.

5.5. Análise da microestrutura

A aquisição de imagens da microestrutura das diferentes séries permitiu identificar as fases presentes, através de análises qualitativas da composição, por EDS, e determinar o tamanho médio de grão das Séries MO-Matriz e HP-Matriz. Obtiveram-se, ainda, imagens da superfície dos diamantes para analisar à posteriori.

5.5.1. Identificação e análise qualitativa da composição de fases

A aquisição de imagens e respectiva análise foi realizada de acordo com o procedimento descrito em 3.6.7. As Figuras 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9 mostram as microestruturas típicas dos segmentos MO-Matriz e HP-Matriz e respectiva análise qualitativa da composição das fases presentes.

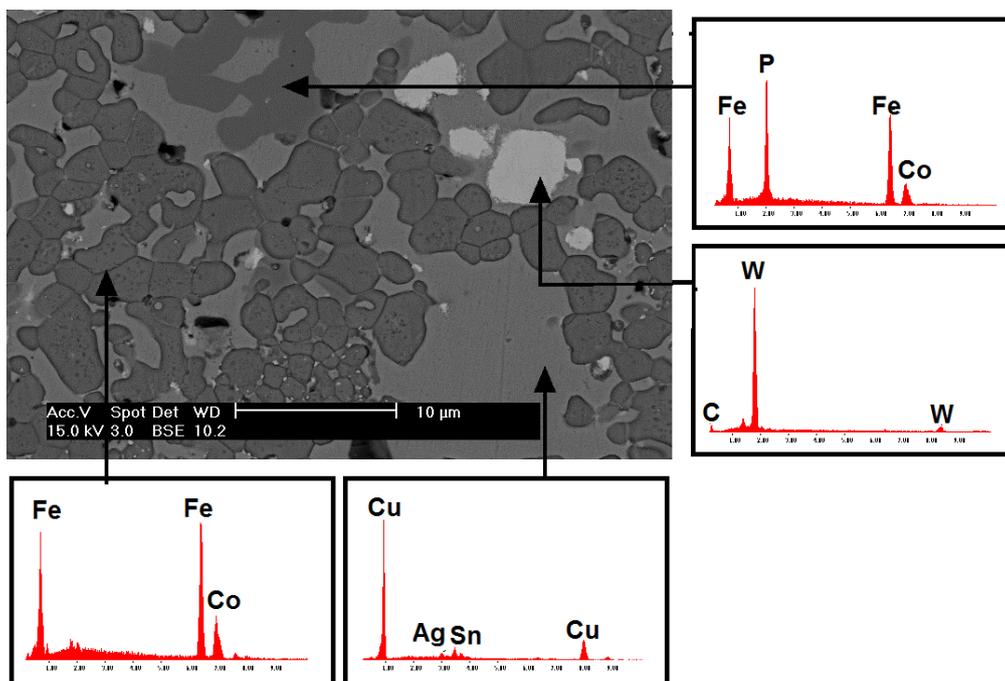


Figura 5.6 - Microestrutura característica da Série MO-Matriz e respectiva análise qualitativa da composição. Imagem obtida pelo MEV – Philips FEG XL30.

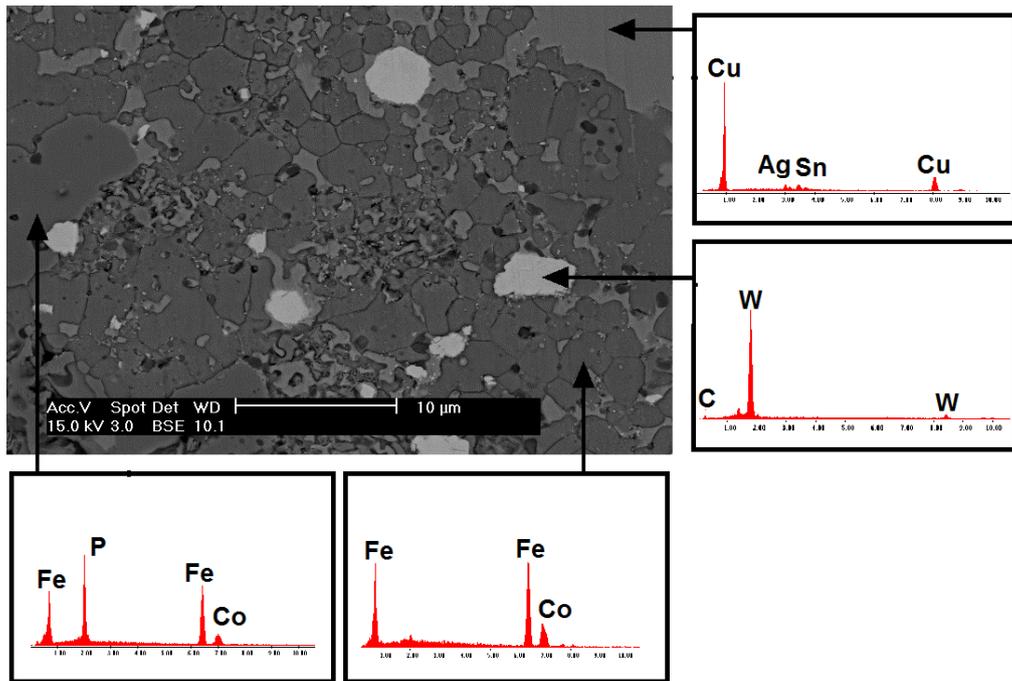


Figura 5.7 - Microestrutura característica da Série HP-Matriz e respectiva análise qualitativa da composição. Imagem obtida pelo MEV – Philips FEG XL30.

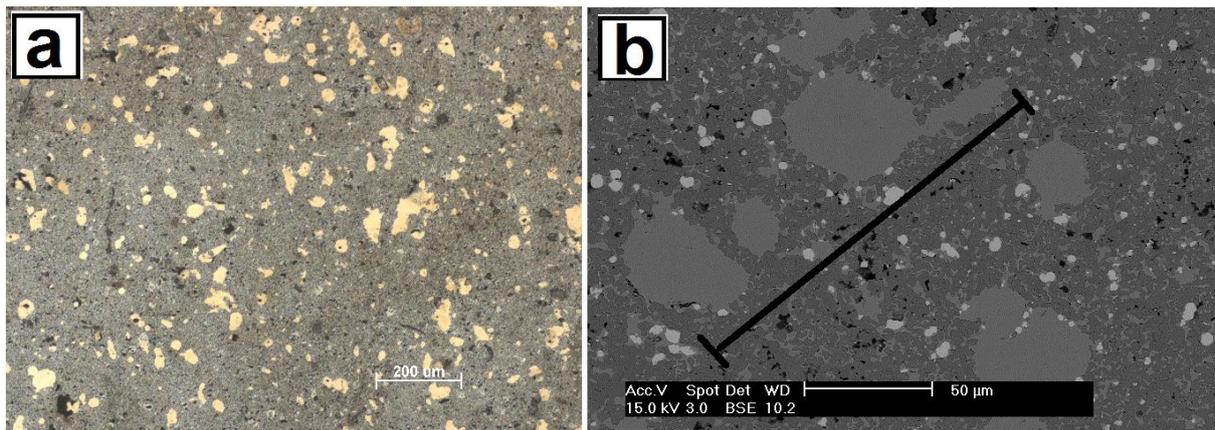


Figura 5.8 - Microestrutura característica da Série MO-Matriz. Imagem obtida pelo: a) Microscópio Zeiss Axiovert 200M; e b) MEV – Philips FEG XL30.

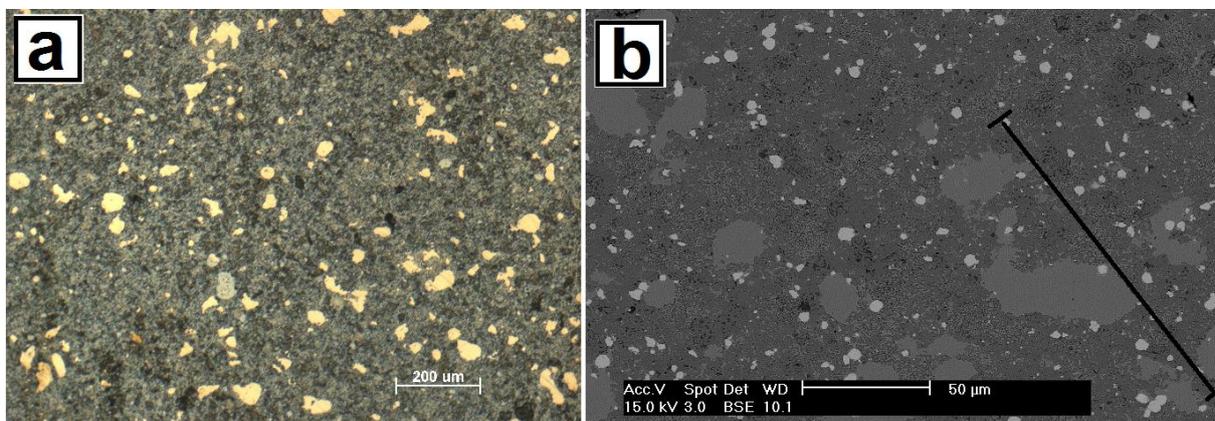


Figura 5.9 - Microestrutura característica da Série HP-Matriz. Imagem obtida pelo: a) Microscópio Zeiss Axiovert 200M; e b) MEV – Philips FEG XL30.

5.5.2. Tamanho médio de grão

O tamanho médio de grão das Séries MO-Matriz e HP-Matriz foi determinado, segundo a norma ASTM E112 (2013) [81]. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 - Tamanho médio de grão das Séries MO-Matriz e HP-Matriz.

Série	ASTM G
MO-Matriz	13
HP-Matriz	13,5

5.5.3. Adesão do diamante à matriz

A Figura 5.10 mostra a superfície de diferentes diamantes, após a fractura de segmentos da Série HP-CMM [a), b) e c)] e da Série MO-CMM [d), e) e f)].

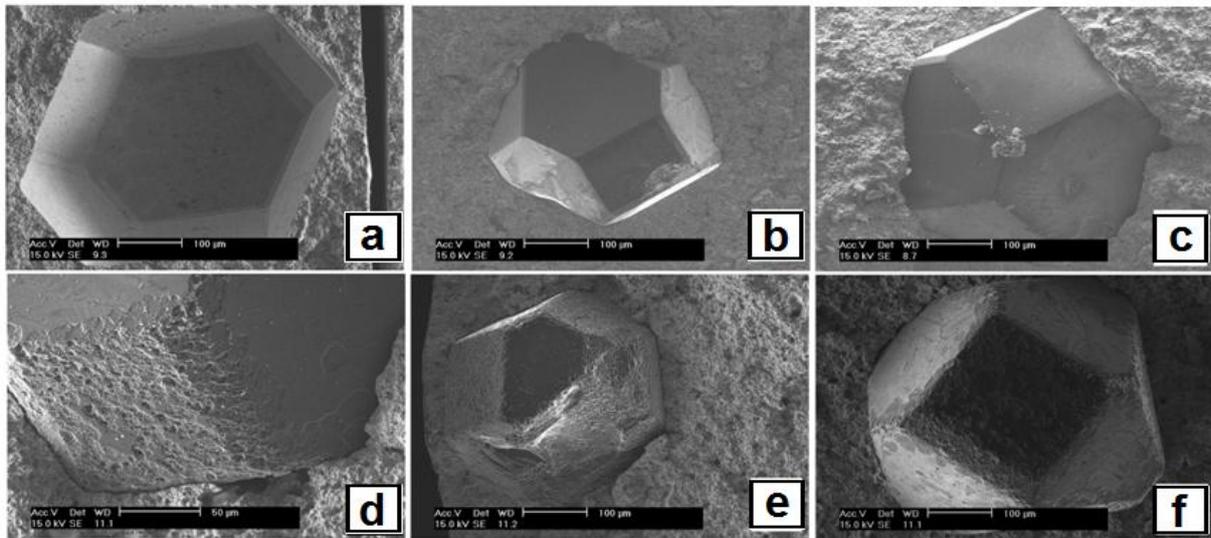


Figura 5.10 - Superfícies de diamantes das Séries HP-CMM [a), b) e c)] e MO-CMM [d), e) e f)]. Imagens obtidas pelo MEV - Philips FEG XL30.

5.6. Discussão

A discussão dos resultados neste sub-capítulo é realizada com base nos resultados obtidos para as Séries HP e MO. Inicialmente, são comparados os ciclos de produção dos segmentos pelas técnicas HP e MO. Seguidamente, são analisados os resultados dos ensaios de caracterização física, mecânica e microestrutural. O tipo de defeito crítico e a sua origem são, também, discutidos.

5.6.1. Ciclos térmicos

A Tabela 5.15 compara a informação relativa aos ciclos de produção típicos para as Séries HP e MO.

Tabela 5.15 - Informação relativa aos ciclos de produção das Séries HP e MO.

Série	T (°C)	t ₁ (min)	t ₂ (min)	t ₃ (min)
HP	850	10,5	13,5	17 (400°C)
MO	822	12	17	36 (350°C)

Como se pode observar na Tabela 5.15, o tempo até se atingir o patamar de sinterização, t₁, foi semelhante em ambos os processos. Relativamente à duração total do ciclo térmico, t₃, o ciclo MO é mais longo que o ciclo HP, sobretudo, na fase de arrefecimento. Ao contrário do que sucede no

processo HP, em que a superfície dos segmentos está em contacto directo com o molde de grafite, permitindo assim um arrefecimento mais rápido e minimizando fenómenos de oxidação, os segmentos MO arrefecem no interior de um tubo de quartzo, em atmosfera controlada, que está colocado dentro do *pod*. Conforme foi referido anteriormente, o *pod* é constituído por um material cerâmico com boas propriedades isolantes e, deste modo, o arrefecimento dos segmentos depende da condução de calor através deste.

5.6.2. Caracterização física e mecânica dos segmentos sinterizados

Neste sub-capítulo, são discutidos os resultados obtidos para as propriedades físicas e mecânicas dos segmentos das referidas séries.

5.6.2.1. Densidade e densidade real

Relativamente à Série HP-Matriz, os valores de densidade determinados por picnometria de hélio ($8,24 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$) e pelo método de Arquimedes ($8,23 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$) são semelhantes. No caso dos segmentos do CMM, os resultados obtidos para a densidade real ($8,11 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$) e para a densidade ($8,09 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$) também foram concordantes. Verifica-se, ainda, que os segmentos da matriz apresentam um valor de densidade superior aos segmentos do CMM, como seria de esperar, tendo em conta a menor densidade dos diamantes (da ordem dos $3,52 \text{ g/cm}^3$) [10].

Conforme se pode observar nos Gráfico 5.1 e 5.2, não se registou uma variação significativa no valor da densidade entre os diferentes ciclos de produção por MO de segmentos, quer da matriz, quer do CMM. Com efeito, obtiveram-se valores de $7,78 \pm 0,07 \text{ g/cm}^3$ e de $7,80 \pm 0,07 \text{ g/cm}^3$, para os segmentos das Séries MO-Matriz e MO-CMM, respectivamente. Os desvio-padrão inferiores a 1%, corroboram a reprodutibilidade do processo. Os valores de densidade relativa obtidos para a Série MO-CMM ($96,2 \pm 0,09\%$) são da mesma ordem dos valores registados por Schmidt et al [9], para pós de Co contendo diamantes sinterizados por MO (95% – 97%).

5.6.2.2. Módulos de elasticidade e dureza vickers

Com base nos valores indicados na Tabela 5.5, constata-se que os valores de E e G obtidos para os segmentos produzidos por HP são superiores (cerca de 10% – 15%) aos valores obtidos para os segmentos produzidos por MO. Entre as Séries HP-Matriz e HP-CMM, não se registou uma diferença significativa de valores. Pelo contrário, no caso dos segmentos produzidos por sinterização por MO, a Série MO-CMM apresentou valores de E e G ligeiramente superiores (da ordem dos 6% – 8%) aos determinados para a Série MO-Matriz. Atendendo a que E e G são propriedades intrínsecas dos materiais, dependentes da composição química, microestrutura, defeitos (i.e. poros), entre outros, a porosidade presente no segmentos MO (cf. Tabela 5.4) pode justificar esta diferença nos resultados.

Os coeficientes de Poisson determinados situam-se na gama de valores esperados para ligas metálicas (0,250 – 0,350) [82] e foram semelhantes tanto, nos segmentos da matriz, como, nos segmentos do CMM, para ambos os processos.

Os valores de $HV1$ dos segmentos da matriz sinterizados no forno micro-ondas ($260 \pm 37 \text{ HV1}$) são inferiores aos obtidos para os segmentos sinterizados por HP ($331 \pm 24 \text{ HV1}$). Tendo em

consideração que, a dureza de um material corresponde à resistência à penetração, ou à deformação permanente da sua superfície, esta constatação, também, poderá estar associada à existência de porosidade nos segmentos da Série MO-Matriz.

5.6.2.3. Resistência à flexão

Os valores de σ_R para as Séries MO-Matriz ($1106 \pm 120 \text{ MPa}$) e HP-Matriz ($1246 \pm 78 \text{ MPa}$) foram superiores aos valores das Séries MO-CMM ($1039 \pm 83 \text{ MPa}$) e HP-CMM ($986 \pm 120 \text{ MPa}$).

Esta diferença pode estar relacionada com a dimensão do defeito crítico. Enquanto que, no caso dos segmentos do CMM, a fractura teve origem em diamantes localizados à superfície, com dimensões da ordem dos $400 \mu\text{m}$ (cf. Tabela 5.12), no caso dos segmentos da matriz, o defeito crítico tem menores dimensões, da ordem dos $100 - 200 \mu\text{m}$ (cf. Tabela 5.11).

Em relação às Séries MO-CMM e HP-CMM, os valores medidos foram semelhantes, devido ao facto da origem da fractura ter sido a mesma (i.e. os diamantes). No caso dos segmentos da matriz, a fractura teve a sua origem em aglomerados de partículas de bronze, conforme se discute mais adiante. Deste modo, a ligeira diferença entre os valores medidos para estes segmentos, pode dever-se ao facto da matriz da Série HP ser mais homogénea e, como tal, haver uma melhor distribuição das partículas de bronze na mesma. Além disso, verificou-se que as dimensões dos defeitos críticos (isto é, a extensão dos aglomerados de bronze) são ligeiramente superiores no caso da Série MO-Matriz (cf. Tabela 5.11).

5.6.3. Identificação do defeito crítico

A análise fractográfica dos segmentos do CMM produzidos por MO e por HP, permitiu inferir que as fracturas de ambas as séries, tiveram a sua origem em diamantes localizados à superfície ou próximos da superfície. Deste modo, identificou-se a geometria do defeito crítico como sendo próxima da circular, com dimensões da ordem das dimensões dos diamantes (cf. Tabela 5.1), de acordo com a Tabela 5.12.

Relativamente à análise da superfície de fractura dos segmentos da matriz, constatou-se que todas as fracturas tiveram origem em defeitos superficiais, com profundidades de defeito, a , compreendidas entre os $105 - 230 \mu\text{m}$, no caso da Série MO-Matriz, e entre $90 - 145 \mu\text{m}$, no caso dos segmentos da Série HP-Matriz analisados.

Com base nos resultados obtidos para os parâmetros de rugosidade (cf. Tabela 5.7), verifica-se que os valores de $R_{m\acute{a}x}$, para ambas as séries, são da ordem dos $2 \mu\text{m}$, consideravelmente inferiores às dimensões dos defeitos estimadas por fractografia. Deste modo, é de esperar que a preparação superficial das amostras não tenha tido influência na origem da fractura durante o ensaio à flexão em 3 pontos.

De acordo com 5.4.6.1, a análise EDS efectuada à superfície de fractura, permitiu identificar a presença de Cu e Sn (ou seja, bronze). Analisando a microestrutura de segmentos das Séries MO-Matriz (Figura 5.8) e HP-Matriz (Figura 5.9), identificam-se aglomerados de partículas de bronze (cujo, d_{50} é da ordem dos $36 \mu\text{m}$). Estes aglomerados podem ter uma extensão superior a $100 \mu\text{m}$.

Deste modo, tendo em consideração, a dimensão do defeito estimada por fractografia, a análise EDS efectuada à região de fractura e a identificação de aglomerados de bronze pela análise da microestrutura, é possível inferir que a origem do defeito crítico nos segmentos da matriz foram os referidos aglomerados de bronze e, como tal, de modo a melhorar as propriedades mecânicas da matriz, terá de se equacionar a utilização de pós de bronze com granulometrias inferiores.

5.6.4. Análise da microestrutura

Conforme se mostra nas Figura 5.6 e 5.7, as microestruturas das Séries HP-Matriz e MO-Matriz são semelhantes, tendo-se identificado as mesmas fases, por análise EDS. No entanto, verificou-se uma ligeira diferença no tamanho médio de grão, entre os valores obtidos para os segmentos MO-Matriz (*ASTM G 13*) e para os segmentos HP-Matriz (*ASTM G 13,5*). Uma das possíveis razões para esta ligeira diferença pode estar relacionada com a duração do ciclo de sinterização (até ao final do patamar de sinterização), superior em cerca de 4 *min*, no caso da Série MO-Matriz.

5.6.5. Adesão do diamante à matriz

Na Figura 5.10, verificou-se que a superfície dos diamantes nos segmentos da Série MO-CMM é mais rugosa, comparativamente à superfície dos segmentos produzidos por HP. Conforme referido em 2.2.9, os diamantes são transparentes às micro-ondas, à temperatura ambiente. No entanto, o valor do factor de perdas dieléctricas aumenta com o aumento da temperatura [63]. Como tal, este facto pode estar relacionado com a adesão de material à superfície do diamante, isto é, no caso da MO, o factor de perdas dieléctricas do diamante pode ter aumentado até um valor crítico, acima do qual ocorreu interacção com as micro-ondas, deixando de ser transparente. Ao absorver as micro-ondas, o diamante produz calor e, conseqüentemente, reagiu com a matriz, o que poderá explicar a referida adesão. As implicações desta observação no desempenho das ferramentas deverão ser estudadas em trabalhos futuros.

6. Conclusões

As micro-ondas desempenham um papel no processo de densificação da liga metálica estudada. Com efeito, verificou-se que, comparativamente ao processo FS, o processo MO permitiu reduzir a temperatura óptima de sinterização em cerca de 90°C, de 140°C e de 170°C, para segmentos com densidade em verde de 57%, de 67% e de 77%, respectivamente.

A densidade em verde é um parâmetro importante no processo MO da liga estudada. O aumento da densidade em verde dos 57% para os 77%, traduziu-se numa redução da temperatura óptima de sinterização de cerca de 80°C. Todavia, registou-se, também, uma redução do patamar de sinterização, de 75°C para 25°C. Constatou-se, ainda, que os segmentos mais densos (da ordem dos 95%) foram obtidos para a densidade em verde de 57%.

As condições óptimas do processo de sinterização por MO para a referida liga metálica, em função dos parâmetros estudados, são: densidade em verde de 57%, temperatura de sinterização de 822°C e tempo de patamar de 5 *min*.

Os segmentos da matriz sinterizados por MO apresentam valores de dureza e de módulo de Young ligeiramente inferiores aos obtidos para os segmentos sinterizados por HP, da ordem dos 20% e 15%, respectivamente. Esta diferença pode ser explicada pelo facto da pressão utilizada na sinterização por HP contribuir para a eliminação da porosidade residual. Em linha com esta observação, a tensão de ruptura determinada para os segmentos da matriz sinterizados por MO ($1106 \pm 120 \text{ MPa}$) foi, também, ligeiramente inferior à obtida aos segmentos fabricados por HP ($1246 \pm 78 \text{ MPa}$). Em resultado da introdução de diamantes na matriz, aumentou-se a dimensão do defeito crítico, o que originou um decréscimo dos valores de tensão de ruptura. Todavia, não se observou uma diferença significativa no valor de tensão de ruptura para segmentos do CMM sinterizados por MO ($1039 \pm 83 \text{ MPa}$) e por HP ($986 \pm 120 \text{ MPa}$), o que evidencia que a origem da fractura é a mesma em ambos os materiais.

Relativamente à estatística de Weibull, registou-se uma diferença nos valores do módulo de Weibull determinados entre 9 (CMM sinterizados por HP) e 17 (matriz sinterizada por HP) sem que se tenha constatado uma clara tendência, independentemente da técnica de sinterização utilizada. Esta diferença está relacionada com o tamanho e distribuição dos defeitos, e poderá ser minimizada com o aumento do número de segmentos ensaiados.

Estimou-se, ainda, por análise fractográfica, a tenacidade à fractura dos segmentos, tendo-se obtido valores da mesma ordem de grandeza, quer para os segmentos da matriz (cerca de $14 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), quer para os segmentos do CMM ($15 - 16 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), independentemente dos segmentos terem sido sinterizados por MO ou por HP, com ou sem diamantes.

Em resumo, os segmentos do CMM sinterizados por MO apresentam propriedades mecânicas semelhantes às dos segmentos fabricados pela DIAPOR S.A., por HP, pelo que será de todo o interesse avaliar o respectivo desempenho ao corte de rochas ornamentais.

7. Recomendações para trabalho futuro

O presente trabalho centrou-se na optimização do ciclo térmico MO para uma liga metálica pré-seleccionada pela DIAPOR SA., para a produção de segmentos, quer da matriz, quer do CMM, e respectiva caracterização física, mecânica e microestrutural. Perante os resultados obtidos, pode-se afirmar que este estudo contribuiu para um melhor conhecimento do processo MO aplicado às ferramentas diamantadas. Contudo, tratando-se de um estudo exploratório permanecem por investigar vários aspectos que deverão merecer a devida atenção em trabalhos futuros, nomeadamente:

- Analisar a evolução da microstrutura dos segmentos sinterizados com a temperatura, no intuito de contribuir para uma melhor compreensão sobre o mecanismo de sinterização envolvido.
- Estudar a interacção das micro-ondas com o diamante, de modo, a averiguar qual o seu papel na densificação dos segmentos durante o processo MO.
- Produzir ferramentas de corte com segmentos diamantados sinterizados por MO e avaliar o seu desempenho ao corte (por exemplo, de pedra ornamental), comparando os resultados obtidos com o de segmentos fabricados pelo processo convencional HP.
- Explorar a aplicabilidade da referida técnica a outras ligas metálicas contendo diamantes, variando, não só a composição da liga e a distribuição granulométrica dos seus constituintes, mas, também, as características dos diamantes (por exemplo, tamanho), por forma, a melhorar o respectivo desempenho ao corte.
- Estudar a potencial utilização da grafite como *susceptor* em vez do SiC, por forma a contribuir para uma melhor homogeneidade da temperatura, assim como, uma taxa de arrefecimento mais rápida.
- Equacionar o “scale-up” do processo MO da escala laboratorial para uma escala piloto antes de transitar esta tecnologia para a indústria. Mormente, será de investir num forno de atmosfera controlada, com um sistema de controlo de temperatura envolvendo a utilização conjunta de câmaras de infra-vermelhos e pirómetros para garantir uma distribuição homogénea da temperatura do material a tratar.

8. Bibliografia

- [1] Hughes, F.H., "The early history of diamond tools," *Industrial Diamond Review*, vol. 40, pp. 405-407, 1980.
- [2] Konstanty, J.S., "Applications of powder metallurgy to cutting tools," em *Advances in Powder Metallurgy: Properties, Processing and Applications*, Woodhead Publishing Limited, 2013, pp. 555-585.
- [3] Konstanty, J.S., "Diamond Tool Design and Composition," em *Powder Metallurgy Diamond Tools*, Boston, Elsevier Science, 2005, pp. 39-68.
- [4] Konstanty, J.S., "Diamond Tool Fabrication," em *Powder Metallurgy Diamond Tools*, Boston, Elsevier Science, 2005, pp. 69-86.
- [5] J. De Carvalho Ferreira, *Tecnologia da Pulverometalurgia*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002.
- [6] Oghbaei, M., Mirzaee, O., "Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 494, pp. 175-189, 2010.
- [7] Schreyer, P., "Direct Hot-pressing Makes Sintering of Near-net-shape Parts Quick and Easy," *German Ceramic Society Report*, vol. 86, pp. 39-40, 2009.
- [8] Walkiewicz, J.W., Kazonich, G., McGill, S.L., "Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds," *Minerals and Metallurgical Processing*, vol. 5, pp. 39-42, 1988.
- [9] Schmidt, J., Schmid, P., Schubert, T., Weißgärber, T., Kieback, B., "Microwave-Assisted Sintering of Co-based Composites," em *4th International Conference on Science, Technology and Applications of Sintering*, Grenoble, 2005.
- [10] Oliveira, F., Mascarenhas, J., "Estudo exploratório de sinterização híbrida em forno de micro-ondas de ferramentas diamantadas," Relatório Interno, LNEG, Lisboa, 2012.
- [11] Konstanty, J.S., "Sintered diamond tools: trends, challenges and prospects," *Powder Metallurgy*, vol. 56, pp. 182-188, 2013.
- [12] "Diapor - Diamantes de Portugal, S.A.," [Online]. Available: <http://www.diapor.pt/>. [Acedido em 11 Outubro 2016].
- [13] "Frontwave - Engenharia e Consultadoria S.A.," [Online]. Available: <http://frontwave.pt/pt-pt/>. [Acedido em 11 Outubro 2016].
- [14] Tolansky, S., "Early historical uses of diamond tools," em *Proceedings of the International Industrial Diamond Conference 'Science and Technology of Industrial Diamonds'*, Londres, 1967.
- [15] Jones, W.D., *Fundamental Principles of Powder Metallurgy*, London: Edward Arnold Publishers Ltd, 1960.
- [16] Lundblad, E., "Swedish synthetic diamond scooped the world 37 years ago," *Indiaqua*, vol. 55, pp. 17-23, 1990.
- [17] Bundy, E.P., Hall, H.T., Strong, H.M., Wentorf, R.H., "Man-made diamond," *Nature*, vol. 176, pp. 51-55, 1955.
- [18] Austin, G.T., "Diamond, Industrial - 1994 Minerals Yearbook," US Department of the Interior, US Geological Survey, Maio 1995.
- [19] Olson, D.W., "Diamond, Industrial - 2007 Minerals Yearbook," US Department of the Interior, US Geological Survey, Maio 2009.
- [20] Olson, D.W., "Diamond, Industrial - 2013 Minerals Yearbook," US Department of the Interior, US Geological Survey, Dezembro 2015.
- [21] Sung, J.C., Hu, S-C., Lin, I-C., Tsai, C-C., "The revolution of diamond synthesis technology," *Materials Science Forum*, Vols. %1 de %2534-536, pp. 1141-1144, 2007.
- [22] Young, B., *The Graphitisation of Diamond During the Manufacture of Diamond Tools*, Londres: De

Beers Industrial Diamond Division, 1964.

- [23] Konstanty, J.S., Cobalt as a Matrix in Diamond Impregnated Tools for Stone Sawing Applications, Krakow: Wydawnictwo AGH, 2003.
- [24] Konstanty, J.S., Bunsch, A., "Hot pressing of cobalt powders," *Powder Metallurgy*, vol. 34, pp. 195-198, 1991.
- [25] Konstanty, J.S., "Cobalt and diamond tooling," em *Proceedings of the Cobalt Conference*, Hong Kong, 1997.
- [26] Clark, B., "Cobalt and hard metal," em *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Princeton, Metal Powder Industries Federation, 1996.
- [27] Oliveira, H.C.P., Coelho, A., Amaral, P.M., Fernandes, J.C., Rosa, L.G., "Comparison between Cobalt and Niobium as a Matrix Component for Diamond Impregnated Tools used for Stone Cutting," *Key Engineering Materials*, vol. 548, pp. 98-105, 2013.
- [28] Bonneau, M., "A revolutionary binder for the diamond tool industry," em *Proceedings of International Workshop on Diamond Tool Production*, Turim, 1999.
- [29] E. Findeisen, K. Frank, W. Becker e F. Muller, "Process of manufacturing cast tungsten carbide spheres". U.S. Patente Patent 5,089,182, 18 Fevereiro 1992.
- [30] Alves, F.J.L., *Apresentação - Materiais de Construção Mecânica - Sinterização*, Porto: FEUP, 2005.
- [31] "Ciência dos Materiais Multimídia," [Online]. Available: <http://www.cienciadosmateriais.org/>. [Acedido em 25 Julho 2016].
- [32] German, R.M., *Sintering Theory and Practice*, Nova Iorque: John Wiley & Sons Inc, 1996.
- [33] Bose, A., Eisen, W.B., *Hot Consolidation of Powders and Particulates*, Princeton: MPIF, 2003.
- [34] Davis, P.R., "The future of diamond abrasives in stone processing.," *Industrial Diamond Review*, vol. 61, pp. 159-167, 2001.
- [35] Thorstenson, E.T., Chou, T.W., "Microwave processing: fundamentals and applications," *Composites: Part A*, vol. 30, pp. 1055-1071, 1999.
- [36] Sobol, H., Tomiyasu, K., "Milestones of Microwaves," *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 50, pp. 594-611, 2002.
- [37] Gupta, M., Wong, W.L.E., "Microwave Heating," em *Microwaves and Metals*, John Wiley and Sons (Asia) Pte Ltd, 2007, pp. 43-63.
- [38] Das, S., Mukhopadhyay, A.K., Basu, D., "Prospects of microwave processing: An overview," *Bulletin of Materials Science*, vol. 31, p. 943-956, 2008.
- [39] Gupta, M., Wong, W.L.E., "Microwaves – Theory," em *Microwaves and Metals*, John Wiley and Sons (Asia) Pte Ltd, 2007, pp. 25-41.
- [40] Lorrain, P., Corson, D., Lorrain, F., *Electromagnetic Fields and Waves*, W.H. Freeman & Co., 1988.
- [41] Bhattacharya, M., Basak, T., "A review on the susceptor assisted microwave processing of materials," *Energy*, vol. 97, pp. 306-338, 2016.
- [42] Inverno, A., "Efeito da radiação micro-ondas na sinterização em fases sólida e líquida de pós de aço inoxidável 316L," Tese de Doutoramento, Coimbra, 2015.
- [43] Clark, D., Sutton, W., "Microwave processing of materials," *Annual Reviews Materials Science*, vol. 26, pp. 299-331, 1996.
- [44] Spotz, M., Skamser, D.J., Johnson, D.L., "Thermal Stability of Ceramic Materials in Microwave Heating," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, pp. 1041-1048, 1995.
- [45] Zhao, C., Vleugels, J., Groffils, C., Luypaert, P.J., Van der Biest, O., "Hybrid sintering with a tubular susceptor in a cylindrical single mode microwave furnace," *Acta Materialia*, vol. 48, p. 3795-3801, 2000.

- [46] Yadoji, P., Peelamedu, R., Agrawal, D., Roy, R., "Microwave sintering of Ni-Zn ferrites: comparison with conventional sintering," *Materials Science and Engineering B*, vol. 98, pp. 269-278, 2003.
- [47] Gupta, M., Wong, W.L.E., "Enhancing overall mechanical performance of metallic materials using two-directional microwave assisted rapid sintering," *Scripta Materialia*, vol. 52, p. 479-483, 2005.
- [48] Mishra, R.R., Sharma, A.K., "Microwave-material interaction phenomena: heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing - Review," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 81, p. 78-97, 2016.
- [49] Sun, J., Wang, W., Yue, Q., "Review on Microwave-Matter Interaction Fundamentals and Efficient Microwave-Associated Heating Strategies," *Materials*, vol. 9, 2016.
- [50] Cheng, J., Roy, R., Agrawal, D., "Radically different effects on materials by separated microwave electric and magnetic fields," *Materials Research Innovations*, vol. 5, pp. 170-177, 2002.
- [51] Yoshikawa, N., Ishizuka, E., Taniguchi, S., "Heating of Metal Particles in a Single-Mode Microwave Applicator," *Materials Transactions*, vol. 47, pp. 898-902, 2006.
- [52] Gupta, M., Wong, W.L.E., "Microwave Heating of Metal-Based Materials," em *Microwaves and Metals*, John Wiley and Sons (Asia) Pte Ltd, 2007, pp. 65-157.
- [53] Huey, H., e Morrow, M., "Microwave interactions in the melting of metals," em *Proceedings of the Fourth World Congress on Microwave and Radio Frequency Applications*, Maryland, 2004.
- [54] Peng, Z., Hwang, J-Y., "Microwave-assisted metallurgy," *International Materials Review*, vol. 60, pp. 30-63, 2015.
- [55] Matli, P.R., Shakoore, R.A., Mohamed, A.M.A., Gupta, M., "Microwave Rapid Sintering of Al-Metal Matrix Composites: A Review on the Effect of Reinforcements, Microstructure and Mechanical Properties," *Metals*, vol. 6, 2016.
- [56] Rajkumar, K., Aravindan, S., "Microwave sintering of copper-graphite composites," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, p. 5601-5605, 2009.
- [57] Agrawal, D., "Microwave sintering of metal powders," em *Advances in Powder Metallurgy: Properties, Processing and Applications*, Woodhead Publishing, 2013, pp. 361-379.
- [58] Roy, R., Agrawal, D., Cheng, J., Gedevarishvili, S., "Full sintering of powdered-metal bodies in microwave field," *Nature*, vol. 399, pp. 668-670, 1999.
- [59] Sharma, A.K., Gupta, D., "On microstructure and flexural strength of metal-ceramic composite cladding developed through microwave heating," *Applied Surface Science*, vol. 258, p. 5583-5592, 2012.
- [60] Breval, E., Cheng, J.P., Agrawal, D.K., Gigl, P., Dennis, M., Roy, R., Papworth, A.J., "Comparison between microwave and conventional sintering of WC/Co composites," *Materials Science and Engineering A*, vol. 391, p. 285-295, 2005.
- [61] Agrawal, D., "Microwave sintering of commercial WC/Co based hard metal tools," em *European Conference on Advances in Hard Materials Production*, Turim, 1999.
- [62] Cheng, J., Agrawal, D., Komarneni, S., Mathis, M., Roy, R., "Microwave processing of WC-Co composites and ferroic titanates," *Material Research Innovations*, vol. 1, p. 44-52, 1997.
- [63] Le Floch, J-M., Bara, R., Hartnett, J.G., Tobar, M.E., Mouneyrac, D., Passerieux, D., Cros, D., Krupka, J., Goy, P., Caroopen, S., "Electromagnetic properties of polycrystalline diamond from 35 K to room temperature and microwave to terahertz frequencies," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, 2011.
- [64] Saitou, K., "Microwave sintering of iron, cobalt, nickel, copper and stainless steel powders," *Scripta Materialia*, vol. 54, pp. 875-879, 2006.
- [65] Mondal, A., Shukla, A., Upadhyaya, A., Agrawal, D., "Effect of Porosity and Particle Size on Microwave Heating of Copper," *Science of Sintering*, vol. 42, pp. 169-182, 2010.
- [66] Prabhu, G., Chakraborty, A., Sarma, B., "Microwave sintering of tungsten," *Int. Journal of*

- Refractory Metals & Hard Materials*, vol. 27, pp. 545-548, 2009.
- [67] Padmavathi, C., Upadhyaya A., Agrawal, D., "Effect of microwave and conventional heating on sintering behavior and properties of Al–Mg–Si–Cu alloy," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 130, p. 449– 457, 2011.
- [68] Leonelli, C., Veronesi, P., Denti, L., Gatto, A., Iuliano, L., "Microwave assisted sintering of green metal parts," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 205, p. 489–496, 2008.
- [69] Upadhyaya, A., Sethi, G., Agrawal, D., "Microwave sintering of Cu–12Sn alloy," em *Sintering 2003 Conference*, Pennsylvania, 2003.
- [70] Takayama, S., Link, G., Sato, M., Thumm, M., "Microwave sintering of metal powder compacts," em *4th World Congress on Microwave and Radio Frequency Applications*, Austin, Texas, 2004.
- [71] Anklekar, R.M., Agrawal, D., Roy, R., "Microwave sintering and mechanical properties of PM copper steel," *Powder Metallurgy*, vol. 44, pp. 355-362, 2001.
- [72] Pert, E., Carmel, Y., Birnboim, A., Olorunyolemi, T., Gershon, D., Calame, J., Lloyd, I.K., Wilson Jr, O.C., "Temperature Measurements during Microwave Processing: The Significance of Thermocouple Effects," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, p. 1981–1986, 2001.
- [73] FEPA-Standards 43-1, *Grains of fused aluminium oxide, silicon carbide and other abrasive materials for coated abrasives Macrogrits P 12 to P 220*, 2006.
- [74] FEPA-Standards 43-2, *Grains of fused aluminium oxide, silicon carbide and other abrasive materials for coated abrasives Microgrits P 240 to P 2500*, 2006.
- [75] ASTM E1876 – 01 , *Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration*, 2006.
- [76] ISO 6507-1, *Metallic materials - Vickers hardness test - Part 1: Test method*, 2005.
- [77] ISO 3327, *Hardmetals - Determination of transverse rupture strength*, 2009.
- [78] Fernandes, J. J., Silva, C. P., Rosa, L. G., "Estatística de Weibull aplicada à resistência mecânica de materiais cerâmicos, Novos materiais, que futuro?," em *Materiais 89, 4º Encontro da Sociedade Portuguesa de Materiais*, Coimbra, 1989..
- [79] ASTM C1239, *Standard Practice for Reporting Uniaxial Strength Data and Estimating Weibull Distribution Parameters for Advanced Ceramics*, 2013.
- [80] ASTM C1322, *Standard Practice for Fractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics*, 2005.
- [81] ASTM E112, *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*, 2013.
- [82] J. G. B. Gere, *Mechanics of Materials*, Cengage Learning, 2012.

9. Anexos

Anexo I - Aferição da temperatura de sinterização

- **Avaliação do desvio da temperatura entre os termopares do Tipo-S e do Tipo-K**

O ensaio foi realizado num forno eléctrico vertical *Satter SF200*, de acordo com a Figura I.1.



Figura I.1 - Ensaio de avaliação do desvio da temperatura entre os termopares do Tipo-S e do Tipo-K. a) Forno eléctrico vertical *Satter SF200*; b) Vista do interior da câmara do forno; c) Termopares do Tipo-S e do Tipo-K.

Após introduzir ambos os termopares no interior da câmara do forno eléctrico, iniciou-se um ciclo de aquecimento até à temperatura de 1100°C. A partir dos 700°C, e de 50°C em 50°C, estabilizou-se a temperatura no interior do forno e registaram-se as temperaturas medidas pelos termopares do Tipo-S e do Tipo-K. Durante o ciclo de arrefecimento, repetiu-se o procedimento.

- **Aferição da temperatura medida pelo termopar do Tipo-K**

A verificação da temperatura medida pelo termopar Tipo-K foi realizada utilizando anéis cerâmicos de controlo de temperatura de processo (PTCR). Estes anéis quando sujeitos a temperaturas elevadas, contraem. Quantificando essa contracção, é possível determinar a temperatura máxima à qual o anel esteve exposto.

Na realização deste ensaio, utilizaram-se 2 anéis fabricados pela *dmc²*, comumente utilizados em fornos convencionais (eléctricos e a gás) na cozedura de materiais cerâmicos, na gama de temperaturas compreendida entre os 850°C – 1100°C. As dimensões iniciais dos anéis foram as seguintes: $\pm 20 \times 10 \times 7,0$ mm. Os anéis foram colocados num cadinho metálico, com uma distância centro-centro de cerca de 3 cm, conforme demonstrado na Figura I.2.



Figura I.2 - Anéis PTCR e cadinho metálico.

O ensaio foi realizado num forno eléctrico tubular horizontal (cf. Figura 3.7). Para o efeito, estabilizou-se a temperatura do forno eléctrico a 910°C, seguido de um patamar de 300 min. Após o ensaio, efectuaram-se 10 medições ao diâmetro de cada anel e através de uma tabela de conversões (diâmetro final do anel – temperatura) disponibilizada pela *dmc²*, determinou-se a temperatura à qual os anéis foram expostos.

Anexo II – Dimensões dos segmentos

Tabela II.1 - Largura (b) e espessura (h) das séries ensaiadas à flexão em 3 pontos.

Série	<i>n</i>	<i>b</i> (mm)	<i>h</i> (mm)
MO-Matriz	30	7,97±0,29	4,01±0,06
HP-Matriz	30	9,88±0,02	2,67±0,04
MO-CMM	22	8,10±0,04	4,28±0,04
HP-CMM	22	9,88±0,01	2,62±0,04