

Armando António Soares Inverno

EFEITO DA RADIAÇÃO MICRO-ONDAS NA SINTERIZAÇÃO EM FASES SÓLIDA E LÍQUIDA DE PÓS DE AÇO INOXIDÁVEL 316L

Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica, especialidade de Ciência dos Materiais, orientada pela Senhora Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira e pelo Senhor Doutor João Manuel Gregório Mascarenhas, apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

EFEITO DA RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS NA SINTERIZAÇÃO EM FASES SÓLIDA E LÍQUIDA DE PÓS DE AÇO INOXIDÁVEL 316L

Tese de Doutoramento submetida ao Departamento de Engenharia Mecânica

ARMANDO ANTÓNIO SOARES INVERNO

**COIMBRA
2015**

*À minha esposa, Rícarda,
Às minhas filhas Ana e Joana,
Os meus tesouros,
Que me transmitem a energia e o estímulo
necessários ao meu trabalho,*

À Memória de minha Mãe

AGRADECIMENTOS

Desenvolver um trabalho científico desta natureza após ultrapassada a barreira dos cinquenta anos só foi possível graças aos inúmeros contributos e amizade de um sem número de colegas e amigos com quem fui aprendendo e partilhando conhecimento adquirido ao longo do meu percurso profissional. Enumerá-los a todos seria uma tarefa impossível. Contudo, desejo aqui expressar o meu agradecimento e apreço:

À minha orientadora científica, Senhora Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira, e ao meu co-orientador, Doutor João Manuel Gregório Mascarenhas, que muito contribuíram para a elaboração desta Tese com as suas relevantes experiências, o saber fazer e o permanente aconselhamento sem o que não teria conseguido chegar até este ponto. A simplicidade e clareza no diálogo muito me facilitaram a procura, nem sempre fácil, de respostas aos desafios que se foram deparando.

Uma palavra de gratidão ao Doutor João Manuel Gregório Mascarenhas pela amizade, entusiasmo e inesgotável paciência, sobretudo nos momentos mais críticos com que fui confrontado durante este período.

Ao LNEG, Laboratório Nacional de Energia Geologia, aos seus colaboradores pelo acolhimento e cordialidade com que sempre fui obsequiado disponibilizando-me todos os meios imprescindíveis à elaboração desta Tese. Agradeço em especial à Doutora Alexandra Barreiros, Doutor Caldeira Coelho, Doutor Carlos Nogueira, Doutor Fernando Oliveira, Eng.º Mário Melo, Eng.º Mário Santos, Doutor Nobumitsu Sohoji, Eng^a Teresa Ferraz, Eng^a Teresa Magalhães e Eng^a Teresa Marcelo, pela ajuda e suporte técnico que me foi concedido.

À Universidade de Coimbra, à FCTUC, CEMUC e todos os seus colaboradores, em particular à Doutora Ana Paula Piedade, à Doutora Ana Rita Farinha, ao Doutor André Cavaleiro e ao Doutor José Castanho, já falecido, pela disponibilidade e colaboração prestada em algumas das actividades imprescindíveis a este trabalho.

Ao IPL, Instituto Politécnico de Lisboa, ao Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL), pelo apoio concedido pela bolsa SFRH/PROTEC/67713/2010, que suportou parcialmente este trabalho. Agradeço à ADEM na pessoa do seu Presidente, Prof. Doutor João Manuel Ferreira Calado e ao SDP na pessoa da Dr.^a Isabel Melo do ISEL/SDP, pelo apoio que me foi dispensado.

A todas as empresas onde desenvolvi a minha actividade profissional na área da engenharia durante mais de vinte cinco anos, por todas as oportunidades, desafios e conhecimentos práticos que adquiri pelo envolvimento em projectos ímpares no campo da engenharia a nível nacional e internacional, que me ajudaram a evoluir e a saber superar todas as contrariedades.

Mas sobretudo, aos de quem mais gosto e que são as referências da minha vida. Aos meus tesouros, Ana Mafalda e Joana Inês, à minha esposa Ricarda, por todos os incómodos e pelo tempo que não lhes dispensei, mas que sempre me retribuíram com o seu carinho e incondicional apoio.

Aos meus Pais a quem simplesmente devo tudo o que eu sou e que sempre me apoiaram permanentemente ao longo da minha vida.

Aos meus Sogros por todo o apoio incansável que me amenizou muitos dos problemas que tive de enfrentar.

RESUMO

A pulverometalurgia é uma tecnologia de fabrico de componentes na forma quase definitiva ou definitiva, já consolidada, possibilitando uma elevada cadência de produção e a obtenção de materiais com composições e geometrias que não são possíveis de obter por processos convencionais.

A utilização de fornos de micro-ondas (MO) para sinterização de pós de ligas metálicas surgiu como um modo de aquecimento alternativo, com intrínsecas vantagens relativamente aos processos convencionais, entre outras, economia de tempo de processamento, eficiência energética, pois pode contribuir para uma diminuição significativa do ciclo de sinterização e do gradiente térmico durante o processo, sem ocorrência de empenos, e com a vantagem do produto final possuir um tamanho de grão significativamente mais fino.

No entanto, há ainda um desconhecimento do efeito de algumas características dos pós (5Ss) na eficácia do processo por MO. Este estudo é uma contribuição para dirimir algumas dessas questões usando como material pós de aço inoxidável austenítico 316L.

O tamanho da partícula, a distribuição de tamanhos, a estrutura do pó, função das suas condições de atomização e de conformação, e a estrutura da superfície (pela criação de uma superfície nanocristalina, homóloga ou não do pó), mostraram ter implicações diretas nos mecanismos de sinterização, que se traduzem por uma maior ou menor densificação. A característica do pó dominante para a eficácia do processo e para a manutenção do carácter paramagnético do produto final, semelhante ao do aço maciço, é o tamanho da partícula que, para os ciclos de sinterização selecionados ($T_{\text{máx}} = 1000^{\circ}\text{C}$ e 1100°C , $t_{\text{manutenção}} = 10$ e 60 min) deve ter um $d_{50} < 7 \mu\text{m}$.

O carácter nanocristalino da superfície da partícula não tem relevância no processo de sinterização por MO, ao contrário do que foi anteriormente observado na sinterização convencional em atmosfera de Ar hidrogenado. No que concerne a sinterização com a presença de fase líquida, mesmo que transitória, pela adição de pós de estanho (5%, 10% e 20% pd.), mostrou que o efeito de MO não se diferencia, no geral, do referenciado por outros autores para condições de sinterização convencionais. No entanto, no caso da utilização de MO há uma anormal perda de Ni do pó para o banho líquido, que mesmo com a presença de um revestimento de Ni nos pós, não eliminou, evidenciando o aumento significativo da difusibilidade com a presença de micro-ondas.

Palavras-chave: 316L, 5S's, aço inoxidável, adição de estanho, nanocristalinidade, nano-revestimentos em níquel, pulverização catódica, pulverometalurgia, sinterização, sinterização em micro-ondas sinterização em vácuo, Sn-Ni,

ABSTRACT

Powder metallurgy is a highly developed method of manufacturing reliable near net shape parts, well established, allowing a high rate of production and the production of materials with compositions and geometries which cannot be obtained by conventional processes.

The use of microwave (MW) for sintering of metal alloys green compacts has emerged as an alternative heating mode, with advantages in relation to conventional processes namely time and energy saving, very rapid heating rates, considerably reduced processing time and fine microstructures and hence improved mechanical properties and product performance.

However, there is still a lack of understanding of the effect of some powder characteristics (5Ss) on the effectiveness of the MW sintering process. This study aims at evaluating the effect of MW on the densification behaviour of 316L austenitic stainless steel powders.

The particle size and its distribution, the powder morphology and shape, depending on the atomisation and compaction conditions used, as well as their surface structure (by creating a nanocrystalline surface either with a composition similar to the base powder or not) were found to influence the sintering mechanisms involved, as highlighted by a larger or smaller densification obtained. The particle size distribution is the main powder characteristic required for the effectiveness of the sintering process and for the maintenance of the paramagnetic behaviour of the final product, similar to that of **bulk stainless** steel, under the conditions studied, e.g. sintering temperatures of 1000°C and 1100°C and dwell times of 10 min and 60 min. In this respect, powders possessing a $d_{50} < 7 \mu\text{m}$ were found to be the most suitable ones.

The nanocrystalline character of the particle surfaces has no significant effect on the sintering process by MW heating, which contrasts to what was previously observed in conventional sintering in hydrogenated argon atmospheres. In the case of liquid-phase sintering of stainless steels, even though transient, by the addition of Sn powders (5%, 10% and 20% in weight), no significant effect of MW heating could be observed when compared to data reported by other authors under conventional sintering conditions. However, in the case of fine 316L powders, an abnormal diffusion of Ni into liquid phase was observed, even for those previously coated with Ni, suggesting that diffusivity of Ni is enhanced by MW radiation.

Keywords: 316L, 5S's, cathodic sputtering coatings, nanocrystallinity, nanometric coating with nickel, powder metallurgy, sintering, microwave sintering, vacuum sintering, stainless steels, tin addition, Sn-Ni.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A ₃	Temperatura crítica de transformação CCC para CFC a 910°C
A ₄	Temperatura crítica de transformação CFC para CCC a 1390°C
AISI/SAE	<i>American Iron and Steel Institute /Society of Automotive Engineers</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
Austenite - γ	Fase γ do diagrama de fases Fe-Fe ₃ C
B	Fluxo de carga magnética
BSE	<i>Back-scattered electrons</i> (SEM/MEV)
C	Solubilidade do gás
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CCT	<i>Critical crevice temperature</i>
CEMUC	Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra
CFC	Estrutura cúbica de faces centradas
c _p	Calor específico a pressão constante
CPT	<i>Critical pitting temperature</i>
D	Fluxo de carga eléctrica ou desfasamento eléctrico
d ₅₀	Mediana da distribuição do tamanho das partículas, 50% das partículas que têm um diâmetro inferior a este valor
<i>d</i>	Profundidade de penetração da radiação
DRX	Difracção de raios X
<i>E</i>	Componente de campo eléctrico vectorial da radiação de micro-ondas
EBSD	Difracção de electrões retrodifundidos (<i>electron back-scattered diffraction</i>)
E.P.M.A.	<i>European Powder Metallurgy Association</i>
EDS	Microanálise por raios X (<i>energy dispersive spectrometer</i>)
EPMA	Microssonda electrónica
E _{rms}	Média da raiz quadrada do campo eléctrico
Estp, Epit	Resistência à corrosão, medida electroquimicamente
<i>f</i>	Frequência
FEPA	Federação Europeia de Produtores de Abrasivos
Ferrite - α	Fase α do diagrama de fases Fe-Fe ₃ C
Ferrite - δ	Fase δ do diagrama de fases Fe-Fe ₃ C
<i>H</i>	Componente de campo magnético vectorial, da radiação de micro-ondas
<i>I</i>	Vector de intensidade da corrente
K	Constante
L	Baixo teor em carbono (<i>low carbon content</i>)
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
M	Martensite
<i>m</i>	Massa
MO	Micro-ondas
M _f	Fim da transformação martensítica

MIM	Moldação por injeção de pós metálicos
MPIF	<i>Metal Powder Industries Federation</i>
Ms	Início da transformação martensítica
n.a.	Não aplicável
n.d.	Não determinada
n.e.	Não escoa
NSS1 e NSS2	Resistência à corrosão, medida por nevoeiro salino (<i>salt spray testing</i>)
P	Potência absorvida
p	Pressão parcial do gás
(pd.)	Teor ponderal
PIM	<i>Powder Injection Moulding</i>
PM	Pulverometalurgia
PREN	<i>Pitting resistance equivalent number</i>
S.E.	Feixe de electrões secundários (SEM/MEV)
MEV	Microscopia electrónica de varrimento
SLPS	<i>Super solidus liquid phase sintering</i>
T	Temperatura
t	Tempo
T ₀	Temperatura inicial
tan δ	Tangente de perdas
T _c	Temperatura crítica
T _f	Temperatura de fusão
TG-DTA	Termogravimetria - análise diferencial térmica
T _m	Temperatura de fusão
TTS	Diagrama tempo-temperatura-sensibilização
UNS	<i>Unified numbering system for metals and alloys (SAE/ASTM)</i>
α	Factor de atenuação
ε'	Permitividade
ε''	Factor de perdas dieléctricas
ε*	Permitividade complexa
ε'' _{eff}	Factor (efectivo) de perdas dieléctricas
λ	Comprimento de onda da radiação
μ'	Permeabilidade magnética
μ''	Factor de perdas magnéticas
μ'' _{eff}	Factor (efectivo) de perdas magnéticas
μ ₀	Permeabilidade no vazio
μ _r	Permeabilidade relativa
μ _{MIM}	Micro-moldação por injeção de pós metálicos
ρ	Resistividade eléctrica
τ	Temperatura de ponto de orvalho
ω	Frequência angular

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	V
ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABELAS	XII
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I – ESTADO DA ARTE DA PULVEROMETALURGIA E DA ADOÇÃO DE MICRO-ONDAS NA CONSOLIDAÇÃO DE COMPONENTES EM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO	7
1 Estado da arte.....	8
1.1 O desenvolvimento da pulverometalurgia na produção de componentes em aço inoxidável austenítico.....	8
1.1.1 Nota introdutória	8
1.1.1.1 A evolução da pulverometalurgia.....	9
1.1.1.2 Estado actual de desenvolvimento	11
1.1.2 Composições químicas dos aços inoxidáveis e conceitos metalúrgicos	11
1.1.2.1 Introdução	11
1.1.2.2 Identificação dos aços inoxidáveis.....	12
1.1.2.3 As ligas ferro-crómio-níquel	12
1.1.2.4 Características e composição química dos aços inoxidáveis vazados e PM	15
1.1.3 Produção e características dos pós de aço inoxidável	21
1.1.3.1 Atomização por água de pós de aço inoxidável	21
1.1.3.2 Pós de aço inoxidáveis atomizados por gás.....	25
1.1.3.3 Secagem, crivagem e homogeneização dos pós	26
1.1.4 Compactação e moldação	26
1.1.4.1 Compactação uniaxial (matriz/punção).....	26
1.1.5 Atmosfera de sinterização	29
1.1.5.1 Sinterização de aços inoxidáveis por difusão no estado sólido.....	30
1.1.5.2 Sinterização de aços inoxidáveis em fase líquida	41
1.1.6 Elementos de liga, sinterização otimizada e alteração da superfície nos pós de aços inoxidáveis PM	43
1.1.6.1 Elementos de liga.....	43
1.1.6.2 Otimização da sinterização	45
1.1.6.3 Superfície dos aços inoxidáveis.....	46
1.2 Aplicação das micro-ondas como tecnologia de processamento de materiais metálicos	49
1.2.1 Micro-ondas e radiação electromagnética.....	49
1.2.1.1 Introdução às micro-ondas	50
1.2.1.2 Micro-ondas e campos de aplicação	51
1.2.2 Micro-ondas e metais	55
1.2.2.1 Geração de micro-ondas e frequências utilizadas.....	59
1.2.3 Fundamentos sobre a radiação de micro-ondas	60
1.2.3.1 As equações de Maxwell	60
1.2.3.2 Permittividade	61
1.2.3.3 Permeabilidade	62
1.2.3.4 Potência dissipada.....	62

1.2.3.5	Profundidade de penetração.....	63
1.2.4	Interacção micro-ondas-material.....	63
1.2.5	Características do aquecimento por micro-ondas.....	65
1.2.5.1	Penetração da radiação e aumento da taxa de aquecimento.....	65
1.2.5.2	Limitação e aquecimento selectivo de materiais.....	66
1.2.5.3	Efeitos micro-ondas (<i>non-thermal effects</i>).....	68
1.2.5.4	Tipos de aquecimento por micro-ondas.....	71
1.2.6	Aquecimento de metais por micro-ondas.....	72
1.2.6.1	Efeito diferenciado dos campos eléctrico E e magnético H no aquecimento.....	74
1.2.6.2	Sinterização de ligas ferrosas por micro-ondas.....	75
CAPÍTULO II – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS		79
2	Técnicas experimentais.....	80
2.1	Matérias-primas.....	80
2.1.1	Caracterização dos pós base.....	80
2.1.2	Picnometria de hélio.....	82
2.1.3	Distribuição granulométrica.....	82
2.1.4	Escoabilidade.....	83
2.1.4.1	Método FLODEX.....	83
2.1.4.2	Funil de Hall.....	84
2.1.5	Pulverização catódica.....	84
2.1.6	Mistura de pós.....	84
2.2	Conformação dos pós.....	84
2.3	Consolidação dos pós.....	85
2.3.1	Condições operatórias de sinterização convencional.....	85
2.3.2	Sinterização em forno micro-ondas.....	86
2.4	Caracterização microestrutural.....	89
2.4.1	Preparação dos sinterizados.....	89
2.4.2	Microscopia óptica.....	90
2.4.3	Análise quantitativa de imagem.....	90
2.4.4	Microscopia electrónica de varrimento (MEV).....	90
2.4.5	Microssonda electrónica.....	91
2.4.6	Difracção de raios X (DRX).....	93
CAPÍTULO III – EFEITO DA RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS NA SINTERIZAÇÃO DE PÓS DE AÇO INOXIDÁVEL 316L (AISI/SAE)		95
3	Efeito de micro-ondas em pós de aço inoxidável.....	96
3.1	Caracterização dos pós.....	96
3.2	Condições de processamento.....	104
3.2.1	Conformação.....	104
3.2.2	Sinterização em fase sólida.....	107
3.2.2.1	Em micro-ondas.....	107
3.3	Sinterização em fase sólida dos pós 316L.....	111
3.3.1	Compactados de pós 316L (AISI-SAE).....	111
3.3.1.1	Micro-ondas.....	111
3.3.1.2	Vácuo.....	118
3.3.2	Efeito da superfície nanocristalina na sinterização de pós (316L).....	125
3.3.2.1	Micro-ondas.....	125
3.3.2.2	Vácuo.....	131
3.4	Sinterização em fase líquida dos pós 316L com adição de pó de estanho.....	136
3.4.1	Sinterização em fase líquida dos pós 316L.....	136
3.4.2	Compactados de pós 316L (AISI-SAE).....	138

3.4.2.1	Micro-ondas	138
3.4.2.2	Vácuo	145
	Compactados de pós 316L (AISI-SAE) revestidos com aço 304L	148
3.4.2.1	Micro-ondas	148
3.4.2.2	Vácuo	156
3.4.3	Estudo detalhado do enriquecimento do níquel na superfície dos pós durante a sinterização de micro-ondas	160
CONCLUSÕES	173
BIBLIOGRAFIA	177
ANEXOS	187
A.1	Reagentes químicos.....	188
A.2	Morfologias triangulares em grãos de aço sinterizado.....	190

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Fluxograma dos processos utilizados no fabrico de componentes estruturais PM	9
Figura 1.2 – Diagrama de equilíbrio Fe–Cr.....	13
Figura 1.3 – Evolução do domínio γ com o teor em níquel.....	13
Figura 1.4 – Efeito da adição de carbono (a) e de azoto (b) sobre a delimitação das fases $(\alpha+\gamma)/\alpha$ do diagrama de fases Fe–Cr	14
Figura 1.5 – Diagrama de Schaeffler para determinação das fases formadas por solidificação	15
Figura 1.6 – Influência do teor em níquel na compressibilidade dos pós de aço inoxidável 316L	17
Figura 1.7 – Curvas de variação da densidade verde, em função da pressão de compactação	18
Figura 1.8 – Efeito do crómio e do níquel na compressibilidade de aços inoxidáveis Cr–Ni.....	18
Figura 1.9 – Esquema dos vários estágios da compactação de pós metálicos	27
Figura 1.10 – Esquema da sensibilização de um aço inoxidável	32
Figura 1.11 – Precipitados de $Cr_{23}C_6$ nos limites de grão de um aço 25 Cr–24 Ni–0,27 Ti–0,034 C, envelhecido a 750°C durante 5 h.....	33
Figura 1.12 – Microestruturas do aço 316L sinterizado em hidrogénio a 1150°C	34
Figura 1.13 – Precipitação de $M_{23}C_6$ em deslocações num aço com 18 Cr–12 Ni após 80 h a 700°C, sob tensão.....	34
Figura 1.14 – Solubilidade do azoto em aços Cr–Ni em equilíbrio com o azoto gasoso, dependente da temperatura e da pressão parcial de azoto	37
Figura 1.15 – Taxa de contracção linear em função da temperatura para diferentes taxas de aquecimento.....	41
Figura 1.16 – TG-DTA de pós de aço 316L revestidos e não revestidos, em atmosfera reactiva	48
Figura 1.17 – Localização geográfica dos grupos de R&D em sinterização de metais por micro-ondas (2011)	58
Figura 1.18 – Representação esquemática de uma onda electromagnética.....	59
Figura 1.19 – Espectro electromagnético e frequências utilizadas no processamento por micro-ondas.....	59
Figura 2.1 – Vista geral do forno micro-ondas utilizado.....	86
Figura 2.2 – Esquema da microssonda Camebax SX50 utilizada neste estudo.	91
Figura 3.1 – Morfologia e microestrutura dos pós base de aço inoxidável AISI 316L	97
Figura 3.2 – Difractograma de raios X dos pós base (A = austenite; \square = ferrite- \square).....	98
Figura 3.3 – Difractograma de pós de aço 316L (AISI-SAE) atomizados em água, com $d_{50} = 3\mu m$,.....	99
Figura 3.4 – Distribuição do tamanho de partícula e curvas cumulativas dos pós de aço 316L não revestidos.....	102
Figura 3.5 – Difractograma do pó A após compactação.....	104
Figura 3.6 – Difractograma do pó B após compactação.....	105
Figura 3.7 – Ciclos de sinterização (1000°C/10min) em forno de vácuo, forno MO e comportamento do susceptor sob efeito da radiação MO (exemplo pó B).....	108
Figura 3.8 – Difração de raios X do pó B sinterizado a 1000°C em MO ($N_2+7\%H_2$).....	110
Figura 3.9 – Microestrutura e espectro de dispersão de energia dos pós de aço inoxidável 316L não revestidos, sinterizados em MO.....	116
Figura 3.10 – Difractograma do sinterizado de pó A a 1000°C/60 min e 1100°C/10 min em MO ($N_2+7\%H_2$)	117
Figura 3.11 – Difractograma dos sinterizados de pós B e G em MO ($N_2+7\%H_2$).....	118
Figura 3.12 – Análise MEV-EDS de partícula contendo Si, O e Cr na amostra de pó A, sinterizado em vácuo a 1000°C/10min	123

Figura 3.13 – Contração linear de pó de aço 316L, em função da temperatura e para diferentes taxas de aquecimento	123
Figura 3.14 – Difratoograma do sinterizado de pó A a 1000°C/60 min e 1100°C/60 min em vácuo	124
Figura 3.15 – Difratoograma dos sinterizados dos pós B e G a 1000°C/60 min e 1100°C/60 min em vácuo	124
Figura 3.16 – Difractograma do revestimento nanocristalino.....	125
Figura 3.17 – Difratoograma do sinterizado de pó C após conformação (T _{máx} = 1000°C e tempo 60 min).....	125
Figura 3.18 – Microestrutura e espectro de dispersão de energia (partículas) – pós base 316L revestidos em aço 304L.....	130
Figura 3.19 – Difração de Raios X do pó C (A _{rev}) sinterizado por MO (1000°C/60 min).....	130
Figura 3.20 – Difração de raios X do pó C sinterizado em vácuo.....	135
Figura 3.21 – Difração de raios X do pó D sinterizado em vácuo.....	135
Figura 3.22 – Diagrama de equilíbrio Fe-Sn	136
Figura 3.23 – Gráfico da distribuição do tamanho de partícula e curva cumulativa do pó de estanho (Sn)	137
Figura 3.24 – Variação da densidade em verde com o teor em estanho	137
Figura 3.25 – Curvas típicas de sinterização em forno MO – ciclo 1100°C/10min – Pós A e B de aço 316L e com adições de 5 e 10% de estanho	138
Figura 3.26 – Diagrama de equilíbrio Cr-Ni para 70% de Fe.....	139
Figura 3.27 – Difratoograma dos sinterizados dos pós B+5% Sn e B+10% Sn a 1100°C/60 min em MO (Ar+7%H ₂)	140
Figura 3.28 – Difração de raios X do pó B+10% Sn sinterizado a 1000°C/10min em MO (Ar+7% H ₂).....	140
Figura 3.29 – Diagrama de equilíbrio Cr-Sn	154
Figura 3.30 – Diagrama de equilíbrio Ni-Sn.....	155
Figura 3.31 – Difratoograma de raios X do pó C sinterizado em vácuo - Pó C+10% Sn sint. 1000°C/60min.....	159
Figura 3.32 – Difratoograma de raios X do pó D sinterizado em vácuo - Pó D + 10% Sn sint. 1100°C/60min.....	160
Figura 3.33 – Curvas típicas de sinterização em forno MO – ciclo 1100°C/10min - Pós A e B com revestimento da superfície em níquel e com adição de estanho.....	161
Figura 3.34 – Morfologia, microestrutura e composição química (EDS) (Z2) de base de aço inoxidável AISI 316L e (Z1) revestidos com níquel.....	162
Figura 3.35 – Microanálise por feixe de elétrons retrodifundidos (EBSD), dos pós base de aço inoxidável 316L revestidos a níquel e envolvidos por Sn (10%), sinterizado em MO (1100°C/60min, Ar+7%H ₂).....	162
Figura A2.1 – Morfologias triangulares em grãos de aço sinterizados (MEV/E.S.).....	190
Figura A2.2 – Análise EDX de uma amostra de Pó E (mistura A+B) sint. em MO (N ₂ +7%H ₂) (1000°C/60min)	190
Figura A2.3 – Micrografias MEV do Pó A compactado, polido e contrastado	191
Figura A2.4 – <i>Etch pits</i> , ataque químico, depois da liga Cu-Al ter sido comprimida a 36 MPa].....	191
Figura A2.5 – Morfologia triangular de partículas contendo Ti	192
Figura A2.6 – Micrografias MEV de superfícies de milonito de mármore do Complexo de Schneeberg	192

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Algumas incertezas quanto à resistência à corrosão dos aços inoxidáveis	10
Tabela 1.2 – Composições químicas dos aços inoxidáveis austeníticos PM	16
Tabela 1.3 – Principais parâmetros nas atomizações por água e gás, de aços inoxidáveis.....	21
Tabela 1.4 – Influência da atmosfera no teor (% pd.) em C, O e N em amostras compactas sinterizadas de aço 316L ..	39
Tabela 1.5 – Propriedades de corrosão dos aços inoxidáveis PM (<149 µm) para diferentes composições químicas.....	44
Tabela 1.6 – Requisitos a considerar para melhorar a eficiência na sinterização de aços inoxidáveis	45
Tabela 1.7 – Parâmetros críticos para a sinterização otimizada de aços inoxidáveis austeníticos em atmosfera de hidrogênio.....	46
Tabela 1.8 – Principais características do aquecimento por micro-ondas e do aquecimento convencional	52
Tabela 1.9 – Principais áreas de aplicação das micro-ondas.....	53
Tabela 1.10 – Principais benefícios, desafios e necessidade no processamento de materiais por MO	54
Tabela 1.11 – Publicações científicas relevantes sobre os fundamentos do aquecimento por MO.....	55
Tabela 1.12 – Distribuição mundial de R&D em sinterização de metais por micro-ondas (2011).....	57
Tabela 1.13 – Efeitos da radiação MO e na sinterização de materiais.....	66
Tabela 1.14 – Efeito da resistividade à temperatura ambiente na profundidade de penetração em vários metais à frequência de 2,45 GHz.....	72
Tabela 1.15 – Taxa de aquecimento por micro-ondas de alguns elementos metálicos	73
Tabela 1.16 – Temperatura de vaporização do cromo para pressões de vapor específicas	78
Tabela 2.1 – Técnicas e equipamentos usados para a caracterização dos pós	80
Tabela 2.2 – Pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) e estanho utilizados	80
Tabela 2.3 – Composição química (% ponderal) do alvo de aço inoxidável 304L (AISI/SAE) utilizado como revestimento	81
Tabela 2.4 – Pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE).....	81
Tabela 2.5 – Pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) com adição de estanho	81
Tabela 2.6 – Pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) revestidos com níquel e com adição de estanho	82
Tabela 2.7 – Ciclos de sinterização convencional em vácuo – pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE)	86
Tabela 2.8 – Ciclos de sinterização convencional em vácuo – pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) com adição de estanho (10% Sn pd.).....	86
Tabela 2.9 – Ciclos de sinterização em forno micro-ondas – pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE).....	87
Tabela 2.10 – Ciclos de sinterização em forno micro-ondas – pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) com adição de estanho (5% Sn e 10% Sn pd.)	87
Tabela 2.11 – Ciclos de sinterização em forno micro-ondas – pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) revestidos a níquel e com adição de estanho (10% Sn e 20% Sn pd.).....	87
Tabela 2.12 – Características dos gases utilizados nas atmosferas protectoras	88
Tabela 3.1 – Composição química dos pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) e estanho (% pd.)	96
Tabela 3.2 – Teores em Cr _{req} e Ni _{req} na composição química dos pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE)	99
Tabela 3.3 – Quadro comparativo de valores de resistividade do aço 316L, 410 e do níquel, medidos à temperatura ambiente, a 1000°C e a 1100°C.....	100
Tabela 3.4 – Valores de densidade real dos pós de aço inoxidável 316L e de estanho	100
Tabela 3.5 – Valores de densidade (calculada) das misturas de pós de aço inoxidável 316L com adição de estanho ..	100
Tabela 3.6 – Tamanho médio de partícula dos pós (d ₅₀) de aço inoxidável 316L e estanho	101
Tabela 3.7 – Valores da escoabilidade dos pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE)	103
Tabela 3.8 – Índices de escoabilidade Flodex dos pós A, B, C e D	103
Tabela 3.9 – Densidade em verde dos pós compactados de aço inoxidável 316L	105

Tabela 3.10 – Densidade em verde dos compactados de pós de aço inoxidável 316L com adição de estanho.....	106
Tabela 3.11 – Densidade em verde dos compactados dos pós de aço inoxidável 316L revestidos com níquel, sem e com adição de estanho.....	106
Tabela 3.12 – Densidade em verde em função do revestimento e da adição de estanho (% pd.).....	106
Tabela 3.13 – Evolução da temperatura medida nos compactados durante o aquecimento em forno MO.....	109
Tabela 3.14 – Valor médio de porosidade (%) nos pós 316L sinterizados em MO (N ₂ +7%H ₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar.....	111
Tabela 3.15 – Porosidade nos pós de aço 316L não revestidos, sinterizados em MO (N ₂ +7%H ₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar.....	113
Tabela 3.16 – Microestruturas dos pós de aço 316L não revestidos, sinterizados em MO (N ₂ +7%H ₂) – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	114
Tabela 3.17 – Microestruturas dos pós de aço 316L não revestidos, sinterizados em MO (N ₂ +7%H ₂) – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	115
Tabela 3.18 – Quadro comparativo de valores médios de porosidade (%) nos pós 316L não revestidos, sinterizados em MO (N ₂ +7%H ₂) /Vácuo – ciclo de 10 minutos de duração de patamar.....	118
Tabela 3.19 – Quadro comparativo de valores médios de porosidade (%) nos pós 316L não revestidos, sinterizados em MO (N ₂ +7%H ₂) /Vácuo – ciclo de 60 minutos de duração de patamar.....	119
Tabela 3.20 – Porosidade nos pós de aço 316L não revestidos, sinterizados em vácuo – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar.....	120
Tabela 3.21 – Microestruturas dos pós de aço 316L não revestidos, sinterizados em vácuo – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	121
Tabela 3.22 – Microestruturas dos pós de aço 316L não revestidos, sinterizados em vácuo – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	122
Tabela 3.23 – Comparação de valores médios de porosidade – sinterização em MO (N ₂ +7%H ₂) – pós 316L revestidos e não revestidos – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar.....	126
Tabela 3.24 – Porosidade nos pós de aço 316L revestidos, sinterizados em MO (N ₂ +7%H ₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar.....	127
Tabela 3.25 – Microestruturas dos pós de aço 316L revestidos, sinterizados em MO (N ₂ +7%H ₂) – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	128
Tabela 3.26 – Microestruturas dos pós de aço 316L revestidos, sinterizados em MO (N ₂ +7%H ₂) – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	129
Tabela 3.27 – Quadro comparativo de valores médios de porosidade (%) nos pós 316L revestidos, sinterizados em MO (N ₂ +7%H ₂) /Vácuo – ciclo de 10 minutos de duração de patamar.....	131
Tabela 3.28 – Quadro comparativo de valores médios de porosidade (%) nos pós 316L revestidos, sinterizados em MO (N ₂ +7%H ₂) /Vácuo – ciclo de 60 minutos de duração de patamar.....	131
Tabela 3.29 – Porosidade nos pós de aço 316L revestidos, sinterizados em vácuo – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar.....	132
Tabela 3.30 – Microestruturas dos pós de aço 316L revestidos, sinterizados em vácuo – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	133
Tabela 3.31 – Microestruturas dos pós de aço 316L revestidos, sinterizados em vácuo – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	134
Tabela 3.32 – Valores médios de porosidade – sinterização em MO (Ar+7%H ₂) – pós 316L não revestidos com adição de 5% Sn e 10% Sn – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar.....	141
Tabela 3.33 – Porosidade nos pós de aço 316L + 5% Sn não revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar.....	142
Tabela 3.34 – Porosidade nos pós de aço 316L + 10% Sn não revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar.....	143
Tabela 3.35 – Microestruturas dos pós de aço 316L + 5% Sn não revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	144
Tabela 3.36 – Microestruturas dos pós de aço 316L + 10% Sn (pd.) não revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	144

Tabela 3.37 – Microestruturas e mapa de distribuição elementar do pó B + 10% Sn (pd.), sinterizado em MO (Ar+7%H ₂) – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)	145
Tabela 3.38 – Comparação de valores médios de porosidade – sinterização em vácuo – pós 316L não revestidos com adição de 10% Sn – ciclo de 60 minutos de duração de patamar	146
Tabela 3.39 – Porosidade nos pós de aço 316L + 10% Sn não revestidos, sinterizados em vácuo – ciclo de 60 minutos de duração de patamar.....	147
Tabela 3.40– Microestruturas dos pós de aço 316L + 10% Sn (pd.) não revestidos, sinterizados em MO vácuo – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	147
Tabela 3.41 – Comparação de valores médios de porosidade – sinterização em MO (Ar+7%H ₂) – pós 316L revestidos com adição de 5% Sn e 10% Sn – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar	148
Tabela 3.42 – Porosidade nos pós de aço 316L + 5% Sn revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar.....	149
Tabela 3.43 – Porosidade nos pós de aço 316L + 10% Sn não revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar.....	150
Tabela 3.44 – Microestruturas dos pós de aço 316L + 5% Sn (pd.) revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	151
Tabela 3.45 – Microestruturas dos pós de aço 316L + 5% Sn (pd.) revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	152
Tabela 3.46 – Microestruturas dos pós de aço 316L + 10% Sn (pd.) revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	152
Tabela 3.47 – Microestruturas dos pós de aço 316L + 10% Sn (pd.) revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	153
Tabela 3.48 – Mapa de distribuição elementar do pó C + 5% Sn (pd.), sinterizado em MO (Ar+7%H ₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar.....	153
Tabela 3.49 – Comparação de valores médios de porosidade – sinterização em vácuo – pós 316L revestidos e não revestidos sem e com adição de 10% Sn – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar	156
Tabela 3.50 – Quadro comparativo de valores médios de porosidade (%) – sinterização em MO (Ar+7%H ₂)/vácuo – pós 316L revestidos sem e com adição de 10% Sn – ciclo de 60 min de duração de patamar	157
Tabela 3.51 – Porosidade nos pós de aço 316L + 10% Sn revestidos, sinterizados em vácuo – ciclo de 60 minutos de duração de patamar	158
Tabela 3.52 – Microestruturas dos pós de aço 316L + 10% Sn (pd.) revestidos, sinterizados em vácuo – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	159
Tabela 3.53 – Comparação de valores médios de porosidade – sinterização em MO (Ar+7%H ₂) – pós 316L revestidos a níquel, sem e com adição de 10% Sn e 20% Sn (pd.) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar	163
Tabela 3.54 – Porosidade no pó A-Ni, sem e com adição de estanho, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar.....	164
Tabela 3.55 – Porosidade no pó B-Ni, sem e com adição de estanho, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar.....	165
Tabela 3.56 – Microestruturas do pó A-Ni, sem e com adição de estanho, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	166
Tabela 3.57 – Microestruturas do pó A-Ni, sem e com adição de estanho, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	167
Tabela 3.58 – Pó A-Ni, com e sem adições de estanho, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) a 1100°C/60min.....	168
Tabela 3.59 – Microestruturas do pó B-Ni, sem e com adição de estanho, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	169
Tabela 3.60 – Microestruturas do pó A-Ni, sem e com adição de estanho, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE).....	170
Tabela 3.61 – Pó B-Ni, com e sem adição de estanho, sinterizados em MO (Ar+7%H ₂) a 1100°C/60min.	171

INTRODUÇÃO

A competitividade da economia impulsionou o desenvolvimento tecnológico na procura de soluções para os desafios cada vez mais exigentes e complexos, mas a custos competitivos.

Requisitos de ordem técnica e ambiental exigem soluções mais eficientes. A redução de emissões gasosas poluentes, o rigor na seleção e utilização das matérias-primas minimizando desperdícios, a produção de componentes com geometrias mais complexas e de dimensões mais reduzidas capazes de responder em condições de utilização mais exigentes, são alguns dos muitos desafios que se colocam na utilização de uma dada tecnologia de fabrico de componentes metálicos. Economicamente, as soluções a implementar pressionam a redução de custos de produção, com relevância nos equipamentos e ferramentas, fatura energética, área de implantação (*layout*), tempos de fabrico, mão-de-obra, entre outros. Assim, a estrutura/propriedades dos materiais utilizados, caso dos metais e ligas metálicas, têm sido objeto de investigação que permita dar resposta às mais diversas solicitações.

A pulverometalurgia PM é uma tecnologia de fabrico de componentes na forma quase definitiva ou definitiva, possibilitando uma elevada cadência de produção e a obtenção de materiais com composições químicas que não são possíveis de obter por processos convencionais. Desde logo pela possibilidade de utilização da matéria-prima acima dos 95%, ou seja, uma quase inexistência de desperdícios, e também a obtenção, após o processamento, de microestruturas muito mais finas, de qualidade superior comparativamente com o alcançado quando se utilizam processos convencionais. Numa larga gama de aplicações, a opção pela utilização da PM é vantajosa face às demais tecnologias, apesar de algumas particularidades deverem ser devidamente equacionadas. É fundamental uma adequada seleção e caracterização das matérias-primas a utilizar, assim como as suas misturas e homogeneização, por forma a evitar gradientes de densidade e fenómenos de segregação, que conduzirão a defeitos nos componentes sinterizados. Entre outros, é de salientar a porosidade residual nos componentes fabricados, as contrações anómalas e as fissuras que podem ocorrer durante a sinterização, a formação de precipitados na microestrutura por elementos constituintes da liga ou por reação com a atmosfera envolvente, a redução da resistência à corrosão, todas elas com implicações no desempenho e na qualidade final do componente fabricado. A título de exemplo, a porosidade residual poderá ter origem na dimensão das partículas e na sua morfologia, as quais influenciam a escoabilidade e a compressibilidade dos pós. A escoabilidade dos pós está relacionada com o coeficiente de atrito interparticular (o atrito aumenta com a diminuição do tamanho de partícula) originando a sua aglomeração e conseqüente inadequado enchimento das matrizes. Por sua vez, este aspeto potencia a formação de gradientes de porosidade que se mantêm mesmo após a compactação dos pós e que se repercutirão na densidade em verde, a qual influenciará a porosidade final, as variações dimensionais e as propriedades mecânicas do sinterizado.

Quanto à tecnologia utilizada para densificação dos compactados, a força motriz da sinterização é a redução de energia livre de superfície do sistema, através da redução da área superficial das partículas por transporte

de massa por efeito da temperatura e pressão. Uma densidade em verde mais elevada contribui para um maior grau de densificação, visto que as distâncias interpartículas são menores e, conseqüentemente, as distâncias médias de difusão. Todavia, se a densidade em verde não for homogênea poderão ocorrer defeitos nos sinterizados. O valor da porosidade residual poderá ser controlado através da adoção de adequados ciclos térmicos de sinterização. É de notar que para temperaturas mais elevadas e de maior duração do tratamento traduz-se por um maior crescimento do grão, responsável pela degradação das propriedades mecânicas, em maior consumo de energia e, conseqüentemente, em mais elevados custos de produção.

No caso da sinterização convencional, utilizam-se fornos elétricos de dois tipos: forno de atmosfera controlada (por injeção no seu interior de gás redutor) e forno de vácuo. Este último pode ser considerado como um caso especial de atmosfera controlada e é geralmente utilizado na sinterização de ligas metálicas; minimiza o efeito da reatividade da atmosfera com os elementos da composição química dos compactados a sinterizar. O aquecimento dá-se por radiação, a uma taxa baixa (5 – 10°C/min) evitando-se, assim, a formação de gradientes térmicos e conseqüentes defeitos no componente final. Por outro lado, a inércia térmica deste tipo de fornos é elevada, quer no aquecimento quer no arrefecimento. A sinterização em vácuo é dispendiosa devido ao custo dos equipamentos envolvidos e das relativamente baixas taxas de produção.

A partir dos finais da década de 1990, a utilização de fornos de micro-ondas como tecnologia alternativa para sinterização de ligas metálicas começou a ganhar preponderância devido a algumas vantagens relativamente aos processos convencionais. Com efeito, pode tirar-se partido da interação das micro-ondas com os materiais para efeito de aquecimento. Os materiais podem aquecer por efeito do campo elétrico (E), no caso dos materiais com características dielétricas ou do campo magnético (H), no caso dos materiais metálicos. Contudo, alguns materiais podem também ser transparentes à radiação de micro-ondas como as cerâmicas ou ainda refletir a radiação, como é o caso dos metais maciços.

A aplicabilidade da radiação de micro-ondas à sinterização de compactados de pós metálicos veio permitir a sua densificação em condições consideradas vantajosas, designadamente as elevadas taxas de aquecimento alcançadas (até cerca de 100°C/min). Para além da possibilidade de aquecimento volumétrico e seletivo (dependendo das propriedades dielétricas dos materiais), a utilização de equipamentos de menores dimensões, a maior eficiência energética (pode atingir 80%) e a redução de emissões gasosas, são algumas das vantagens proporcionadas pelo aquecimento por micro-ondas que, em determinados casos, poderá apresentar custos inferiores ao dos processos convencionais. Contudo, subsistem questões que carecem de explicação, caso dos designados “efeitos não térmicos das micro-ondas” (*non-thermal effects*) e que podem estar na origem de fenómenos de aquecimento localizados (*hot-spot*) e aquecimento “descontrolado” (*thermal runaway*).

De entre as diferentes classes de materiais utilizados, os aços inoxidáveis constituem uma das principais ligas metálicas utilizadas no fabrico de muitos equipamentos e componentes onde se requer, em especial, uma eficaz resistência à corrosão mas também um bom comportamento/estrutura, com a vantagem de dispensar a realização de outros tratamentos para proteção das superfícies.

Este trabalho procurou aprofundar o conhecimento existente neste domínio e dar um contributo para o esclarecimento de algumas das questões que se colocam na sinterização de compactados de pós de aço inoxidável austenítico 316L quando a opção de aquecimento for os fornos micro-ondas.

O efeito da penetração da radiação de micro-ondas depende, para além das suas próprias características e do material, essencialmente da dimensão das partículas. O ideal é que a profundidade de penetração seja superior ao tamanho máximo da partícula. Deste efeito depende se atingir ou não as condições de homogeneidade térmica que permitam igualdade de circunstâncias em toda a peça, no que concerne ao seu efeito na diminuição da porosidade no sinterizado, ou seja no aumento do número de átomos ativos (N) e de locais disponíveis para a difusão (N_0), quer dizer o número de átomos com capacidade para se moverem e o número de átomos ausentes (lacunas) ou seja de acordo com a Lei de Arrhenius:

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Assim, neste estudo particular importância é dada ao tamanho de partícula conseqüentemente à área específica dos pós e conseqüente constituição fásica ou seja a relação austenite/ferrite existente após atomização ou mesmo conformação. É evidente que o seu fator de forma tem também particular importância, no que concerne à presença ou ausência de porosidade, mas com certeza pode desempenhar um papel significativo na forma dos poros, face ao esperado quando se adota a sinterização convencional. No entanto, muito pouco ainda se sabe sobre o seu efeito na sinterização por micro-ondas, híbrido ou não, no resultado final de diversos tipos de pós [1]. Formas irregulares podem causar alterações de fluxo ou direção e o espaço interparticular permitir uma maior ou menor penetração da radiação.

Dado que a literatura é omissa, é importante aquilatar da relevância do papel da estrutura da superfície na absorção da radiação de micro-ondas, em particular avaliar qual o papel do seu grau de cristalinidade na cinética de sinterização. Para tal, foram adotadas duas estratégias, criação de uma superfície nanocristalina semelhante à do aço em questão e outra com níquel, de diferente poder de penetração de micro-ondas, criando, neste caso, uma situação diferente do efeito da radiação micro-ondas, que é conhecida para microcristalinidade mas não para nanocristalinidade.

De acordo com a literatura, os valores da profundidade de penetração (d) do campo magnético (H) e a taxa de aquecimento por radiação de micro-ondas dos elementos metálicos níquel e ferro são:

Elemento	Profundidade de penetração [μm]	Taxa de Aquecimento [°C/min]
Ni	2,7	384
Fe	3,2	110

Neste sentido, este trabalho incidiu sobre o efeito da radiação micro-ondas na sinterização em fases sólida e líquida de pós de aço inoxidável 316L, definindo-se como objectivos principais:

- Comparar o papel dos que se designa atualmente por 5S's do mesmo aço (*particle Size and particle Size distribution, Shape, Structure of the powder and Surface condition*) ou seja a dimensão e distribuição de dimensões de partícula, o fator de forma, a estrutura e a sua condição superficial, dando particular ênfase à estrutura e à condição superficial da partícula de pó.

Para avaliar a sua interação com a radiação de micro-ondas utilizaram-se pós de diferentes granulometrias com d_{50} de 3 μm , 7 μm e 36 μm e foram efetuadas misturas destes pós, na proporção ponderal de 50%-50% para avaliar a sua interação com a radiação de micro-ondas.

- Estudar o efeito da presença de uma fase nanocristalina na superfície dos pós homóloga em composição química à do aço inoxidável austenítico (316L), revestindo a superfície dos pós por pulverização catódica. Aquilatar das consequências sobre o comportamento destes quando aquecidos por efeito da radiação de micro-ondas.

Analisar o efeito que uma superfície nanocristalina do mesmo tipo de material ou heteróloga (níquel) introduz no processo de sinterização. Em particular, observar a interação da radiação de micro-ondas com a nanocristalinidade da superfície e o seu reflexo sobre o aquecimento volumétrico, se atua como uma barreira à penetração da radiação ou como facilitadora, como no caso da sinterização convencional. Por outro lado, observar se a superfície nanocristalina se transforma em fase líquida durante o aquecimento e, na eventualidade desta fase líquida se formar, se é benéfica ou não.

- Estudar se o efeito da presença de uma fase líquida (por adição de pó de estanho) afeta, ou não a sinterização dos pós de aço 316L por radiação de micro-ondas;

Para concretizar este aspeto e recorrendo ao diagrama de fases das ligas Fe-Sn, decidiu-se adicionar uma fração de 5% Sn (pd.) e que, por efeito do aquecimento, seria previsível a sua total dissolução na estrutura austenítica da matriz (CFC). Contudo, na eventualidade de coexistir uma estrutura CCC resultante do processo de atomização influenciada quer pelo meio arrefecedor quer pelo tamanho de partícula, a fração de pó de estanho a adicionar foi incrementada para 10% Sn (pd.). Sabe-se, à partida, ser esta fração excessiva se a composição fásica for austenítica, mas adequada se for maioritariamente ferrítica. Assim, a total difusão do estanho na matriz de aço, poderá evidenciar uma estrutura seja do tipo CCC, de acordo com o diagrama de fases destas ligas, e assim explicar um eventual comportamento magnético dos sinterizados, que dada a sua natureza, deveriam ser paramagnéticos. Esta questão é fundamental entre outras para aplicações biomédicas invasivas, onde o caráter magnético do componente deverá ser minimizado ou mesmo anulado.

- Investigar o efeito da alteração da nanocristalinidade da superfície (Ni) na eficácia do processo de difusão assistido por micro-ondas. A seleção deste elemento visou essencialmente funcionar como barreira à difusão do Ni do pó de aço para o estanho. Uma perda significativa deste elemento poderia conduzir a um aço ferrítico, com maior ou menor caráter magnético, dependendo da quantidade de Ni que permaneça no Sn não dissolvido na matriz do aço. A partir de pós de aço inoxidável 316L revestidos com níquel, procurou-se indagar o comportamento do níquel com o estanho e como se dissolve na fase líquida. Em particular, se o revestimento em níquel atua como uma barreira à da difusão do estanho para a matriz ou do níquel presente na matriz do aço para o estanho ou, pelo contrário, se o revestimento em níquel atua como um ativador da cinética da difusão.

Para estabelecer a fração de pó de estanho a misturar nos pós de aço 316L recorreu-se ao diagrama de fases Ni-Sn. Definiram-se as frações de 10% Sn (pd.), que apontava para uma completa dissolução na estrutura austenítica da matriz (CFC) e de 20% Sn (pd.) sabendo-se à partida que tratar de um teor excessivo proporcionando a formação de compostos intermetálicos Ni-Sn, na estrutura da matriz.

- No desenvolvimento desta investigação embora se tenha procurado observar o efeito da radiação micro-ondas na sinterização em fases sólida e líquida de pós de aço inoxidável 316L, para efeitos de comparação de resultados no caso de sinterização convencional, recorreu-se sempre que possível à realização dos mesmos ciclos em forno de vácuo, sabendo-se à partida serem diferentes as condições de processamento, em particular a taxa de aquecimento (muito superior em micro-ondas) e a natureza do aquecimento (calor radiante em vez de volumétrico).

CAPÍTULO I

ESTADO DA ARTE DA PULVEROMETALURGIA E DA ADOÇÃO DE MICRO-ONDAS NA CONSOLIDAÇÃO DE COMPONENTES EM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO

Neste capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica, sobre o estado da arte da pulverometalurgia de consolidação de pós por micro-ondas para a produção de componentes em aço inoxidável austenítico.

É dado enfoque acerca da evolução, campos de aplicação e aspectos relevantes na utilização das técnicas pulverometalúrgicas, salientando-se as composições químicas dos aços inoxidáveis, conceitos metalúrgicos, a produção e características dos pós, a compactação e conformação e por último a sinterização sem e com fase líquida. Além disso, são referidos a resistência à corrosão o efeito da adição de elementos de liga e a modificação da superfície aos pós inoxidáveis.

A evolução e principais aplicações da radiação de micro-ondas até ao presente, como tecnologia para processamento de componentes em aço inoxidável produzidos por via pulverometalúrgica são abordados, com enfoque sobre as principais características da radiação de micro-ondas, a interacção da radiação com os materiais metálicos (maciços e pós), características do aquecimento por micro-ondas, a influência dos campos eléctrico e magnético, os efeitos não térmicos da radiação e a possibilidade do seu aquecimento em função da composição, no mesmo material (aquecimento selectivo). Por fim, serão evidenciados alguns aspectos mais relevantes em termos de vantagens económicas e ambientais que a utilização da sinterização de micro-ondas face a outras tecnologias convencionais usadas para aços inoxidáveis austeníticos, a partir de pós.

1 Estado da arte

1.1 O desenvolvimento da pulverometalurgia na produção de componentes em aço inoxidável austenítico

1.1.1 Nota introdutória

Pulverometalurgia PM é uma tecnologia metalúrgica utilizada no fabrico de produtos de forma definitiva e quase-definitiva, a partir da consolidação de pós de materiais metálicos e compósitos resultantes de uma mistura prévia, sinterizando-os a uma temperatura inferior à de fusão ($>75\%$ Tf).

A aplicação da pulverometalurgia para processamento de materiais tem desde o século passado registado uma enorme expansão, com maior relevância na indústria automóvel. As vantagens na sua utilização assentam na redução do consumo de energia, eficiente utilização da matéria-prima, economia de recursos humanos e protecção ambiental, aumentando a competitividade face a outras tecnologias convencionais (fundição e forjagem).

Muitos produtos finais hoje utilizados, caso dos filamentos de tungsténio, seriam de difícil ou mesmo impossível obtenção recorrendo às tecnologias convencionais. A pulverometalurgia apresenta vantagens competitivas, com impacte na elevada qualidade (geometria e rigor dimensional) e nos custos de produção (inferiores), de que se destacam os seguintes:

- Processamento de um significativo conjunto de materiais metálicos e suas ligas;
- Redução ou eliminação de operações de acabamento após sinterização;
- Excelente aproveitamento da matéria-prima, em geral quase ausência de desperdícios;
- Bom acabamento superficial, com excelente controlo dimensional (tolerâncias reduzidas);
- Utilização em elevadas cadências de produção;
- Possibilidade de fabrico de peças com formas/geometrias complexas (impossível ou impraticável através do recurso a outros processos tecnológicos);
- Rendibilidade de processo (menores custos de fabrico);
- Redução de impactes ambientais;

Este processo desenvolve-se em várias etapas englobando a produção de pós metálicos, a mistura, a conformação e a consolidação (sinterização). Esta última etapa consiste no aquecimento (em atmosfera controlada ou em vácuo) dos compactados (verde) a temperatura elevada, mas inferior à de fusão total da maioria dos constituintes, obtendo-se um produto de dimensões, propriedades e qualidade pretendida. É de notar que no caso dos aços inoxidáveis alguns autores sinterizam a uma temperatura, que é superior à linha de *solidus*. Tal permite que a cinética de sinterização seja mais adequada a obter uma excelente densificação. A Figura 1.1 ilustra as várias etapas do processo de fabrico por PM.

A resistência à corrosão é, em muitas situações, um requisito crítico na selecção de materiais para engenharia, o que alargou o campo de aplicação dos aços inoxidáveis. Na indústria regista-se um incremento no fabrico de componentes em ligas metálicas resistentes à corrosão por PM com destaque para os aços inoxidáveis, destinados às indústrias automóvel, aeronáutica, química e à área da saúde.

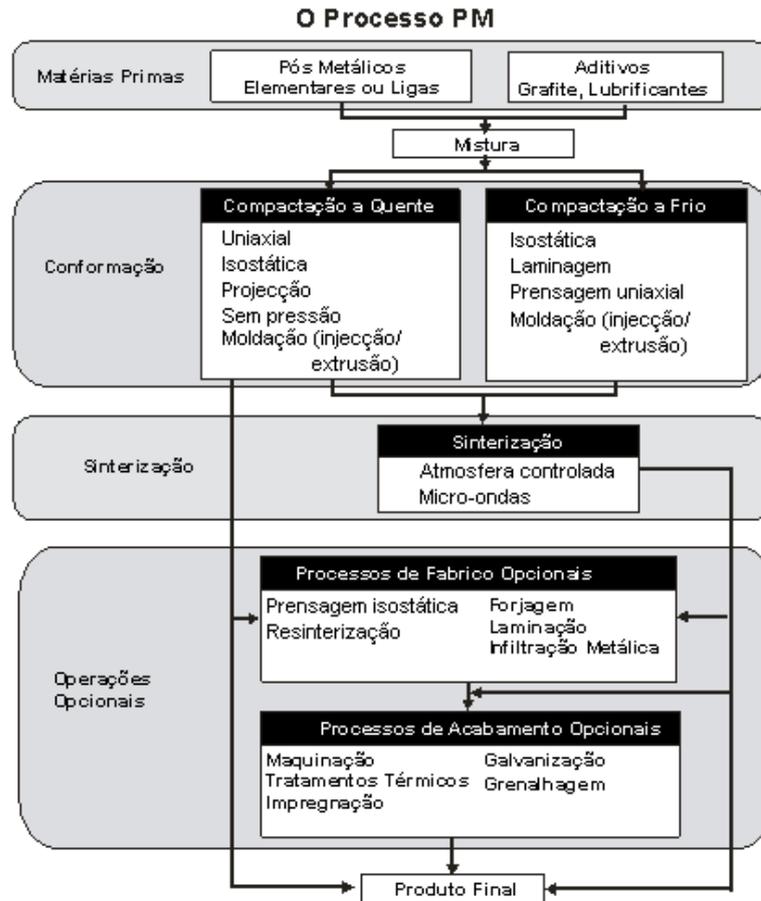


Figura 1.1 – Fluxograma dos processos utilizados no fabrico de componentes estruturais PM [2]

1.1.1.1 A evolução da pulverometalurgia

Desde a antiguidade várias civilizações aplicaram com êxito a pulverotecnologia metalúrgica no processamento de pós de materiais na moldação de materiais, aquecendo-os a temperaturas elevadas (cozedura/sinterização), para obtenção de utensílios onde se incluem alguns objectos metálicos produzidos nessa época.

Os egípcios por volta de 3000 A.C. (Idade do Ferro) desenvolveram uma “esponja de ferro” para o fabrico de utensílios e ferramentas a partir do aquecimento com carvão para redução dos óxidos de ferro. Esta técnica foi também utilizada pelas civilizações romana, grega e árabe, registando-se também a sua utilização por nativos de tribos africanas e pela civilização Inca, muito antes de Cristóvão Colombo ter chegado à América. A sua aplicação centrou-se principalmente na produção de utensílios em ferro, entre outros, as armas de combate.

Até final do século XVIII, princípio do século XIX, poucos foram os progressos alcançados na aplicação da pulverometalurgia. Posteriormente observou-se um crescimento da sua utilização na produção de pós metálicos de platina, devido às vantagens evidenciadas relativamente a outras técnicas de fabrico.

No século XX, nos anos 30, iniciaram-se as pesquisas laboratoriais na aplicação da pulverometalurgia aos aços inoxidáveis, embora numa escala reduzida mas com desenvolvimento mais expressivo na década de 40.

A composição química dos pós de aços inoxidáveis PM era baseada na dos aços inoxidáveis forjados (ferro, cromo e níquel) posteriormente prensados e sinterizados em atmosfera de hidrogênio [3, 4]. A obtenção de microestruturas homogêneas obrigava à realização de ciclos de sinterização a temperatura máxima elevada com longos patamares de sinterização, tornando o processo economicamente inviável e contribuindo para uma perda significativa de propriedades mecânicas devido ao crescimento excessivo do grão. Os pós utilizados eram obtidos a partir de folhas de aço inoxidável, com as fronteiras de grão pobres em cromo e em seguida mergulhadas numa solução ácida para desagregação da folha [5-7].

No final da década de 40 iniciou-se a produção de pós de aço inoxidável a partir da atomização por água. Apesar do elevado teor em oxigênio, os pós produzidos apresentavam uma apreciável resistência mecânica em verde e possibilitavam a realização de ciclos de sinterização mais curtos.

Nas décadas de 60 e 70 a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis sinterizados era ainda limitada, o que constituía em muitos casos um obstáculo à sua utilização. No início da comercialização destes aços sinterizados, foi colocado ênfase na melhoria das suas propriedades em verde, compressibilidade e resistência mecânica.

Verificou-se uma divergência de opinião acerca da aptidão de resistência à corrosão dos componentes sinterizados, o que condicionou o desenvolvimento do fabrico pela via PM.

A título ilustrativo, alguns aspectos que careciam à data de esclarecimento entre os pulverometalurgistas, atestando algumas das incertezas prevalentes na indústria, estão compilados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Algumas incertezas quanto à resistência à corrosão dos aços inoxidáveis [7]

-
- Só numa atmosfera de hidrogênio, os aços inoxidáveis sinterizados poderão apresentar boa resistência à corrosão;
-
- Sinterizar em vácuo permite a obtenção da melhor resistência à corrosão;
-
- Sinterizar em atmosfera de amônia leva a uma fraca resistência à corrosão, devido ao empobrecimento do cromo em solução sólida pela formação de nitretos de cromo;
-
- Uma boa resistência à corrosão não é possível se a temperatura de sinterização for baixa (<1150°C), pois dificulta a capacidade de redução dos óxidos de cromo existentes no pó;
-
- É possível obter boa resistência à corrosão em componentes sinterizados, apenas em fornos laboratoriais, mas não em fornos industriais;
-
- Os aços inoxidáveis sinterizados terão sempre uma resistência à corrosão inferior aos aços maciços do mesmo tipo devido à presença de porosidade originadora de corrosão.
-

Nos anos 80 registaram-se progressos significativos na produção de pós de aço inoxidável e na sua sinterização. Iniciou-se a moldação por injeção de pós metálicos (MIM) em aplicações aeroespaciais. Na década de 90 continuou a expansão do fabrico de componentes em aço inoxidável para a indústria automóvel, com elevada exigência a nível da resistência à corrosão, à oxidação a temperatura elevada, resistência à fissuração, soldabilidade e propriedades mecânicas (a temperatura ambiente e elevada). Os progressos registados têm incrementado a utilização destes materiais. De entre as publicações que abordam o estado da arte na pulverometalurgia dos aços inoxidáveis, referem-se os autores Ambis, H., *et al.* [8], Dyke, D., *et al.* [9], Klar, E., [10], Lai, J., *et al.* [11].

1.1.1.2 Estado actual de desenvolvimento

A resistência à corrosão é uma das principais propriedades a ter em conta, quando se opta pela utilização de aços inoxidáveis. É um dos principais desafios a superar para a afirmação da pulverometalurgia para incrementar a produção de componentes por esta via a custos moderados. Assim, a atividade passa pelo aprofundar da investigação científica na optimização da resistência à corrosão, para que na indústria seja possível alargar o emprego dos aços inoxidáveis PM a outros campos de aplicação. No entanto, em alguns sinterizados a resistência à corrosão é inferior à dos aços inoxidáveis maciços. O aço 316L sinterizado a 1120°C, durante 30 minutos, numa atmosfera de 90%H₂-10%N₂, exhibe um comportamento à corrosão equivalente ao dos aços da série 304 [12], embora parte do azoto possa estar combinado com o crómio e diminuir a sua resistência à corrosão.

Apesar dos progressos conseguidos na produção de aços inoxidáveis sinterizados, algumas das áreas de investigação estão focadas na modificação da superfície das partículas, sinterização em fase líquida, redução da oxidação durante a sinterização e melhoria da maquinabilidade, visando alcançar propriedades equivalente às exibidas pelos aços vazados e que ampliará o potencial de utilização dos aços inoxidáveis sinterizados.

Recentemente registou-se nova evolução na sinterização de pós metálicos, em particular os aços inoxidáveis, recorrendo à utilização de fornos de radiação de micro-ondas como meio alternativo aos fornos convencionais. Todavia, carecem ainda de explicação alguns fenómenos relacionados com a interacção da radiação de micro-ondas com os materiais, como é o caso dos pós metálicos. Concretamente, os efeitos não térmicos da radiação requerem melhor explicação científica e estimula o aprofundamento da investigação nesta área.

O processamento de materiais, de entre os quais os aços inoxidáveis, por via das micro-ondas afigura-se como uma alternativa ao recurso a fornos convencionais, face às vantagens económicas (menores custos associados), tecnológicas (menor duração dos ciclos de sinterização, possibilidade de aquecimento localizado e controlado) e ambientais (redução de emissões gasosas, menor consumo de energia) envolvidas, para além do não crescimento anormal do tamanho de grão, com as consequências nas propriedades mecânicas.

Os resultados já alcançados são encorajadores para o continuar da investigação e esclarecimento de alguns fenómenos ainda não totalmente esclarecidos. O número de comunicações apresentadas em congressos científicos, publicações em revistas e endereços de páginas eletrónicas da especialidade, onde são dados a conhecer pela comunidade científica os progressos alcançados nas diferentes vertentes, são prova da investigação em curso, que potenciam as micro-ondas como uma opção de processamento de materiais a reter em pulverometalurgia.

1.1.2 Composições químicas dos aços inoxidáveis e conceitos metalúrgicos

1.1.2.1 Introdução

A utilização de aços inoxidáveis em engenharia deve-se principalmente à sua resistência à corrosão devido à presença de crómio na sua composição química. O teor em crómio deverá ser pelo menos de 12% (para ter um comportamento inoxidável), podendo em algumas ligas descer até aos 10,5% (pd.) (ferrítico 409).

O cromo forma uma película de óxido superficial passivante (Cr_2O_3) muito fina e aderente, em contacto com o ar, em condições normais de temperatura e pressão, que protege o aço impedindo o avanço do processo corrosivo.

Para além do cromo, os aços inoxidáveis podem ter outros elementos químicos na sua composição, caso do níquel, molibdénio, vanádio, manganês, silício, titânio e nióbio. No que diz respeito ao carbono o teor máximo de carbono pode não ultrapassar 0,03% (pd.), simbolizados com a designação “L” (*low carbon content*) no caso dos aços inoxidáveis ferríticos e dos austeníticos.

Os aços inoxidáveis para pulverometalurgia, com exceção dos martensíticos, têm baixo teor em carbono, o que reduz a dureza dos pós, melhora a sua aptidão à deformação plástica durante a sua compactação e minimiza a precipitação de carbonetos nos limites de grão. Estes precipitados podem formar-se no arrefecimento após a sinterização (entre os 800°C e os 500°C) ou durante o aquecimento se este ocorrer durante uma extensão de tempo relativamente longo aumentando a probabilidade de contaminação em carbono e, consequentemente, ocorrência de corrosão intergranular. A precipitação de carboneto de cromo nos limites de grão (devido à difusão do cromo a partir da matriz) empobrece a matriz neste elemento, o que torna os aços suscetíveis à corrosão (sensibilização). Esta é uma consequência a reter, por exemplo, nas zonas em que sejam executadas soldaduras. A influência de outros elementos de liga presentes na composição dos aços inox, a formação de precipitados destes elementos e as consequências sobre o comportamento dos aços inoxidáveis será retomada mais adiante.

1.1.2.2 Identificação dos aços inoxidáveis

Existem várias formas de designação dos aços inoxidáveis vazados e PM, sendo a AISI (*American Iron and Steel Institute*) a mais antiga e, porventura, a mais utilizada. Na indústria da pulverometalurgia foram desenhados pela MPIF (*Metal Powder Industries Federation*) várias normas abrangendo tópicos diversos, como as composições químicas, propriedades após sinterização, metodologias de ensaio, entre outras [13].

Os aços inoxidáveis estão agrupados em cinco categorias distintas. As mais utilizadas no fabrico por PM incluem os ferríticos, os austeníticos, os martensíticos, os duplex (microestrutura austenítica e ferrítica) e os endurecidos por precipitação. Esta classificação assenta no facto de que as propriedades físicas e metalúrgicas são influenciadas pela estrutura cristalina do aço.

1.1.2.3 As ligas ferro-cromo-níquel

A presença de cromo na matriz de ferro, para além incrementar a resistência à corrosão, influencia as temperaturas de transformação. Para o teor em cromo acima dos 10%, a temperatura de transformação da ferrite- α em austenite- γ aumenta e a temperatura de transformação da austenite- γ em ferrite- δ baixa, reduzindo o intervalo de temperaturas onde a austenite é estável. A adição de cromo origina diminuição do domínio da fase (γ) e potencia a formação de ferrite (elemento alfa).

O diagrama de equilíbrio binário ferro-cromo (Figura 1.2) apresenta um domínio γ que contrai devido à presença do cromo em relação à liga Fe-C, e entre os 12% e os 13% existe apenas $\alpha+\gamma$. Para teores em cromo superiores a 13% os aços inoxidáveis apresentam uma estrutura ferrítica a qualquer temperatura com

o cromo a contribuir para a estabilização da região ferrítica. Outros elementos estabilizadores da ferrite são o molibdênio, o silício, o nióbio, o titânio e o alumínio.

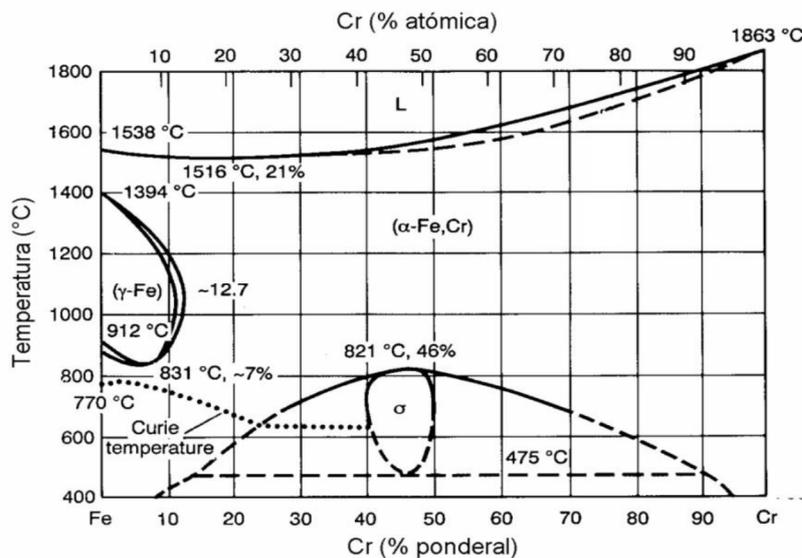


Figura 1.2 – Diagrama de equilíbrio Fe–Cr

A presença de níquel nas ligas ferro–cromo favorece a transformação de ferrite (α) em austenite (γ), alargando o domínio austenítico (teor em cromo e temperaturas) bem como o domínio adjacente $\alpha+\gamma$, podendo por vezes existir ferrite δ em pequenos teores à temperatura ambiente. A Figura 1.3 ilustra a influência do níquel (γ -géneo) no anel γ do diagrama.

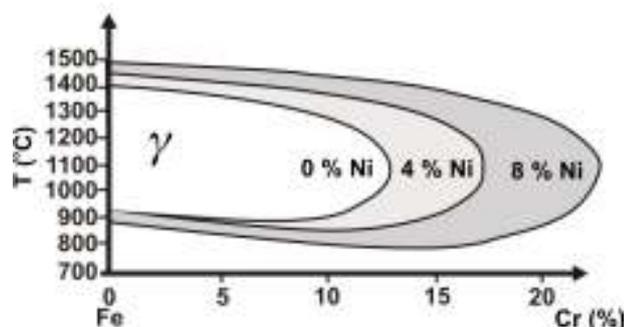


Figura 1.3 – Evolução do domínio γ com o teor em níquel

A adição de níquel às ligas Fe–Cr viabiliza o aumento do domínio austenítico num intervalo de temperaturas mais alargado, atingindo a temperatura ambiente, denominadas de aços inoxidáveis austeníticos. Apresentam excelente comportamento em ambientes agressivos, com boa resistência à corrosão desde temperaturas elevadas até à temperatura ambiente, sem exibirem transição dúctil–frágil (como ocorre nos aços ferríticos). Todos os aços inoxidáveis austeníticos contêm teores em cromo que variam entre 16% e 25% e níquel entre os 7% e os 20%.

Para além do níquel, o manganês, carbono e azoto são também elementos gamagéneos. Nos aços inoxidáveis austeníticos vazados, o manganês pode ser usado em substituição do níquel (aços da série 200), por questões económicas ou mesmo quando a presença de níquel é um constrangimento ao seu uso (para aplicações em dispositivos inseridos ao corpo humano). Porém, não apresenta um efeito tão forte quanto o

níquel na estabilização da fase, sendo necessário um maior teor deste elemento para retenção da austenite à temperatura ambiente [14].

Todavia esta constatação não é aplicável aos aços inoxidáveis PM. A substituição do níquel pelo manganês nos aços austeníticos não é uma opção a considerar devido à combinação do manganês com o oxigênio (na produção de pós por atomização por água), formando óxidos de difícil remoção durante a sinterização e que afetarão as propriedades dos componentes produzidos. Este tópico será abordado mais adiante.

O carbono influencia os domínios fásicos γ e $\alpha+\gamma$. Aumentando o seu teor estes domínios são alargados. Contudo, em particular nos aços com teores em carbono significativos, este elemento origina a precipitação de carbonetos principalmente nos limites de grão influenciando negativamente a resistência à corrosão.

O azoto, tal como o carbono, é também um elemento que favorece a estabilização da austenite dissolvendo-se, assim como o carbono, intersticialmente na austenite, com um efeito de endurecimento da matriz. Este elemento tende a formar nitretos, como os de crómio, reduzindo a resistência à corrosão intergranular. O carbono e o azoto tendem também a expandir a zona $\alpha+\gamma$ do diagrama Fe-Cr, influenciando a estabilidade da fase austenítica à temperatura ambiente, conforme ilustrado na Figura 1.4. Devido às suas reduzidas dimensões, os átomos de carbono e azoto podem difundir-se intersticialmente com bastante celeridade através da matriz. Mesmo em pequenas concentrações, tendem a estabilizar a austenite a temperaturas elevadas, em aços com teores em crómio próximos de 30%.

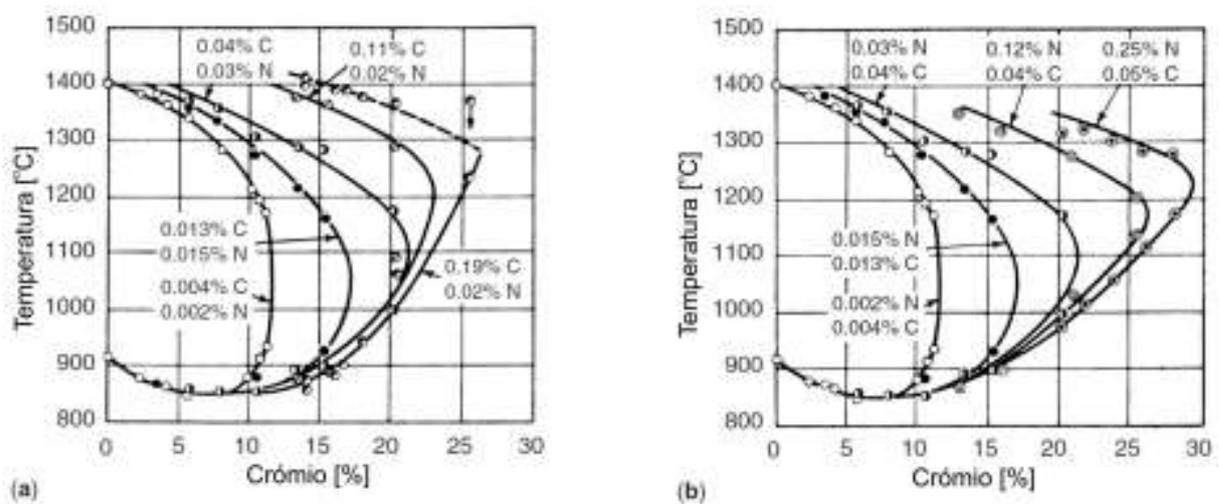


Figura 1.4 – Efeito da adição de carbono (a) e de azoto (b) sobre a delimitação das fases $(\alpha+\gamma)/\alpha$ do diagrama de fases Fe-Cr [15]

A temperatura elevada, o carbono tem um limite de solubilidade elevado nas matrizes Fe-Cr e Fe-Cr-Ni. Contudo, abaixo dos 370°C o limite de solubilidade do carbono diminui rapidamente até valores inferiores a 0,03% à temperatura ambiente.

Em ligas Fe-Cr com teor em carbono ou azoto superiores aos seus limites de solubilidade, se arrefecidas sem difusão até à temperatura ambiente os átomos intersticiais ficam retidos no interior da matriz, distorcendo-a, formando martensite. Esta fase é uma solução sólida sobressaturada de carbono, dependendo do teor em carbono pode ser CCC ou tetragonal.

Do efeito combinado dos elementos gamagêneos e alfa-gêneos é possível prever as fases que se poderão formar à temperatura ambiente. O diagrama de *Schaeffler* permite estimar as quantidades de ferrite e de austenite presentes na microestrutura dos aços inoxidáveis (Figura 1.5). O diagrama mostra as linhas limite de composição à temperatura ambiente, da martensite, da ferrite e da austenite, em função dos teores equivalentes de cromo e de níquel.

O cromo equivalente é calculado empiricamente para os elementos estabilizadores da ferrite mais usuais, a partir da equação (1.1) [16].

$$Cr_{eq} = (Cr) + 2(Si) + 1,5(Mo) + 5(V) + 5,5(Al) + 1,75(Nb) + 1,5(Ti) + 0,75(W) \quad (1.1)$$

O níquel equivalente é calculado empiricamente para os elementos estabilizadores da austenite mais usuais, a partir da equação (1.2) [16].

$$Ni_{eq} = (Ni) + (Co) + 0,5(Mn) + 0,3(Cu) + 25(N) + 30(C) \quad (1.2)$$

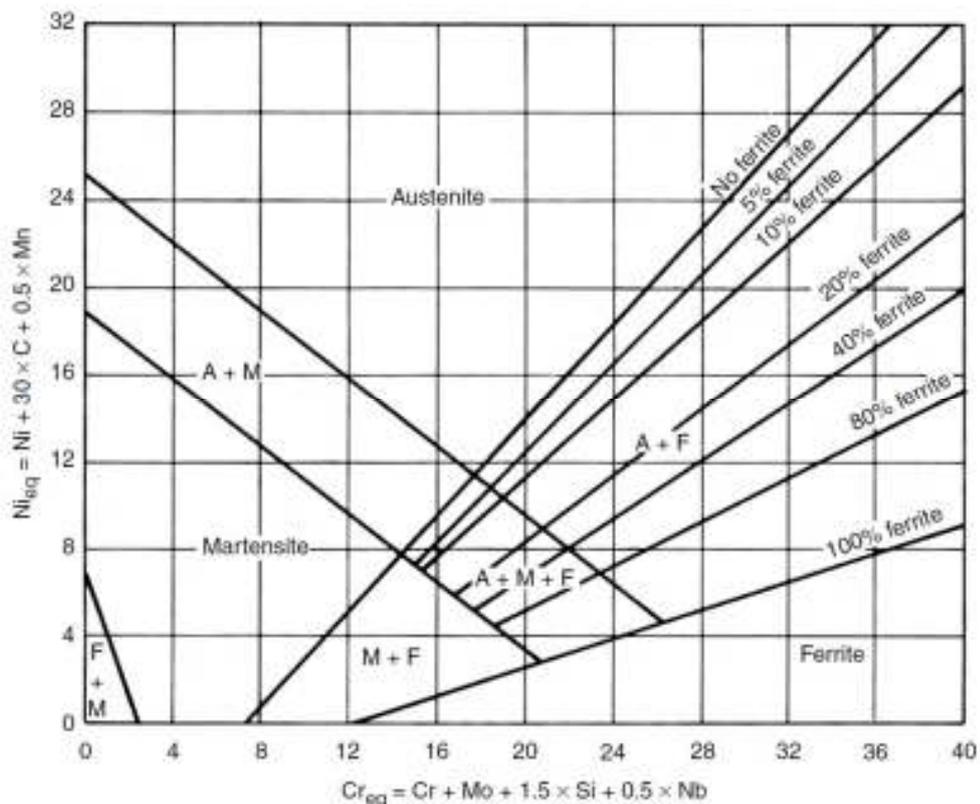


Figura 1.5 – Diagrama de Schaeffler para determinação das fases formadas por solidificação [17]

O diagrama de Schaeffler permite a antevisão das fases presentes em função do Cr e Ni equivalentes em aços com baixo teor em carbono.

1.1.2.4 Características e composição química dos aços inoxidáveis vazados e PM

As categorias de aços inoxidáveis mais utilizadas em PM são principalmente os austeníticos e os ferríticos, e em menor escala os martensíticos.

a) Aços inoxidáveis austeníticos

Apresentam comportamento paramagnético pois são constituídos no essencial por austenite, à temperatura ambiente, devido à presença de níquel. A presença deste elemento alarga, em teor e em temperatura, o domínio austenítico e baixa a linha de fronteira de separação entre as regiões ferromagnética e paramagnética, para valores abaixo dos da temperatura ambiente. Contudo, a deformação a frio destes aços pode originar a transformação da estrutura austenítica numa estrutura martensítica ferromagnética. No caso dos aços austeníticos PM esta situação poderá ocorrer durante a compactação de pós numa matriz, para obtenção de um compactado em verde.

Alguns aços austeníticos vazados incluem na sua composição química azoto ou manganês como substituto do níquel como já referido. Nos aços austeníticos PM a presença de azoto conduz, durante o arrefecimento (lento) após sinterização, a uma reação com o cromo com precipitação de nitreto de cromo. Este precipitado influencia negativamente a resistência à corrosão devido ao empobrecimento de cromo na matriz, podendo levar a que a sua composição química se situe na região dos aços martensíticos (Diagrama de *Schaeffler*, Figura 1.5) com apresentação de algum magnetismo. Durante a sinterização de aços inoxidáveis austeníticos PM também pode ocorrer formação de nitreto de cromo quando a atmosfera contém azoto. A corrosão intergranular (sensibilização do aço) afecta os aços inoxidáveis austeníticos vazados e PM, resultando numa diminuição abrupta da resistência à corrosão e da ductilidade.

a.1) Composição química dos aços austeníticos PM

A Tabela 1.2 apresenta as composições químicas dos aços inoxidáveis austeníticos PM mais utilizados.

Tabela 1.2 – Composições químicas dos aços inoxidáveis austeníticos PM [18]

AISI	UNS	C	S	Si	Cr	Ni	Cu	Mo	Nb
302B	S30215	0,03 Max.	0,030 Max.	2,0 3,0	17,0 19,0	8,0 10,0	0,50 Max.	0,50 Max.	----
303L ¹	S30300	0,03 Max.	0,150 0,300	1,0 Max.	17,0 19,0	8,0 10,0	0,50 Max.	0,50 Max.	----
304L ¹	S30403	0,03 Max.	0,030 Max.	1,0 Max.	17,0 19,0	8,0 10,0	0,50 Max.	0,50 Max.	----
304Cu	S30430	0,12 Max.	0,030 Max.	1,0 Max.	17,0 19,0	8,0 10,0	3,0 4,0	0,50 Max.	----
309Cb	S30940	0,03 Max.	0,030 Max.	1,0 Max.	22,0 24,0	12,0 16,0	0,50 Max.	0,50 Max.	0,40 0,60
310S	S31008	0,03 Max.	0,03 Max.	1,5 Max.	24,0 26,0	19,0 22,0	0,50 Max.	0,50 Max.	----
316L ¹	S31603	0,03 Max.	0,03 Max.	1,0 Max.	16,0 18,0	10,0 14,0	0,50 Max.	2,00 3,00	----
316Cb	S31640	0,03 Max.	0,03 Max.	1,0 Max.	16,0 18,0	10,0 14,0	0,50 Max.	2,00 3,00	0,40 0,60
317L	S301703	0,03 Max.	0,03 Max.	1,0 Max.	18,0 20,0	11,0 15,0	0,50 Max.	3,00 4,00	----
321L	S32100	0,03 Max.	0,03 Max.	1,0 Max.	17,0 19,0	9,0 12,0	0,50 Max.	0,50 Max.	0,40 0,60
904L	N08904	0,03 Max.	0,03 Max.	1,0 Max.	19,0 23,0	23,0 28,0	1,0 2,0	4,0 5,0	----

(1) Em conformidade com a Norma 35, MPIF

As classes de aços austeníticos PM mais utilizadas são as 303, 304 e 316, coexistindo versões com modificação da composição química que se diferenciam por uma letra indicada no final. As versões modificadas com baixo teor em carbono são os aços 303L, 304L e 316L, os principais em pulverometalurgia, com o 304L o mais utilizado (baixo custo).

A maquinação dos aços austeníticos é de difícil execução devido ao atrito com a ferramenta de corte e aos sedimentos resultantes do corte se depositarem sobre a ferramenta. O aço 303L com uma composição química semelhante à do 304L apresenta melhor maquinabilidade devido à presença de enxofre na composição química, superior ao do aço 304L, que reage com o manganês contido na liga, formando sulfureto de manganês.

A presença deste composto melhora a aptidão do aço à maquinabilidade. Todavia, o aço 303L tem a desvantagem de ser pouco resistente à corrosão comparativamente com o 304L.

O aço 316L, com ferro, cromo e níquel, tem um pequeno teor em molibdênio que melhora a sua resistência à corrosão intersticial e à corrosão localizada (*pitting*). Sendo a corrosão intersticial importante nestes aços devido à presença de porosidade no material, os componentes PM fabricados em aço 316L são mais resistentes à corrosão do que os fabricados em aço 304L. O teor em níquel na versão “L” dos aços inoxidáveis tem maior teor para compensar a redução do potencial de austenitização do fraco teor em carbono [19]. Como a redução da solubilidade do carbono nos aços inoxidáveis austeníticos ocorre com o aumento do teor em níquel, é desejável que o teor máximo em carbono na versão “L” dos aços austeníticos se situe em cerca dos 0,02% C em vez dos 0,03%C, minimizando o efeito da corrosão intergranular originada por um arrefecimento mais lento.

No entanto, um teor em níquel próximo do valor limite indicado na especificação AISI justifica-se, sempre que possível, face ao seu efeito benéfico na compressibilidade dos pós. Segundo Takeda, T., *et al.* [20] a porosidade de compactos produzidos em aço inoxidável com 18% Cr, 4 a 14% Ni e o restante em Fe, decrescia com o aumento do teor em níquel até um máximo de 12% (Figura 1.6).

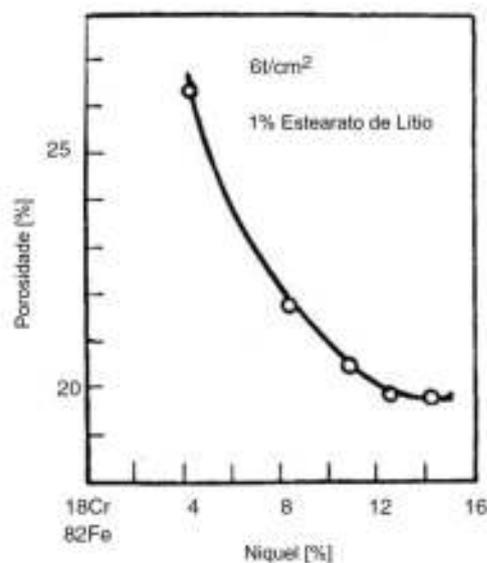


Figura 1.6 – Influência do teor em níquel na compressibilidade dos pós de aço inoxidável 316L (A formação de martensite influencia a perda de compressibilidade dos pós com teor em níquel $\leq 8\%$)

Um elevado teor em cromo dificulta a compressibilidade dos pós, daí que estes aços não tenham uma larga utilização em pulverometalurgia (*press-and-sinter*). A Figura 1.7 apresenta curvas de variação da densidade em verde em função da pressão de compactação, para três aços inoxidáveis austeníticos, em que a influência do cromo predomina sobre o teor em níquel.

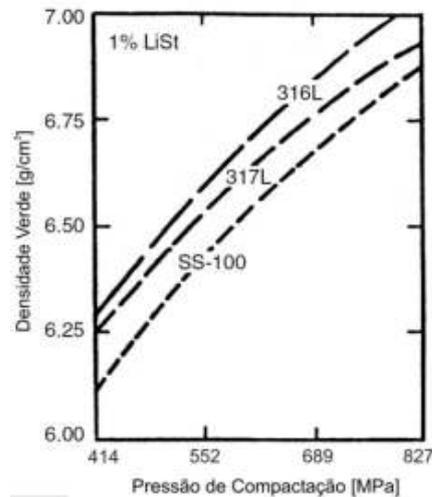


Figura 1.7 – Curvas de variação da densidade verde, em função da pressão de compactação [21]

Kato, T., *et al.* [21] reportaram o efeito combinado do cromo e do níquel na compressibilidade dos pós de aço inoxidáveis Cr–Ni. No caso dos aços 316L, os estudos realizados mostram que a compressibilidade aumenta com o aumento do teor em níquel e diminui com o aumento do teor em cromo [22] e também com o aumento dos teores em oxigênio e azoto presentes (Figura 1.8).

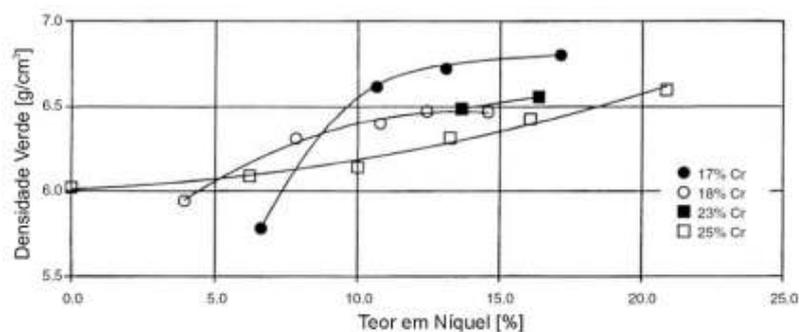


Figura 1.8 – Efeito do cromo e do níquel na compressibilidade de aços inoxidáveis Cr–Ni [23]

Face à importância da redução dos valores de porosidade, a começar pela eficiência na compressibilidade, e tendo em conta a presença de níquel e cromo na composição dos aços inoxidáveis, os pós 304L e 316L para compactação à temperatura ambiente tendem a apresentar um teor em níquel próximo do limite superior indicado na especificação AISI e teor em cromo próximo do limite inferior desta especificação.

a.2) Aços inoxidáveis austeníticos de baixo teor em carbono

Em pulverometalurgia utilizam-se alguns aços inoxidáveis austeníticos não padronizados em alternativa à restante série austenítica, procurando a melhor resistência à corrosão. Destacam-se os aços inoxidáveis de alta liga, os aços inoxidáveis com adição de boro e os aços inoxidáveis com adição de estanho.

Os aços inoxidáveis muito ligados apresentam teores elevados em cromo níquel e molibdênio comparativamente com o 316L. A presença de molibdênio melhora a resistência à corrosão intersticial (*crevice*) e à corrosão por picadas (*pitting*), mas promove a formação de ferrite. A presença de níquel é essencial para estabilização da fase austenítica. Algumas utilizações destes aços situam-se em aplicações no processamento de alimentos.

Nos aços inoxidáveis austeníticos com adição de boro ocorre a formação de uma fase líquida durante a sinterização devido à presença deste elemento. Normalmente são adoptados teores entre 0,15 a 0,25% (pd.), ligado com cromo, níquel ou ferro, o suficiente para uma densidade após sinterização bastante elevada e uma excelente resistência à corrosão [24, 25] mas com resultados dependentes do controlo dos níveis deste elemento, da temperatura de sinterização e do carácter redutor da atmosfera de sinterização. Reen O. [7, 26] reportou que a adição de boro só era eficaz se aumentasse o teor em cromo, para compensar a redução deste elemento devida à dispersão por outras fases secundárias.

Nos aços inoxidáveis austeníticos, a adição de estanho numa fracção ponderal entre 1 a 2%, aumenta a resistência à corrosão. Por vezes, para além do estanho, é adicionado também cobre, em pequenos teores. A presença do estanho e cobre também melhora a maquinabilidade [27, 28]. Os aços inoxidáveis 303L, 304L e 316L, com adição de estanho na composição são de grande utilização em PM.

b) Aços inoxidáveis ferríticos

Embora os aços ferríticos vazados contenham entre 17% e 30% de cromo (sem necessitarem de conter níquel) os aços ferríticos PM são ligas ferro–cromo com um teor em cromo entre os 10% e os 19%, que apresentam uma estrutura ferrítica (CCC), mesmo quando tratados termicamente à temperatura ambiente. Face aos austeníticos, são menos resistentes à corrosão e mecanicamente (a temperatura elevada), apresentam boa ductilidade, propriedades magnéticas e menor custo, o que potencia a cada vez maior opção pela sua utilização. Têm uma menor tendência para encruamento o que melhora a sua maquinabilidade. Nos sinterizados observam-se maiores contrações resultando em maiores densificações. O seu coeficiente de dilatação térmica é inferior ao dos aços austeníticos e possuem uma maior condutibilidade térmica, o que os torna mais resistentes à fadiga térmica.

b.1) Composição química

Os aços ferríticos vazados estão divididos em 3 categorias consoante o seu teor em cromo: os de baixo, médio e elevado teor. Contudo, nos de elevado teor observa-se uma tendência para a fragilização (temperatura de transição dúctil-frágil) devido à formação de uma fase σ (sigma) de estrutura tetragonal. Como a presença de níquel tende a dificultar a formação da fase σ , ela forma-se com maior facilidade na ferrite do que na austenite, embora possa também surgir nos limites de grão da austenite, em casos de longos períodos de envelhecimento a 750°C [29]. O diagrama Fe–Cr mostra a localização desta fase entre os cerca de 25% a 60% Cr, num intervalo de temperatura aproximado entre os 500 e os 800°C. Para além da fragilidade, a presença desta fase leva a um aumento da dureza e a um decréscimo da resistência ao choque, da ductilidade e sobretudo da resistência à corrosão.

Os aços ferríticos PM dividem-se apenas em duas categorias baseadas no seu teor em cromo, os de baixo (10% a 14%) e os de médio teor (15% a 19%), excluindo-se os de elevado teor devido às fracas propriedades

de compactação que apresentam e tendência para a fragilização. Os mais usuais em PM são o 409L, 409LE, 410L, 430L e 434L, tendo os aços 409L e 409LE um reduzido teor em nióbio, que promove a estabilização do comportamento da liga à corrosão intergranular (sensibilização) e melhora a aptidão à soldadura.

O nióbio combina-se com o carbono da matriz, minimizando a formação de carbonetos de crómio ($M_{23}C_6$). A sinterização destas ligas em atmosfera rica em azoto é contraindicada devido à formação de nitretos de nióbio (NbN) e de crómio (Cr_2N).

As ligas 430L e 434L, de médio teor em carbono, apresentam uma resistência à corrosão superior às 409L e 410L, de baixo teor em crómio, embora as de baixo teor em crómio exibam bom comportamento às condições climatéricas, mesmo em longos períodos de exposição. Na liga 434L, o seu teor em molibdénio melhora a resistência à corrosão intersticial e por picadas (*pitting*).

c) Aços inoxidáveis martensíticos

Esta categoria de aços apresenta uma elevada resistência mecânica e ao desgaste. Possuem propriedades magnéticas e uma razoável resistência à corrosão, embora inferior à dos aços inoxidáveis ferríticos.

A ductilidade exibida pelos aços martensíticos é baixa, especialmente quando apresentam baixos valores de densidade após sinterização.

c.1) Aços inoxidáveis martensíticos padronizados para PM

Geralmente, o teor em carbono na composição dos aços inoxidáveis martensíticos situa-se entre 0,15% (aços da série 410) e 0,20% (aços da série 420).

Quando sinterizados, o carbono é dissolvido na matriz estabilizando a fase austenítica à temperatura de sinterização. No arrefecimento, dá-se a transformação da austenite em martensite mesmo com taxa de arrefecimento moderada, sem ser necessário recorrer ao seu arrefecimento brusco.

Svilar, M., *et al.* [30] constataram que as propriedades mecânicas obtidas após o tratamento de re-austenitização a 1010°C seguida de têmpera em óleo, praticamente não se alteraram. Quando sinterizados em atmosferas ricas em azoto, formam-se precipitados de nitreto de crómio que afetam negativamente quer as propriedades mecânicas quer a resistência à corrosão. O revenido nestes aços é, normalmente, aconselhado devido ao efeito benéfico que introduz na tenacidade.

Algumas das suas aplicações típicas englobam órgãos de máquinas, cutelaria, componentes de válvulas entre outras.

c.2) Aços inoxidáveis martensíticos não padronizados

Em alguns dos aços inoxidáveis é adicionado níquel em pequenos teores (1 a 3%), melhorando a sua tensão de rotura devido ao aumento de martensite que se forma na liga.

São exemplos destes aços, o aço 409LNi (modificação da composição química do 409L por adição de níquel), usado no fabrico de alguns componentes para automóveis e o aço 440C, ao qual é adicionado um pequeno teor em boro para melhorar a sua densidade após sinterização, por formação de uma fase líquida.

1.1.3 Produção e características dos pós de aço inoxidável

O objectivo prioritário a assegurar durante a produção de pós de aços inoxidáveis é o de garantir o controlo das propriedades físicas e químicas nomeadamente, a composição química, a dimensão, a morfologia de partícula e a distribuição granulométrica, para além de outras características como por exemplo, a densidade aparente, a escoabilidade, a resistência em verde e a compressibilidade. Os pós produzidos deverão estar em conformidade com a especificação requerida para o fim a que se destinam, com a qualidade e custos de fabrico dentro dos parâmetros estipulados.

Se os pós se destinarem a compactação uniaxial, as partículas obtidas pelo processo de atomização por água são as requeridas. As partículas assim atomizadas apresentam uma morfologia irregular que facilitam a coesão a frio das mesmas. No caso de se destinarem a consolidação por injeção, a atomização por gás é mais utilizada, já que são obtidas partículas com morfologia esférica, contribuindo para uma densidade em verde mais elevada [31].

Apesar das taxas de arrefecimento do metal serem distintas (maior na água), a atomização por água ou por gás permite obter pós sem segregações, com boas características de compressibilidade e microestruturas homogêneas. No pós para MIM, estes apresentam um tamanho médio de partícula d_{50} menor ($<20 \mu\text{m}$) e uma morfologia esférica, essenciais para a obtenção de densificações elevadas. Apresentam-se alguns dos principais parâmetros nas atomizações por água e gás (Tabela 1.3).

Tabela 1.3 – Principais parâmetros nas atomizações por água e gás, de aços inoxidáveis [7]

Parâmetro	Atomização por água	Atomização por gás
Tipo de forno/capacidade	Indução/até 4500 kg	Indução/até 5000 kg
Fusão / Meio de atomização / Pressão da água	Ao ar/atmosfera protectora Água 11 – 18 MPa	Ao ar/atmosfera protectora argon (azoto) -----
Pressão do gás	-----	0,76 – 2,6 MPa
Caudal de água	200 – 400 l/min	-----
Caudal de gás	-----	20 – 40 m ³ /min
Caudal de metal	45 – 90 kg/min	45 – 90 kg/min

1.1.3.1 Atomização por água de pós de aço inoxidável

a) Breve descrição do processo

Os principais equipamentos que constituem o sistema são a fonte de energia, o forno de indução eléctrica, o tanque de atomização (em aço inox), o tanque para recolha dos pós produzidos e o secador de vácuo. Na produção de aços inoxidáveis é usado geralmente um forno de indução eléctrica de alta-frequência que favorece a manutenção da composição química dos pós. O aço no estado líquido, a uma temperatura de 50°C a 75°C acima da de fusão (sobrefusão), é vazado para o tanque de atomização onde, sob a acção de jactos de água a alta pressão, é desintegrado em partículas de reduzida dimensão, os pós metálicos.

Dautzenberg, N., *et al.* [32] reportaram que há diminuição significativa da oxidação dos pós atomizados em água, com o decréscimo da temperatura de vazamento para atomização. Contudo, esta temperatura não deverá ser demasiado próxima da de fusão, pois dificulta o escoamento do aço para o tanque de atomização. A redução do teor em oxigénio na composição química dos pós produzidos é conseguida através da purga com azoto no interior do tanque, evitando-se a entrada de ar.

As primeiras tentativas para produção de pós de reduzidas dimensões por atomização por água iniciaram-se a partir de 1970. A pressão da água usada na atomização era da mesma grandeza da usada na atomização convencional para produção de pós para compactação.

Tanaka, T., *et al.* [33] obtiveram partículas de aço inoxidável de dimensões inferiores a 5 µm, utilizando água a alta pressão (60 a 150 MPa). Okamoto, S., *et al.* [34] com um sistema de atomização por água, a uma pressão de 70 MPa e numa atmosfera protectora de azoto, produziram pós de aço de dimensões entre 12 e 15 µm e um teor em oxigénio entre 0,2 e 0,3% (pd.) Utilizando a atomização por água com jactos em forma de turbilhão Kikukawa, M., *et al.* [35] obtiveram partículas de aço inoxidável com morfologia mais esférica, adequados para a moldação por injeção.

d) Características físicas dos pós

A dimensão das partículas dos pós produzidos é controlada pela pressão da água na atomização. Quanto maior a pressão usada, menores serão as dimensões das partículas. Os vários tipos de orifícios calibrados permitem que os jactos de água de alta pressão (“V-jet *nozzles*”) possam apresentar distintas configurações ao embaterem no metal líquido em escoamento [7, 36]. Como as dimensões das partículas são consequência da pressão e caudal do jacto de água que interage com o metal líquido, actuando nestas variáveis é possível obter partículas com distintos tamanhos e distribuições granulométricas.

O controlo da morfologia das partículas pode ser feito quer através do ajustamento da composição química do pó quer através do *design* do injector de atomização e da relação metal/água [37, 38].

A morfologia das partículas de pó atomizadas por água tem influência na escoabilidade, na densidade aparente e, conseqüentemente, na compressibilidade do pó e na resistência em verde. As suas propriedades após sinterização são também afectadas, caso das alterações dimensionais e das propriedades mecânicas.

A morfologia irregular das partículas origina um maior número de pontos de contacto entre elas durante a compactação, o que implica uma maior pressão de compactação para se atingir um nível de densidade em verde desejável. No entanto, no caso de partículas com morfologia esférica em vez de irregular, consegue-se uma melhor escoabilidade e arrumação (*packing*) dos pós, mas a resistência em verde é menor. Esta questão pode ser torneada se a compactação dos pós for feita a quente, o que faz aumentar a sua resistência em verde viabilizando a utilização de pós em aço inoxidável com morfologia esférica ou quase esférica [39]. A utilização de morfologia esférica (com maior densidade aparente) permite a realização de compactações mais rápidas devido a uma maior escoabilidade e a um melhor preenchimento da matriz, com benefício para o processo de sinterização. Este procedimento possibilita a utilização de pós atomizados por gás os quais contêm menores teores em oxigénio. Este facto pode trazer benefício às propriedades de resistência à corrosão.

e) Características químicas dos pós

Tal como mencionado para as características físicas dos pós, o controlo das características químicas é igualmente relevante face à influência que alguns elementos exercem nas características de compactação dos pós. O silício e o manganês tendem a oxidar durante a atomização por água, implicando nas propriedades dos sinterizados. Os pós destinados a compactação em matriz devem exibir boa deformabilidade, com valores de dureza e tensão de cedência não muito elevados. Comparando com os pós de aço carbono, os de aço inoxidável exigem maior pressão de compactação devido à presença de elementos de liga na sua composição, o que faz aumentar a dureza e o encruamento.

Nos aços inoxidáveis austeníticos, devido ao limite de solubilidade do carbono, o seu teor na composição do aço não deverá exceder os 0,03% C (pd.) para minorar a precipitação de carbonetos, em particular os de cromo, durante o arrefecimento. Nos aços inoxidáveis vazados, a presença de níquel em teores acima de 10% reduz a solubilidade do carbono aumentando a susceptibilidade do aço à corrosão intergranular.

Nas classes 304L e 316L de aços PM cujos teores em níquel, respectivamente de 13% e 14% (pd.) são próximos do valor máximo, é recomendável que o teor em carbono seja da ordem dos 0,02% (pd.) ou inferior. A presença de níquel melhora a compressibilidade dos pós, reduz os espaços intersticiais, aumenta a densificação e resistência mecânica em verde. Também a susceptibilidade do aço à corrosão, devido à baixa taxa de arrefecimento na maioria dos processos industriais de sinterização, é menor com o aumento do teor em níquel.

O silício é outro elemento presente na composição dos aços, que favorece a formação de SiO_2 sobretudo à superfície dos pós durante a atomização por água. Reduzindo o teor de oxigénio presente, este óxido de difícil redução só se reduz parcialmente durante a sinterização, originando, por combinação do silício com o carbono e azoto durante o período de arrefecimento após sinterização, carbonetos e nitretos de silício que afectam as propriedades mecânicas, como por exemplo a resistência ao impacto, à fadiga e também à corrosão. O manganês, elemento constituinte dos aços inoxidáveis vazados, combina-se com o oxigénio durante a atomização por água, favorecendo a oxidação dos pós, que será tanto mais severa quanto maior o teor em manganês presente na composição química.

Diversos estudos sobre os efeitos da presença de silício e manganês na formação de óxidos nos aços inoxidáveis PM foram realizados por Takeda e Tamura [40], Dautzenberg, G., *et al.* [41], Dunkley, J., [42], e Kato e Kusaka [21]. Nyborg, L., *et al.* [43] reportaram que a espessura da camada de óxido nos pós de aço inoxidáveis atomizados por água ou por gás eram equivalentes, com tendência para aumento da espessura da camada com o aumento da dimensão da partícula. A taxa de arrefecimento da partícula durante o processo de atomização é ponto crítico do processo. A taxa de transferência de oxigénio o ponto crucial na atomização por gás e a exposição ao vapor de água no caso da atomização por água.

Nas partículas mais finas, a espessura da camada de óxido formada é menor devido à maior taxa de arrefecimento, mas o teor relativo em oxigénio presente é maior devido a uma maior área superficial específica. Por outro lado, em partículas de maiores dimensões a camada de óxido presente é mais espessa, apesar da menor área superficial específica, com maior teor em oxigénio.

f) Matérias-primas

Da comparação entre o efeito dos elementos de liga nos aços vazados versus aços PM podem ser evidenciadas as constatações seguintes.

Quanto ao azoto, o cromo presente no aço inoxidável no estado líquido absorve azoto do ar favorecendo a precipitação de nitretos de cromo durante o arrefecimento. É desejável a utilização de ligas com baixo teor em azoto para que estando o aço no estado líquido, se reduza a possibilidade de combinação do cromo com o azoto. Tal é possível utilizando um gás redutor que proteja toda a superfície do líquido.

O teor em manganês deverá ser baixo para controlo da oxidação durante a atomização. Durante o processo de fusão do aço inoxidável, forma-se uma camada viscosa à superfície do líquido, protegendo-o de uma oxidação excessiva. O manganês evita que esta camada fique demasiado fluida antes da atomização. Antes do vazamento para o tanque de atomização, a camada viscosa é removida evitando que se misture com o líquido, o que afectaria a atomização e ir-se-ia incorporar nos pós atomizados.

g) Atomização

A atomização por água distingue-se da atomização por gás essencialmente pelo facto de na atomização por água a oxidação dos pós produzidos ser superior apesar do aço inoxidável, em estado líquido, ser desoxidado. Contudo, a interacção do metal líquido com a água leva à oxidação parcial do metal, mesmo que o tanque de atomização tenha sido previamente inertizado.

Admitiu-se até cerca de 1980 que a maioria do óxido de cromo formado durante a atomização de aços inoxidáveis devia-se ao elevado teor deste elemento que, reagindo com o oxigénio, originava a formação de zonas com aspecto esverdeado.

Todavia, o recurso a técnicas de análise de superfície demonstrou que, antes de sinterizados, a superfície dos aços inoxidáveis 316L exibia um considerável empobrecimento de cromo e ferro e maiores concentrações de silício e oxigénio (SiO_2). Larsen e Thorsen [44] confirmaram este acontecimento e reportaram que a película fina de SiO_2 se mantinha contínua quando estes aços eram sinterizados em atmosfera de amónia dissociada, a 1120°C , enquanto para uma temperatura de sinterização de 1250°C se observou a formação de partículas localizadas do mesmo óxido. Quanto ao efeito do silício, o que se observa durante a atomização por água e posterior sinterização é similar ao que se passa durante a refinação do aço inoxidável a temperatura mais elevada. Este oxida, misturando-se na fase líquida (escória e aço) enquanto o cromo permanece maioritariamente sem ser oxidado. A principal diferença entre os aços inoxidáveis vazados e os aços PM é que nos primeiros o óxido de silício (SiO_2) indesejável é removido juntamente com a escória enquanto nos aços para PM o óxido de silício permanece na composição do aço, podendo ser removido ou parcialmente reduzido durante a sinterização.

O silício como tem maior afinidade com o oxigénio do que o cromo e também pela sua mobilidade na fase líquida, migra para a superfície das partículas durante a atomização por água formando-se SiO_2 . Este óxido tem um papel de protecção à corrosão superficial o que, conjugado com o manganês, melhora a resistência à corrosão da superfície das partículas.

Assim, é necessária a presença de algum silício para minimizar o efeito da corrosão superficial. Contudo e devido à tendência do manganês para favorecer a oxidação à superfície, a concentração deste elemento deverá ser a menor possível para contrariar este efeito negativo. No entanto, a presença de crómio continua a ser determinante para a excelente protecção à corrosão dos aços inoxidáveis.

Para além do óxido de crómio que forma uma camada superficial passivadora e fundamental para a resistência à corrosão do aço, há lugar à formação de outros óxidos que interferem com a formação e protecção da camada passivante. É o caso do dióxido de silício cuja formação deve ser minimizada durante a sinterização dos aços inox, devido à afinidade do silício com o oxigénio e da dificuldade de redução deste óxido durante a sinterização afectando as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão.

Apesar dos efeitos negativos do dióxido de silício é preferível ter-se um baixo teor deste óxido em detrimento da presença em maiores quantidades de outros óxidos (manganês, ferro e crómio), que interferem negativamente na compressibilidade.

O principal objectivo na atomização por água é a obtenção de pós com uma morfologia irregular que favoreçam a compactação. A sua presença em teores acima de 0,2% afecta as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos aços sinterizados [45].

Para se produzirem pós com elevada qualidade por atomização por água é fundamental controlar os teores dos elementos que integram a composição química assim como da superfície das suas partículas, o que representa uma das principais preocupações dos fabricantes no controlo de qualidade na produção de pós de aços inoxidáveis.

1.1.3.2 Pós de aço inoxidáveis atomizados por gás

A atomização por gás é realizada ou em atmosfera protectora ou em vácuo, prevenindo a formação de óxidos a partir de alguns dos constituintes mais reactivos. As dimensões do tanque de atomização são adequadas para garantir a solidificação completa das partículas antes de atingirem o fundo, sendo retiradas já completamente solidificadas. Os tanques de atomização podem apresentar várias configurações (horizontal/vertical). A fusão do metal é feita em atmosfera aberta, com oxigénio presente, mas a atomização é efectuada em atmosfera redutora (ausência de oxigénio) obtendo-se pós com uma composição química semelhante à existente no estado líquido. Porém, os pós apresentam uma pequena camada superficial rica em oxigénio, que poderá reagir com os constituintes do aço ou vir a ser eliminada ou minimizada no decurso do processamento posterior [7].

A eficiência da atomização pode ser aumentada reduzindo a distância entre o metal líquido e o gás insuflado a alta pressão junto ao orifício de escoamento do metal, maximizando a energia transferida do gás para o líquido. A distribuição granulométrica de partículas pode ser cada vez menor reduzindo o fluxo de metal líquido exposto ao gás (mas evitando a solidificação do metal à saída do orifício de escoamento) com a dimensão de partícula controlada pela pressão do gás. A atomização por gás é usada na produção de pós de aço inoxidáveis de reduzida granulometria e com morfologia esférica, destinados à utilização por moldação por injeção e mais recentemente por prensagem a quente.

1.1.3.3 Secagem, crivagem e homogeneização dos pós

Após a atomização por água, dá-se a secagem e crivagem dos pós e posterior controlo de qualidade para determinação dos teores em oxigénio e azoto, escoabilidade, densidade aparente, resistência em verde, compressibilidade, resistência mecânica após sinterização, alongamento e alterações dimensionais que possam ocorrer durante a sinterização, incluindo a adição de lubrificante. As partículas mais finas, em suspensão na água do tanque de atomização, são deixadas a sedimentar seguindo-se a decantação, a secagem e a crivagem, para a remoção das partículas que apresentem dimensões superiores às dos pós para compactação.

Os pós de aço inoxidáveis austeníticos são usados tal como obtidos após atomização. Contudo, por vezes apresentam algum magnetismo resultante do processo de arrefecimento brusco a que são sujeitos durante a atomização, com formação de martensite por deformação, apresentando as partículas microestruturas não homogêneas, mas com aptidão para deformação e compactação. Estes pós acabam por ficar homogeneizados e completamente austeníticos após a sua sinterização.

Em alguns casos, antes da compactação, são adicionados lubrificantes aos pós para redução do atrito interpartículas e com as paredes do molde, minorando o desgaste das ferramentas usadas na compactação.

Os dois lubrificantes mais utilizados em pós de aço inoxidáveis são o estearato de Lítio e o *Acrawax C* (cera sintética), com teores normalmente compreendidos entre 0,75 e 1% para que não ocorram alterações nas propriedades, sendo posteriormente removidos durante o processo de sinterização [7].

1.1.4 Compactação e moldação

Várias são as técnicas usadas em PM para compactação e moldação dos pós. No caso dos pós de aço inoxidável estes são, na sua maioria, consolidados recorrendo a um dos seguintes processos: compactação uniaxial, moldação por injeção ou extrusão de pós metálicos, laminagem e prensagem isostática a quente (cf. Figura 1.1).

1.1.4.1 Compactação uniaxial (matriz/punção)

a) Fundamentos

A compressão uniaxial é a técnica mais usada na compactação de pós, destacando-se os atomizados por água, de morfologia mais irregular e com menores custos de produção. Os compactados, em verde, podem ter geometria e dimensões variáveis mas quando sinterizados não é possível eliminar totalmente a porosidade. Com o enchimento da matriz dá-se o rearranjo dos pós entre si preenchendo os espaços interpartículas. O valor da pressão de compactação terá de ser superior ao coeficiente de atrito interparticular para melhor escoamento dos pós. A adição de lubrificantes aos pós reduz o atrito entre as partículas o que facilita o seu arranjo na matriz, com benefício para a densificação. Quando compactadas, as partículas deformam-se plasticamente nas zonas de contacto aproximando-se umas às outras, aumentando a densificação. A utilização de partículas com geometria irregular, a rugosidade superficial dos pós favorece esta ligação uma vez que limita o seu escorregamento e aumenta a coesão. Nas partículas, quando deformadas plasticamente, desenvolvem-se tensões de corte resultantes da acção de forças de sentidos opostos bem como soldaduras

a frio nas zonas de contacto interpartícula, resultando em encruamento. Com o encruamento, a pressão de compactação necessária para uma melhor densificação terá que ser mais elevada, para as deformar e reduzir os espaços vazios, com a resistência mecânica em verde a depender destes factores (Figura 1.9).

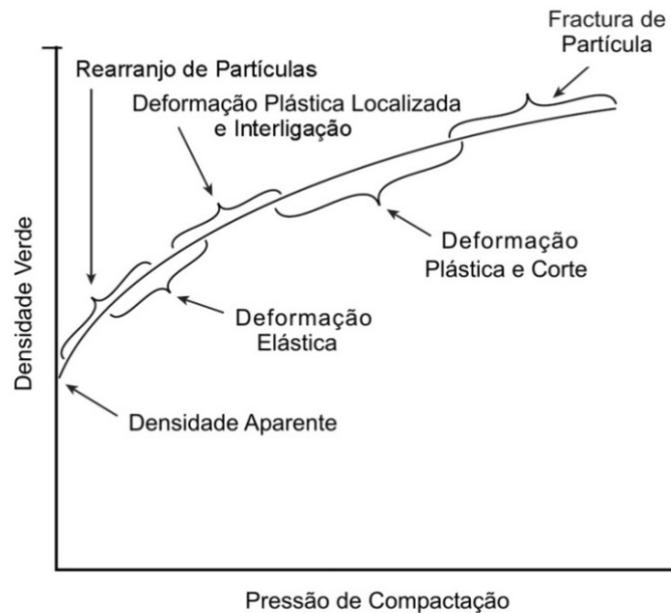


Figura 1.9 – Esquema dos vários estágios da compactação de pós metálicos [46, 47]

No caso de compactação de partículas com morfologia arredondada, estas densificam mais rapidamente mesmo com pressões de compactação mais baixas. Contudo, a resistência mecânica em verde destes compactados não é significativa para as pressões correntemente utilizadas. Em pós com granulometria mais fina, as pressões de compactação a usar terão de ser mais elevadas devido à maior área superficial das partículas (que dificulta a escoabilidade devido a maior atrito interpartículas), maior grau de encruamento e menor tamanho de grão. Também a resistência mecânica e a densidade em verde são influenciadas pelo tipo e quantidade de lubrificante usado.

As ferramentas utilizadas para compactação de pós metálicos têm de exibir elevada resistência mecânica à compressão, ao desgaste, ao choque, à fractura, baixo coeficiente de atrito (muito baixa rugosidade das superfícies). Os carbonetos metálicos (W, Co) e aços ferramenta são os materiais mais usados, dadas as propriedades de resistência e que podem ainda ser melhoradas com tratamentos de superfície.

b) Compactação de pós de aço inoxidável

Os pós de aço inoxidável têm geralmente elevada resistência à compressibilidade, que obriga a pressões de compactação elevadas para se obterem densidades em verde equivalentes às conseguidas com outros aços. Tal origina um maior desgaste das ferramentas. De entre os pós de aços inoxidáveis, os austeníticos são os que exibem melhor compressibilidade, face aos ferríticos, devido à sua maior ductilidade. Como já referido anteriormente, recorre-se por vezes ao uso de lubrificantes para mais fácil extracção do compactado em verde do interior da matriz, por redução do atrito com as paredes da matriz e entre partículas. No entanto, o uso de lubrificante poderá ter efeito adverso na resistência em verde uma vez que, ao reduzir as forças de atrito entre as superfícies das partículas, contribui para uma menor ligação entre elas. É fundamental analisar a quantidade de lubrificante a usar. Reinsagen, J., *et al.* [48] estudaram os efeitos de utilização de doze

lubrificantes na resistência mecânica em verde do aço 316L, para diferentes teores de lubrificante, com os resultados a indicar que o aumento do teor de lubrificante utilizado aumentava a resistência mecânica, mas diminuía a densidade em verde, concluindo que o tipo e quantidade de lubrificante devem ser analisados criteriosamente.

c) Alterações dimensionais

Após a compactação em verde os componentes poderão registar, durante a sua sinterização, alterações dimensionais. A variação dimensional durante o processo tem de ser incorporada na concepção dos punções e matriz a usar, respeitando as tolerâncias de fabrico especificadas. Comparando as dimensões da cavidade do molde com as dimensões do componente após sinterização é feita uma avaliação das eventuais variações para além das especificadas, sendo que a expansão mais ou menos significativa que ocorre durante a extracção do compactado da matriz (*springback*) não deve ser considerada para este efeito.

A estimativa da densidade após sinterização nem sempre é viável a partir da diferença de dimensões em verde/após sinterização, pois as alterações nem sempre são homogéneas. Na sinterização de compactados em aço inoxidável PM, ocorre com frequência uma contracção, com maior ou menor influência dimensional. Nos aços inoxidáveis ferríticos a contracção é maior do que nos austeníticos, devido à difusividade atómica ao longo da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) ser superior à existente na cúbica de faces centradas (CFC), para além de algumas fases que possam ter comportamento polimórfico, durante a sinterização. Takeda, T., *et al.* [49] determinaram as características de densificação de compactados de aço inoxidável contendo as fases alfa, gama e delta, em função da dimensão de partícula, da temperatura de sinterização e da porosidade. Concluíram que a eficiência na sinterização (densificação) de aços inoxidáveis austeníticos é melhorada pela presença da fase delta (CCC) existente na matriz austenítica.

c1) Factores relacionados com a compactação

A densidade em verde do compactado tem um efeito directo na alteração dimensional. Quanto maior a densidade em verde menor será a contracção após sinterização. Hirschhorn, J., [50] reporta o efeito que a densidade em verde tem sobre a eficiência de sinterização. Uma menor densidade, após sinterização resultará numa maior variação dimensional em relação ao consolidado. Também uma densidade em verde heterogénea pode levar a uma heterogeneidade na alteração dimensional, resultando na distorção da peça. A opção por utilização de uma prensa hidráulica para a compactação dos pós garantirá melhor uniformidade na aplicação da pressão durante a compactação. A densidade em verde será mais homogénea comparativamente ao processo por utilização de prensa mecânica.

c2) Factores relacionados com a sinterização

As alterações dimensionais são influenciadas fundamentalmente pelo ciclo de sinterização (temperatura e duração de patamar de sinterização) e pela atmosfera de sinterização. A temperatura máxima atingida é o principal parâmetro que influencia as alterações dimensionais e as propriedades dos sinterizados. Acima dos 1230°C, uma alteração da temperatura na ordem dos 15°C poderá originar uma acentuada variação dimensional. Para as mesmas condições de sinterização, se a atmosfera for rica em hidrogénio as contracções serão maiores do que se for rica em azoto. Esta discrepância de comportamento deve-se a dois factores. No caso da atmosfera rica em hidrogénio, esta é mais eficaz na redução dos óxidos à superfície das partículas,

resultando realmente num aumento do tempo efectivo de sinterização. No caso da atmosfera rica em azoto, observa-se uma absorção deste elemento que se combina com o crómio, precipitando nitretos de crómio durante o arrefecimento. Como o nitreto de crómio tem uma densidade inferior à da matriz de aço inoxidável (estrutura menos compacta), a sua presença tende a causar uma ligeira expansão do compacto. Os aços inoxidáveis contendo um teor significativo destes nitretos podem até apresentar um crescimento dimensional em vez de uma contracção. Embora o tempo de patamar de sinterização tenha um efeito aquém do da temperatura, ele influencia significativamente as alterações dimensionais. Estudos experimentais desenvolvidos por German, R., [51] e Takeda *et al.* [20] mostraram que a contracção observada nos aços inoxidáveis é proporcional à raiz quadrada do tempo de patamar de sinterização.

McMahon, D., *et al.* [22] avaliaram estatisticamente diversos lotes de pós de aço inoxidável 316L atomizados por água e provenientes de diversos fabricantes. Concluíram que os efeitos de diversos elementos, onde se incluem o crómio, o níquel e o molibdénio que integram as composições químicas de acordo com a AISI, são relevantes e podem ser utilizados para modificar o comportamento dos pós quanto à sua contracção. Myers, N., *et al.* [52] reportaram que o teor em crómio à superfície dos pós favorece a contracção durante a sinterização enquanto o manganês e o carbono têm o efeito contrário. O crómio funciona como um catalisador da sinterização, em virtude de a maior parte do crómio à superfície, na forma de Cr_2O_3 , ser reduzido quando sinterizado em atmosfera de hidrogénio.

Em qualquer estudo da sinterização de pós de aço inoxidável, é recomendável utilizar o pó de um dado fornecedor e o mesmo forno para sinterização, para ter possibilidade de fazer estudos comparativos sobre o papel de cada um dos factores na densificação e, conseqüentemente, nas variações dimensionais.

1.1.5 Atmosfera de sinterização

Até meados da década de 1980, na América do Norte predominava a utilização de fornos com temperatura máxima de sinterização na ordem dos 1150°C , utilizando uma atmosfera rica em amónia. Embora esta atmosfera apresentasse menores custos de utilização sem prejuízo das propriedades mecânicas do aço, quanto à corrosão, os resultados eram inferiores aos conseguidos em atmosfera de hidrogénio ou mesmo vácuo. Posteriormente, a atmosfera de sinterização evoluiu para uma mistura de gases 90% H_2 –10% N_2 , e simultaneamente, a temperatura de sinterização superior.

Cada atmosfera apresenta características próprias em virtude das reacções químicas que ocorrem da interação da atmosfera com os constituintes do aço serem distintas, envolvendo o carbono intersticial, o azoto e o oxigénio. Esta interacção, muitas vezes não é considerada e é determinante para a obtenção não só de uma boa resistência à corrosão, mas também de outras propriedades das peças sinterizadas. Contudo, em estudos realizados mais recentemente quanto à resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, constata-se alguma lacuna de informação sobre a influência do ponto de orvalho da atmosfera de sinterização utilizada e a taxa de arrefecimento após a sinterização, que permitam tirar algumas ilações. Enquanto na produção de aços inoxidáveis vazados, os teores em oxigénio, carbono e azoto são controlados durante o processo de fabricação, em PM estes constituintes são controlados durante a produção dos pós e durante a sinterização. Excesso de carbono e azoto poderá levar à precipitação de carbonetos e nitretos de crómio, prejudiciais para a resistência à corrosão do aço durante a sua aplicação

1.1.5.1 Sinterização de aços inoxidáveis por difusão no estado sólido

Em PM, por vezes é adicionado aos pós um lubrificante para facilitar a escoabilidade e compactação na matriz como já referido. A sua remoção é feita na fase de aquecimento do ciclo de sinterização. Durante bastante tempo, a eliminação do lubrificante não era uma preocupação premente. Os sinterizados apresentavam excessivo teor em carbono decorrente da decomposição do lubrificante que não deve deixar qualquer tipo de resíduo. Nos fornos de vácuo é possível um controlo mais eficaz do carbono devido ao seu carácter redutor quando a sinterização é superior a 1200°C. Em atmosferas de H₂ ou H₂+N₂ a redução do carbono é mais complexa. O carbono residual difunde-se intersticialmente na matriz, preferencialmente para as fronteiras de grão, dando origem a precipitados de carboneto de cromo e favorecendo a corrosão do aço por depleção de cromo nessas zonas [7, 53].

a) Composição dos pós

Enquanto nos pós de aço carbono a redução dos óxidos dá-se com rapidez por efeito da atmosfera de sinterização, nos de aços inoxidáveis atomizados por água as atmosferas têm de ter um ponto de orvalho baixo para que a redução destes óxidos seja efectiva (cf. equação 1.3) [54].

$$\tau = -273 - \frac{A}{\ln p_{H_2O} - B} [^{\circ}C] \quad (1.3)$$

com A = 6128 e B = 17335 para valores de τ no intervalo compreendido entre $-100^{\circ}C \leq \tau \leq 0^{\circ}C$ e valores de p_{H_2O} no intervalo compreendido entre $10^{-3} \leq p_{H_2O} \leq 6 \times 10^2$ Pa.

As propriedades dos componentes em aço inoxidável PM melhoram com o aumento da densidade em verde e com a temperatura de sinterização, sendo equivalentes às dos aços inoxidáveis vazados [7, 46, 55]. Contudo, nos aços PM, inclusões e fases secundárias por vezes não têm uma distribuição homogénea na matriz e apresentam teor em oxigénio superior ao dos aços vazados. No caso da atomização por água, os pós oxidam em contacto com a água e, durante a sinterização, apenas uma parte destes óxidos é removida. Os óxidos presentes principalmente à superfície das partículas actuam como uma barreira à progressão da difusão atómica durante a sinterização induzindo maiores teores de porosidade, ou seja têm menor densificação. Esta ocorrência vai influenciar negativamente as propriedades mecânicas finais pelo que é fundamental que a redução destes óxidos seja a mais extensa possível, facilitando assim a ligação interpartículas, com a consequente redução da porosidade. Dautzenberg, G., *et al.* [41] reportaram que o valor da tensão de rotura dos aços inoxidáveis austeníticos aumentava cerca de 30% com a redução do teor em oxigénio de 1% para 0,2%.

Embora se consigam obter propriedades mecânicas aceitáveis sinterizando em atmosferas industriais correntes e tempos de patamar de sinterização de 30 minutos, se as condições na sinterização permitirem uma minimização do teor do oxigénio obter-se-ão melhores propriedades, caso da resistência à fadiga e ao choque e corrosão.

Nos pós de aços inoxidáveis atomizados por gás com baixo teor em oxigénio, as propriedades mecânicas de sinterizados completamente densificados poderão ser superiores às dos aços vazados, devido à menor presença de elementos intersticiais e à sua maior uniformidade de distribuição na matriz [10].

Na sinterização em vácuo a temperaturas acima dos 1200°C, a adição de grafite aos pós de aço inoxidáveis antes da sua compactação pode reduzir os teores em oxigênio para valores <300 ppm, com teores em carbono <0,03% e com um aumento de tenacidade de cerca de 40% [7, 56].

A opção por uma atmosfera de H₂-N₂, com baixo ponto de orvalho e maior teor em H₂, contribui para a redução de óxidos. Uma menor densidade em verde resultará num teor em oxigênio mais baixo devido a uma maior eficiência na difusão do gás e produtos da reação (H₂O, CO e CO₂). O teor em oxigênio pode ser reduzido aumentando a duração do patamar de sinterização.

Cada atmosfera apresenta particularidades próprias e que exigem o seu controlo. A atmosfera a seleccionar deverá ser analisada para cada situação.

b) Efeito dos elementos de liga na reoxidação aquando do arrefecimento

A reoxidação poderá ser minimizada se a taxa de arrefecimento for elevada. O silício, presente na composição dos aços (inoxidáveis), é o principal formador de óxidos nos sinterizados que possuem afinidade para o oxigênio. Com um arrefecimento rápido minimiza-se a formação do SiO₂ e maximiza-se a resistência à corrosão. À medida que o arrefecimento vai progredindo, reduz-se a oxidação do silício e a mais baixas temperaturas a camada de óxido superficial formada contém menor teor em SiO₂ e maior teor em crómio, formando uma película passivante.

c) Efeito da densificação após sinterização na resistência à corrosão

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis pode variar consoante o tipo de atmosfera usada. Em ensaios com provetes sinterizados em meios ácidos, H₂SO₄, por exemplo, observou-se que a resistência à corrosão melhora com o aumento da densificação [7, 57-60]. O efeito nocivo dos poros deve-se à maior área da superfície interna dos sinterizados (favorece a progressão da corrosão) e à menor passivação exibida por estas superfícies.

A corrosão que ocorre, por vezes, no interior dos poros resulta da presença de oxigênio, que tem dificuldade em se difundir e é dependente do aumento da dimensão do poro. Admitindo o mesmo teor de poros, a sua maior dimensão terá um efeito mais nocivo do que do que muitos poros de pequena dimensão. A morfologia dos poros é influenciada pela morfologia das partículas, distribuição granulométrica, pressão de compactação, contração durante a sinterização, entre outros.

Anteriormente, a corrosão nos aços inoxidáveis sinterizados era admitida ser uma corrosão intersticial, resultado da porosidade. Posteriormente, concluiu-se que seria devida a uma sinterização ineficiente, levando à formação de precipitados causadores de corrosão, em resultado do empobrecimento do crómio na superfície das partes sinterizadas [61].

A presença de elementos de liga nos aços inoxidáveis favorece a sua resistência à oxidação, pois com menores valores de taxa de arrefecimento não se dá a reoxidação das superfícies, conforme reporta Lei, G., *et al.* [62]. O teor em carbono, a remoção do lubrificante (se utilizado) e as condições de sinterização são fundamentais na prevenção da corrosão. O carbono presente na composição dos aços inoxidáveis, quer sejam PM ou vazados, tem tendência a formar carbonetos. Se for adicionado aos pós um lubrificante para redução do atrito interparticular e facilitar a extração do compactado do interior da matriz, o lubrificante tem de ser

removido para manter reduzido o teor em carbono conforme foi referido, responsável pela sensibilização dos aços. A corrosão intergranular é uma das formas de corrosão dos aços inoxidáveis e advém da presença de teores em carbono elevados. Formam-se precipitados ricos em crómio ($M_{23}C_6$) muito resistentes à corrosão e que se localizam preferencialmente nas fronteiras de grão. Contudo, as zonas da matriz envolvente às fronteiras de grão apresentam uma empobrecimento de crómio tornando-as mais vulneráveis à corrosão (Figura 1.10).

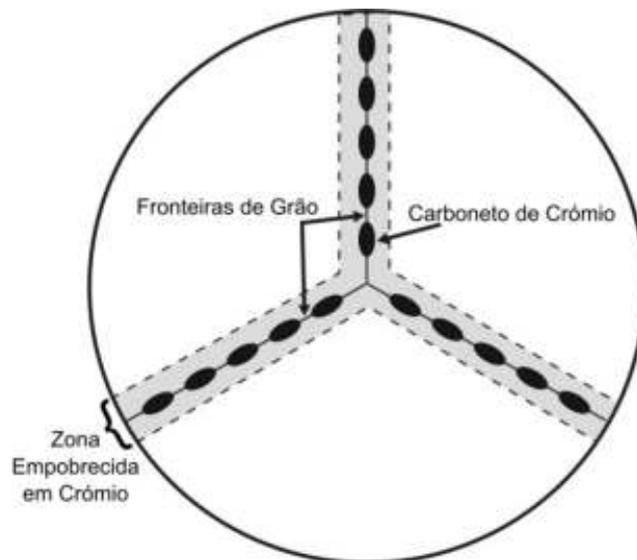


Figura 1.10 – Esquema da sensibilização de um aço inoxidável [7, 53]

Devido ao seu reduzido raio atómico, o carbono difunde-se rapidamente na matriz e o teor em excesso, para além do limite de solubilidade, difunde-se da matriz para as fronteiras de grão, precipitando carbonetos de crómio ($M_{23}C_6$) e com depleção de crómio nas regiões adjacentes às fronteiras de grão, favorecendo a susceptibilidade do aço à corrosão intergranular [63]. Para se evitarem estes precipitados e como a solubilidade do carbono é função da temperatura, o teor máximo em carbono na composição dos aços inoxidáveis austeníticos não deverá exceder os 0,03% (pd.) aproximadamente. Como o coeficiente de difusão do crómio na matriz austenítica é muito reduzido, a sua difusão para as regiões onde se verifica um empobrecimento em crómio, devido à precipitação dos carbonetos de crómio, é muito lenta. Contudo, se a taxa de arrefecimento for elevada, não haverá difusão do carbono para as fronteiras de grão e a precipitação de carbonetos de crómio irá acontecer no interior da matriz, evitando ou minimizando a ocorrência de corrosão intergranular no caso de aços com teor em carbono para além do seu limite de solubilidade.

O limite de solubilidade do carbono nos aços inoxidáveis austeníticos é aproximadamente 0,05% (pd.) a 800°C, podendo este valor subir para 0,5% a 1100°C. Um tratamento de solubilização a uma temperatura entre os 1050 e os 1150°C recolocará todo o carbono em solução. A partir destas temperaturas se o arrefecimento for rápido dará origem a uma solução sólida sobressaturada em austenite carbono à temperatura ambiente. A gama de temperatura crítica para a nucleação e crescimento de carboneto de crómio no arrefecimento é o intervalo compreendido entre os 850 e os 500°C. Um arrefecimento lento de um aço inoxidável austenítico que ocorra neste intervalo de temperatura colocará o aço susceptível a corrosão intergranular. Os casos, em que a taxa de arrefecimento é baixa entre os 850 e os 500°C, o carbono dissolvido

na matriz combina-se com o crómio e precipita-se normalmente na forma de carboneto de crómio, Cr_{23}C_6 , mesmo para um baixo teor em carbono presente na composição no aço (<0,05%). Este carboneto nucleia preferencialmente nos limites de grão da austenite, sob a forma de partículas facetadas (Figura 1.11), ou também em complexas formas dendríticas podendo também precipitar-se no interior dos grãos de austenite, sobretudo para elevadas sobressaturações. [29].

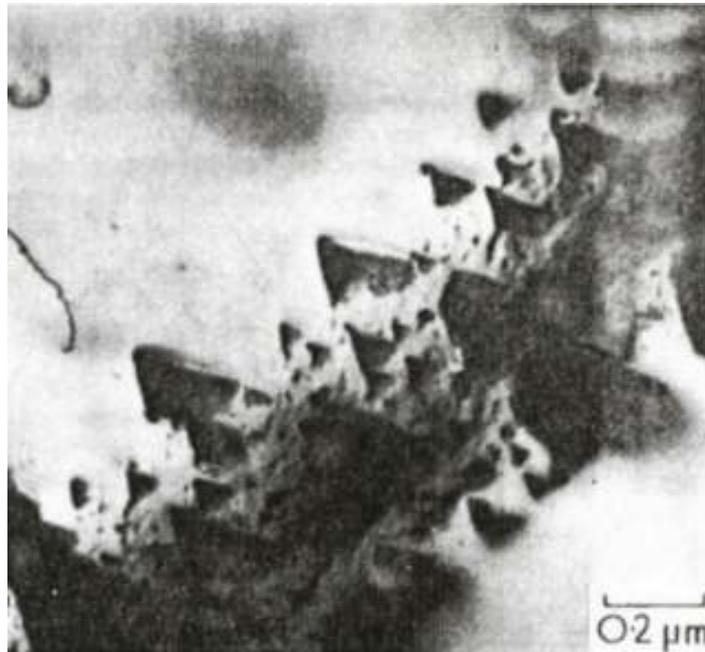


Figura 1.11 – Precipitados de Cr_{23}C_6 nos limites de grão de um aço 25 Cr–24 Ni–0,27 Ti–0,034 C, envelhecido a 750°C durante 5 h [29]

A formação destes precipitados leva a uma depleção em crómio nas regiões adjacentes aos limites de grão, afectando negativamente as propriedades mecânicas e também a resistência à corrosão intergranular do aço, conforme já referido. Nos aços inoxidáveis austeníticos com baixo teor em carbono, a microestrutura apresenta fronteiras de grão de largura reduzida e sem precipitados nestas zonas. Para teores em carbono intermédios, precipitam-se carbonetos de crómio nas fronteiras de grão e, eventualmente, nitretos de crómio, caso haja azoto. Para teores em carbono mais elevados, são visíveis nas fronteiras de grão bastantes precipitados, que favorecem a formação de corrosão intergranular (Figura 1.12).

Honeycomb, R., [29] reporta que o carboneto Cr_{23}C_6 também pode precipitar-se no interior dos grãos de austenite, sobretudo a elevadas sobressaturações. Os locais de precipitação são tipicamente as deslocações, agregados de átomos de soluto e lacunas, com a matriz e o carboneto a apresentarem simetria cúbica. As partículas apresentam uma forma poliédrica mas nos aços deformados a temperaturas elevadas aparece ocasionalmente uma morfologia cúbica, mais regular (Figura 1.13).

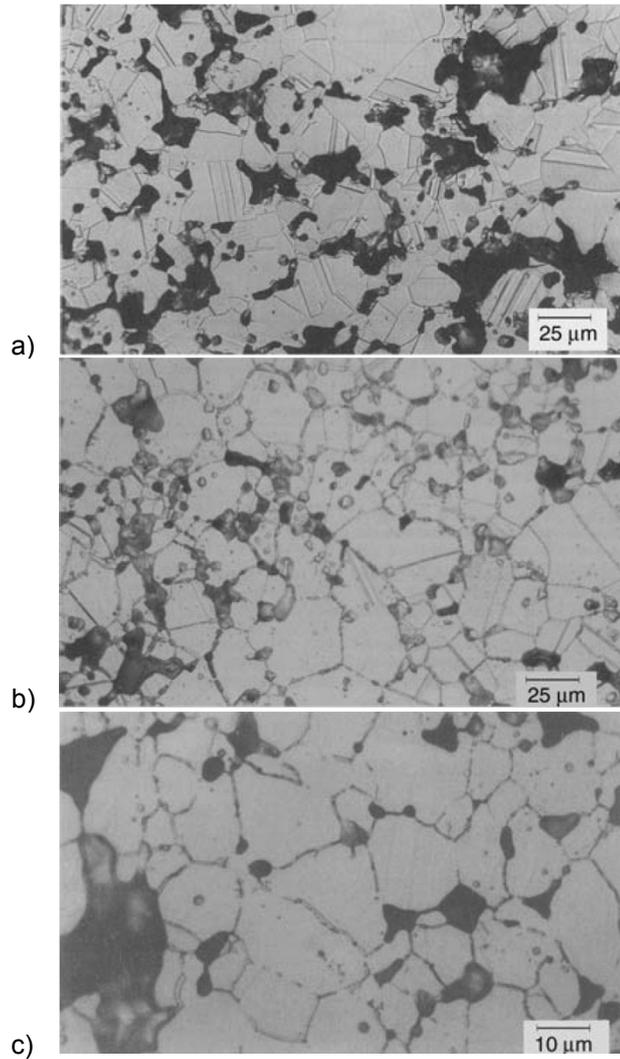


Figura 1.12 – Microestruturas do aço 316L sinterizado em hidrogénio a 1150°C [14]

- a) 0,015% C – Fronteiras de grão finas e limpas de precipitados
- b) 0,07% C – Carbonetos ricos em crómio nas fronteiras de grão
- c) 0,11% C – Filmes contínuos de carbonetos ricos em crómio nas fronteiras de grão

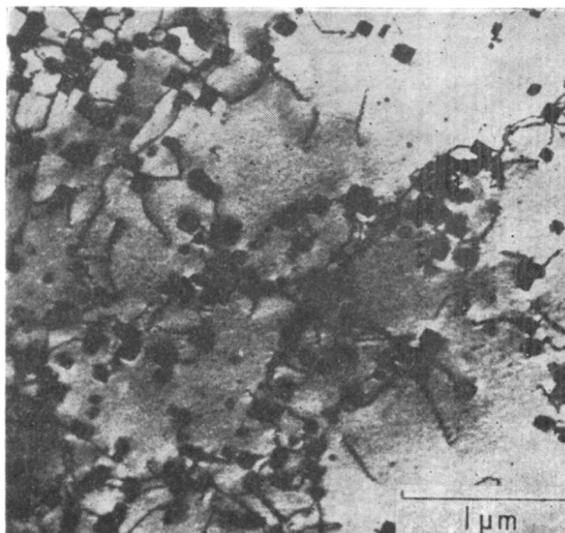


Figura 1.13 – Precipitação de $M_{23}C_6$ em deslocações num aço com 18 Cr-12 Ni após 80 h a 700°C, sob tensão [29]

A redução ou eliminação do $Cr_{23}C_6$ pode ser conseguida através de um processo designado por estabilização do aço. A redução do teor em carbono para valores menores de 0,03%. O controlo da cinética de precipitação do $M_{23}C_6$ pela adição de molibdénio aos aços Cr–Ni (aumento do tempo de sensibilização) e pela utilização de elementos fortemente formadores de carbonetos mais estáveis do que o $Cr_{23}C_6$, como adição de nióbio e titânio, são alguns dos processos adoptados [29].

A prevenção da corrosão intergranular nos aços inoxidáveis austeníticos poderá ser feita limitando o teor em carbono a um máximo de 0,03%. Estas ligas, com composição química modificada, é recomendada onde seja necessária a execução de soldadura e ciclos térmicos. Nos aços PM esta série é adequada a sinterização em fornos comerciais. Nos pós de aço inoxidáveis 304L e 316L com teor em níquel próximo de valores máximos admissíveis, o teor em carbono não deverá exceder os 0,02%. Nos aços inoxidáveis ferríticos, a forma como ocorre a corrosão intergranular é distinta do que se passa nos austeníticos. O limite de solubilidade do carbono é muito menor nos ferríticos e o valor do coeficiente de difusão é superior devido à estrutura cristalina CCC, sendo necessária uma taxa de arrefecimento elevada para prevenção da corrosão intergranular. Nos aços inoxidáveis martensíticos, com teores em carbono que podem exceder 1,2%, o carbono origina a formação de martensite e de carbonetos, conferindo a estes aços excelentes propriedades de dureza, resistência mecânica e à abrasão. O teor em crómio é inferior à das restantes categorias de aços inoxidáveis, o que limita a sua resistência à corrosão.

d) Efeito da atmosfera de sinterização

No início, a sinterização de compactados em aço inoxidável era realizada em atmosfera de amoníaco dissociado. Posteriormente, passou a utilizar-se hidrogénio e vácuo, em virtude da reduzida resistência à corrosão que se obtinha e mais recentemente optou-se pela mudança para atmosfera de mistura H_2-N_2 . Obtiveram-se melhores propriedades de resistência à corrosão e mecânicas devido à presença do azoto e custos inferiores pela utilização de azoto.

d1) Sinterização em vácuo

A sinterização de aços inoxidáveis em fornos de vácuo apresenta a vantagem de permitir sinterizações a temperaturas elevadas com redução significativa de óxidos possibilitando, em alguns casos, a remoção do lubrificante e, se fôr o caso, também arrefecimentos rápidos através da injeção de gás [64].

Com a sinterização em vácuo obtém-se melhor densificação pela redução de impurezas na matriz (presença de átomos intersticiais como carbono e azoto), incrementando as propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

Contudo, recorre-se por vezes à insuflação de argon ou azoto, a uma pressão reduzida, como forma de minimizar a depleção de crómio.

- Pressão de vapor do crómio

Inicialmente, após sinterização em vácuo de compactados em aço inoxidável observava-se um empobrecimento em crómio da superfície devido à pressão de vapor do crómio, a temperatura elevada, com impacto na redução da resistência à corrosão incluindo a corrosão localizada. Posteriormente, para contrariar este efeito optou-se pela insuflação de pequenas pressões de um gás redutor durante a sinterização. Segundo Klar, E., *et al.* [65] as perdas em crómio subsistiam a cerca de 1260°C, com valores de pressão parcial de

argon acima dos 1,33 Pa. Contudo, aumentando o valor desta pressão durante um curto período de tempo, a depleção de cromo à superfície durante a sinterização regredia, levando à sua reposição com os benefícios daí resultantes. O mesmo efeito foi constatado com a redução da temperatura na ordem dos 1150°C, podendo ser concluído que é vantajoso que a pressão parcial do gás inerte (argon ou azoto) seja da ordem de alguns milhares de Pascal.

- Remoção de oxigénio e de carbono

Os compactados em aço inoxidável sinterizados em vácuo apresentam menores teores em oxigénio e em carbono comparativamente com os sinterizados em atmosfera redutora. Este efeito é devido ao aumento da reatividade entre o carbono e os óxidos, reduzindo estes, para temperaturas de sinterização acima dos 1200°C [66]. Contudo, o carbono existente nos pós de aço é insuficiente para a redução dos óxidos existentes. Os óxidos que não forem reduzidos vão gerar corrosão localizada e afectar as propriedades mecânicas. Este efeito nocivo poderá ser minimizado, ou mesmo anulado, adicionando voluntária ou involuntariamente grafite em pequena quantidade aos pós de aço. A presença de grafite incrementará a redução completa dos óxidos existentes, embora se assista também a um aumento do teor em carbono no aço sinterizado. Face ao indicado, a quantidade máxima de grafite a adicionar será aquela que não originará a formação de precipitados de carboneto de cromo durante o arrefecimento no interior do forno. A quantidade a adicionar depende, entre outros factores, da composição química do aço, do teor em oxigénio presente nos pós, da temperatura de sinterização e da taxa de arrefecimento após sinterização.

No entanto, Beiss, P., [67] mostrou que uma parte considerável dos óxidos poderá ser reduzida durante a sinterização em vácuo, sem necessidade de adição de carbono, devido à baixa estabilidade de Cr_2O_3 que se decompõe a temperaturas acima dos 900°C.

Embora nos pós atomizados por gás, com baixo teor em silício, a redução de óxidos possa ser conseguida, nos pós atomizados por água, geralmente com teores de silício na ordem de 1%, a maioria dos óxidos presentes à superfície são SiO_2 , muito difíceis de reduzir por adição de carbono.

Nos aços inoxidáveis sinterizados em vácuo, para aumentar a resistência à corrosão o arrefecimento deve de ser feito rapidamente de preferência, em presença de um gás redutor para prevenir a formação à superfície de óxidos nocivos. No entanto, o arrefecimento em azoto favorece a formação de nitretos de cromo à superfície dos sinterizados, empobrecendo em cromo as regiões circundantes, reduzindo a resistência à corrosão.

d2) Sinterização em $\text{H}_2 - \text{N}_2$

Estudos inicialmente realizados não evidenciavam os benefícios pela utilização das atmosferas de azoto, responsáveis pela precipitação de nitreto de cromo (Cr_2N), geradores de corrosão intergranular e nas zonas adjacentes às fronteiras de grão. Posteriormente veio a constatar-se que atmosferas com baixo teor em azoto, caso de 90% $\text{H}_2 - 10\% \text{N}_2$, reduzem a formação destes precipitados. O azoto é absorvido pelo cromo e dissolve-se na matriz formando precipitados de nitreto de cromo (Cr_2N) de reduzidas dimensões, que têm um efeito benéfico em algumas propriedades de resistência dos aços, com destaque na resistência à fadiga. A limitação à formação de nitreto de cromo é conseguida controlando o teor em azoto, mantendo este em valores reduzidos atendendo-se aos limites de solubilidade dos elementos da composição do aço com o azoto.

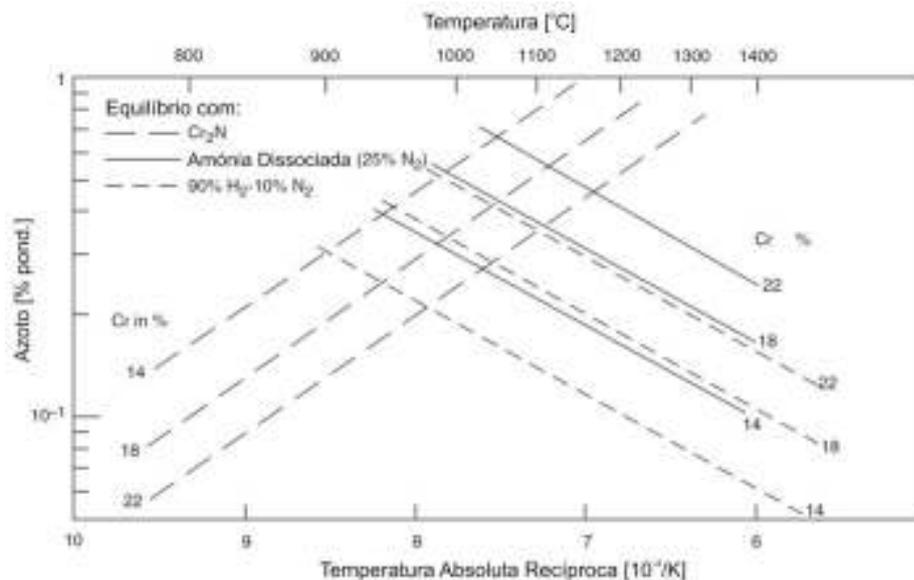


Figura 1.14 – Solubilidade do azoto em aços Cr–Ni em equilíbrio com o azoto gasoso, dependente da temperatura e da pressão parcial de azoto [68]

O níquel reduz a solubilidade do azoto em equilíbrio com o Cr_2N [7, 69]. Pode-se observar na Figura 1.14 que, por exemplo, no caso de um aço inoxidável austenítico sinterizado numa atmosfera 90% H_2 –10% N_2 a temperatura mínima para sinterização será de aproximadamente 1105°C, pois para valores abaixo desta temperatura o crómio reage com o azoto formando precipitados insolúveis de Cr_2N . A redução de solubilidade do azoto no crómio que se observa com a descida da temperatura leva a que em atmosferas com azoto as sinterizações se realizem a temperatura mais elevada.

Dautzenberg, N., [45] estudou a influência do azoto na resistência à tracção e ao alongamento em aços inoxidáveis 304L, concluindo que a quantidade de azoto absorvido é proporcional à raiz quadrada da pressão parcial de azoto na atmosfera de sinterização [7, 70], conhecida como lei de Sievert. Trata-se de uma lei que permite avaliar a solubilidade de gases em metais, relacionando a solubilidade do gás no metal com a pressão parcial do gás em equilíbrio termodinâmico através da equação (1.4).

$$K^2 = \frac{C^2}{p} \quad (1.4)$$

Sendo:

- C – Solubilidade do gás;
- p – Pressão parcial do gás;
- K – Constante;

A situação mais crítica com a utilização de atmosferas com azoto ocorre principalmente durante o arrefecimento, pois a temperaturas mais elevadas este elemento mantém-se dissolvido na matriz e assim permanece durante o arrefecimento, até ser atingida a temperatura de solubilidade máxima do azoto. Continuando o arrefecimento, normalmente a baixa taxa, com a descida da temperatura abaixo da solubilidade máxima precipitam-se nitretos com elevado teor em crómio e empobrecendo neste elemento as regiões adjacentes às fronteiras de grão, formando-se corrosão intergranular.

Para relacionar o teor em azoto com a resistência do aço à corrosão foi definido empiricamente um índice designado por PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*), e que quanto mais elevado for melhor será a

resistência do aço à corrosão localizada. Este índice, baseado nos teores em crómio e molibdénio presentes na composição do aço e no teor em azoto da atmosfera, é definido pela equação (1.5) [71]:

$$PREN = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N \quad (1.5)$$

Outras técnicas foram desenvolvidas para comparação das composições dos aços inoxidáveis austeníticos *versus* corrosão localizada. A CPT (*critical pitting temperature*), com base na Norma ASTM G150, consiste na determinação da temperatura na superfície, abaixo da qual a corrosão por picadas (*pitting*) não é possível. Outra técnica, a CCT (*critical crevice temperature*), consiste na determinação da temperatura acima da qual não deverá ocorrer corrosão penetrante (*crevice attack*) durante um período de ensaio de 24 horas [7, 72].

d3) Sinterização em Ar-H₂

As temperaturas de sinterização dos aços inoxidáveis austeníticos são em geral acima de 1200°C, em presença duma atmosfera redutora para evitar a formação de óxidos de crómio. Se a sinterização se realizar a uma temperatura inferior, por exemplo a 1140°C, em atmosferas de H₂ ou N₂-H₂ o teor em oxigénio na atmosfera será demasiado elevado para que possa ser reduzido [73]. Durante o arrefecimento, se a taxa de arrefecimento for baixa ocorre oxidação afectando a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas. Por outro lado, a tendência para formação de nitretos de crómio (Cr₂N) aumenta com o teor em crómio no aço apesar da reactividade do azoto diminuir com a descida da temperatura. Em atmosferas de N₂-H₂, a precipitação de nitretos só será evitada para taxas de arrefecimento entre os 200°C e os 450°C/min [74, 75].

Este efeito é atestado por Krug, F. *et al.* [75] que reportam que taxas de arrefecimento abaixo de 200°C/min levam à segregação do carbono, formando-se carbonetos de crómio ao longo das juntas de grão. Estes precipitados não se formam se a taxa de arrefecimento for elevada, permanecendo o carbono dissolvido na matriz sem segregar. Na sinterização em atmosfera constituída por amónia dissociada, é necessário que esta apresente um valor de ponto de orvalho reduzido e que a taxa de arrefecimento seja elevada. Sinterizaram-se a 1350°C, num forno em molibdénio, compactados de pós de aço inoxidável 316L, utilizando em separado atmosferas de hidrogénio, azoto e argon. As amostras sinterizadas em azoto apresentaram um valor de porosidade mais elevado. Na sinterização em argon, verificou que a eliminação da porosidade no estágio final da sinterização foi inibida devido ao argon permanecer no interior dos poros criando uma zona de pressão mais elevada e dificultando o fecho da porosidade. O mesmo não foi verificado em atmosfera de hidrogénio [75]. Como o raio atómico do átomo de hidrogénio é menor que o do átomo de argon, os átomos de hidrogénio difundem-se na estrutura cristalina sem dificultar o fecho da porosidade final. A precipitação de nitretos de crómio (Cr₂N) é possível devido às taxas de arrefecimento verificadas neste tipo de fornos, que não vão além de 15 a 35°C/min. Neste tipo de fornos convencionais taxas de arrefecimento acima dos 200°C/min, atrás referidos, não são possíveis [75].

Li, S *et al.* [76] analisou os efeitos de diferentes atmosferas de sinterização nas microestruturas e nas propriedades mecânicas de amostras MIM em aço inoxidável 316L. A temperatura de sinterização adoptada foi de 1375°C, em atmosferas constituídas por N₂, N₂+H₂, Ar e Ar+H₂, sem referência quanto aos teores de cada elemento no caso das misturas gasosas. Os pós de aço 316L utilizados foram atomizados por gás com d₈₀ <22 µm, fornecidos pela Osprey Metals, Ltd. A composição química dos pós (% pd.) foi de 0,03% C, 0,45% Si, 1,38% Mn, 0,03% P, 0,003% S, 17,01% Cr, 2,00% Mo, 10,8% Ni e o teor remanescente em Fe.

Dada a influência que alguns elementos têm sobre as microestruturas e propriedades destes aços, analisaram-se os elementos carbono, azoto e oxigênio. Apresentam-se os resultados para as diferentes atmosferas (Tabela 1.4).

Tabela 1.4 – Influência da atmosfera no teor (% pd.) em C, O e N em amostras compactas sinterizadas de aço 316L

Elemento	Atmosfera de sinterização				Valor máximo admissível
	Ar	Ar+H ₂	N ₂	N ₂ +H ₂	
C	0,030	0,016	0,03	0,026	0,03
O	0,020	0,044	0,04	0,300	–
N	0,004	0,006	0,29	0,300	0,40

Globalmente, os resultados mostraram que a redução destes elementos diferiu consoante a atmosfera utilizada. No caso do carbono, a maior redução verificou-se em atmosfera Ar+H₂, enquanto que para o oxigênio e azoto, a atmosfera em argon foi a mais eficiente. Os resultados mais desfavoráveis verificaram-se na atmosfera N₂+H₂ embora em todas as atmosferas os resultados tenham ficado aquém dos máximos admissíveis. Verificou-se que na atmosfera N₂+H₂ a dimensão dos poros foi menor comparativamente com os resultados em atmosfera N₂, apresentando alguma porosidade aberta.

Na sinterização em Ar e Ar+H₂ a morfologia da porosidade foi semelhante, de forma esférica, de pequena dimensão e com uma distribuição mais uniforme, com resultados superiores aos obtidos em atmosfera N₂ e N₂+H₂ e que está relacionado com as maiores densidades apresentadas pelas amostras sinterizadas em Ar e Ar+H₂. Quanto à dimensão e morfologia do grão, verificaram que o efeito da fase líquida formada devido à elevada temperatura de sinterização contribuiu para a porosidade arredondada.

Na sinterização em N₂ e N₂+H₂ as amostras apresentaram grão de maior dimensão e diferente morfologia. Os autores atribuíram ao valor de ponto de orvalho do azoto ser superior ao do argon levando à formação de nitretos de crómio, óxidos de crómio e à difusão do azoto pelas fronteiras de grão, ficando este retido e originando o crescimento do grão [74].

Os efeitos da atmosfera de sinterização na microestrutura, na densificação mas principalmente nas propriedades mecânicas de amostras compactadas de pós de aço inoxidável 316L foram estudados por Kurgan, N. [77]. Foram utilizadas atmosferas de azoto e argon com os resultados a indicarem melhores propriedades mecânicas em sinterização em azoto. As amostras foram compactadas utilizando uma pressão de 800 MPa e a densidade em verde foi de 6,82 g/cm³.

Os ciclos de sinterização foram realizados, separadamente em argon e azoto, a 1300°C com patamar de 30 minutos. A densidade média das amostras após sinterização foi de 6,92 g/cm³ (87,04% da densidade teórica) e 6,83 g/cm³ (85,91% da densidade teórica) respectivamente em azoto e em argon.

Os resultados indicaram que as amostras sinterizadas em azoto apresentaram menor porosidade e morfologia esférica com benefício sobre as propriedades mecânicas. Já as amostras sinterizadas em argon apresentaram

maior porosidade e maior quantidade de poros de morfologia irregular e angulosa. As microestruturas analisadas por microscopia óptica mostraram que a atmosfera de azoto é aceitável no que respeita à distribuição da porosidade e uma geometria de poros mais esférica. Em argon obteve-se maior porosidade, com morfologia angulosa e apresentado menos zonas de contacto metalúrgico entre partículas (*neck*) por efeito da sinterização. Verificou-se que as propriedades mecânicas foram inferiores às verificadas em atmosfera de azoto.

Liu, Z., *et al.* [78] analisaram os efeitos da variação da energia de activação na sinterização de pós de aço inoxidável 316L para PIM sobre a densificação e contracção. Os pós utilizados foram atomizados por água, apresentando uma granulometria $d_{50}=11,0 \mu\text{m}$ e morfologia esférica. Os pós foram pré-sinterizados à temperatura de 800°C durante 30 minutos para remoção do ligante. Os vapores resultantes da remoção do ligante foram evacuados através da insuflação de uma mistura de gases constituída por Ar+5%H₂. A sinterização foi realizada à temperatura de 1350°C com patamar de 1 hora, em atmosfera de argon com 6 taxas distintas de aquecimento entre os 2,5°C/min e os 20°C/min. O arrefecimento foi feito a uma taxa de 20°C/min. Foi observado que após a sinterização se iniciaram algumas zonas de ligação entre partículas (*necking*). Observaram-se contracções lineares para todas as taxas de aquecimento com distorções na amostra para a taxa mais elevada de 20°C/min devido ao gradiente de temperatura formado. Abaixo de 1000°C verificaram uma expansão de 1% devida à expansão térmica da amostra, não sendo visíveis nem sinterização nem contracções abaixo desta temperatura. Os valores medidos por dilatometria variaram entre 15,52% para a taxa de aquecimento mais lenta, 2,5°C/min, 12,79% para a taxa mais elevada, 15°C/min. Globalmente, a contracção foi de 17,78% para a taxa de aquecimento mais lenta, 2,5°C/min, e 16,99% para a mais elevada, 15°C/min. A diferença entre estes valores mostra que a taxa de aquecimento é decisiva para a geração de contracções nas amostras. A densificação mais elevada registou-se para a taxa mais baixa onde se observou a maior contracção. Esta teve início aos 1000°C e evoluiu com maior celeridade acima dos 1050°C. A Figura 1.15 mostra a taxa de contracção linear em função da taxa de aquecimento. Observa-se que, para um dado valor da temperatura no intervalo entre os 1200°C e os 1350°C, a contracção linear é proporcional à taxa de aquecimento. Quanto menor a taxa de aquecimento maiores serão a contracção e a densidade relativa.

Liu, Z. *et al.* [78] concluíram também que a densidade relativa variou entre 0,6 e 0,8 e que existe uma relação deste parâmetro com a energia de activação em que quanto maior a densidade relativa, menor a energia de activação envolvida no processo de sinterização. O decréscimo do valor da energia de activação poderia ser devido à existência de mais do que um mecanismo de densificação durante a sinterização em que a difusão em volume é o dominante nos pós de aço 316L para PIM a baixa temperatura e densidade relativa. No entanto, à medida que se formam mais juntas de grão, a temperatura e densidades mais elevadas verifica-se difusão através das juntas de grão.

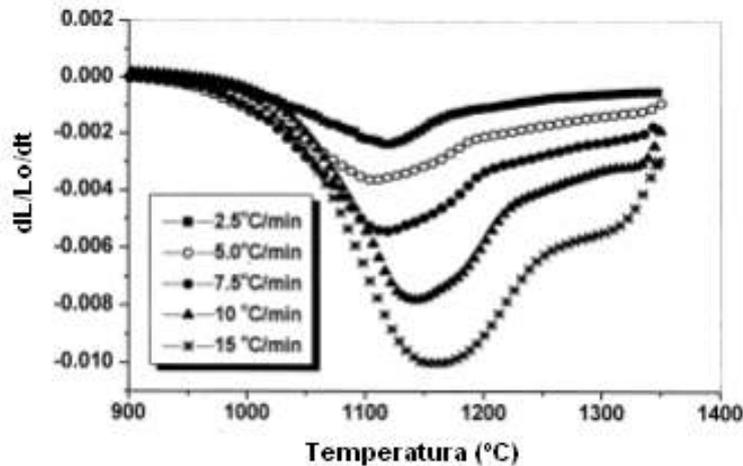


Figura 1.15–Taxa de contração linear em função da temperatura para diferentes taxas de aquecimento[78]

1.1.5.2 Sinterização de aços inoxidáveis em fase líquida

A sinterização com formação de fase líquida é uma técnica usada em situações onde se pretende melhorar as propriedades mecânicas através de uma maior densificação. Ainda permite ainda a redução da porosidade, com redução da área da superfície interna dos poros, minorando a ocorrência de corrosão localizada. Os dois processos mais usuais para sinterização com fase líquida são os designados por *super solidus liquid phase sintering* (SLPS) e por *activated sintering*. Nos aços inoxidáveis o SLPS tem menor aplicabilidade devido à temperatura de *solidus* ser elevada, acima dos 1350°C.

Para melhorar as condições de soldabilidade dos aços inoxidáveis vazados, a fracção ponderal dos elementos de baixo ponto de fusão (estanho, boro, ...) na composição química é reduzida. Dado que a fase líquida formada é suficiente para provocar a fragilização do aço em processos de soldadura (*hot shortness*), devido à sua segregação para as fronteiras de grão, e na deformação a quente, no caso dos aços inoxidáveis PM este efeito é minorado por não serem normalmente sujeitos a deformação a quente. A quantidade máxima de fase líquida formada durante a sinterização tem como limite a ausência de distorções na geometria do sinterizado [79]. Muitos dos aditivos usados geram uma fase líquida às temperaturas habituais de sinterização (1100°C a 1200°C), que aumenta a densificação, mas com formação de fases intermédias. Estas fases, em vez de apresentarem características equivalentes às da matriz, têm uma resistência à corrosão e propriedades mecânicas inferiores, devido à depleção em crómio. A formação destas fases intermédias foi estudada por Reen, O. [7, 26] concluindo que, para compensar as perdas em crómio e em molibdénio na matriz do aço 316L, deveriam ser aumentados os teores destes elementos, resultando o aço austenítico PM designado por SS-100. Apresentavam boas propriedades de compactação e mesmo com porosidade aberta, a resistência à corrosão era equivalente à do 316L.

Samal, P., *et al.* [80] conseguiram aumentar a resistência à corrosão do aço inoxidável 316L PM sinterizando-o com boro (0,15% a 0,40%). Esta foi a conclusão após a realização de ensaios de imersão em solução aquosa com teor de 5% de NaCl, durante mais de 7000 h, não apresentavam de sinais de corrosão. Os autores atribuíram este comportamento a uma fina e densa camada superficial formada durante a sinterização, que foi também observada por Molinari, A., *et al.* [81]. O efeito da formação de uma fase líquida de boro e

implicações na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis foram também estudados por Alper, A., [7, 82], Sharon, A., *et al.* [83] e Nakamura, M., *et al.* [84].

Nos aços inoxidáveis austeníticos, adições de silício até um máximo de 5% promovem a formação de uma fase líquida e uma estrutura duplex com boa resistência à corrosão [7, 85].

Rosso, M., *et al.* [86] analisaram o efeito da adição de cobre nos aços inoxidáveis, concluindo existir uma melhoria da densidade, dureza, propriedades mecânicas e resistência à corrosão. O cobre tem um papel de minimizar as variações dimensionais após sinterização.

A adição de pós de estanho aos pós de aço inoxidável austenítico revelou ser benéfica para a sua sinterização, induzindo a presença de uma fase líquida, actuando na redução da porosidade e no aumento da resistência à corrosão destes aços. Trabalhos de investigação realizados neste campo, indicaram que um teor em Sn de 2% (pd.) incrementava consideravelmente a densificação dos aços 304L. Nos aços 316L observou-se que o aumento do teor em Sn reduziu a porosidade, alterando a morfologia dos poros tornando-a esférica. A resistência à corrosão melhorou principalmente devido à redução da porosidade, interligada como resultado da presença da fase líquida de acordo com Wang, F. [87]. Foi estudada a microestrutura e a resistência à corrosão de componentes de pós de aço inoxidável 304L com adição de estanho. Estes foram sinterizados em atmosfera de hidrogénio a temperaturas entre os 800°C e 1300°C com uma duração de patamar de sinterização de 40 minutos. Observaram-se nas microestruturas a formação de bolsas de estanho, resultantes da sua fusão, localizadas principalmente nas fronteiras de partícula. Com o aumento da temperatura de sinterização, a maior parte do Sn difunde para o interior das partículas do aço 304L, concomitantemente com redução gradual da espessura da envoltiva de fase líquida. À temperatura de 1200°C deixa de existir fase líquida nas fronteiras de grão. Com o aumento da cinética de difusão, os átomos da fase líquida difundem-se facilmente na matriz, desaparecendo na totalidade das fronteiras de grão, transformando o componente num sólido policristalino.

Também foi constatado que uma quantidade significativa de átomos de cromo e níquel se dissolve na fase líquida rica em estanho, com o níquel a exibir uma maior solubilidade, mas reduzindo o seu teor no aço 304L de 11% para 7,6%.

Nos sinterizados a temperaturas abaixo de 1050°C a adição de apenas 1% Sn dá origem à sua expansão após sinterização. Este efeito aumenta com o incremento do teor em estanho. Harush, S., *et al.* [7, 87, 88] reportaram os mesmos resultados na sinterização de pós de aço inoxidável 316L com adição de estanho, quando sinterizados a 1150°C durante 10 horas. Após sinterização com formação de fase líquida, a expansão observada nos sinterizados, associada ao aumento da distância interpartícula, é atribuída à difusão da fase líquida através da matriz, que aumenta com o incremento do teor em estanho [87].

A formação de uma fase líquida facilita a difusão entre os constituintes da liga. Coovattanachai *et al.* [89] investigaram a evolução da composição química durante a sinterização de pós de aço 316L com adição de estanho. No seguimento deste trabalho, Tosangthun, N., *et al.* [90] utilizaram pós de aço 316L atomizados por água com adição de pós de Sn atomizados por gás (azoto) e analisaram os efeitos do teor em Sn presente na composição da mistura, da temperatura e a duração de patamar de sinterização. Os teores em estanho variaram entre 1% e 6%, as temperaturas de sinterização (atmosfera de H₂) variaram entre os 1150°C e os

1300°C para distintas durações de patamar. Os melhores resultados, quanto a densificação/redução de porosidade e propriedades mecânicas, foram registados para um teor de 4%, deteriorando-se com o aumento do teor para 5 e 6%. Tal provocou uma distorção na geometria dos sinterizados, por excesso de fase líquida. Embora a coalescência do grão fosse notória, quando o patamar de sinterização é mais longo, houve um crescimento do grão para patamares de sinterização de menor duração, devido ao aumento da cinética de difusão consequência da presença da fase líquida. O tamanho de grão aumentou com o incremento em Sn até aos 6%. Para teores de 4% em estanho, o aumento da temperatura de sinterização contribuiu para melhorar as propriedades mecânicas devido à influência do Sn, reduzindo as temperaturas de sinterização (1200 e 1250°C) por comparação com as normalmente usadas para pós de aço 316L (1300°C).

O aumento do patamar de sinterização, embora promovendo uma maior difusão necessária à sinterização contribuiu, para aumentar o tamanho de grão com o associado decréscimo de propriedades. Um período de 30 minutos foi considerado suficiente para sinterizar compactados em aço 316L+4%Sn. Neste caso, as propriedades foram consideradas adequadas. Ainda segundo os mesmos autores [90] os teores de ferro, crómio e molibdénio presentes na fase rica em estanho eram menores do que a existente na composição química da matriz, mas a presença de níquel na fase rica em estanho era abundante. Durante o aquecimento, os átomos de níquel dissolvidos na matriz difundem-se para a superfície dos grãos, posteriormente para a fase líquida. Durante o arrefecimento, alguns átomos de níquel dissolvidos na fase líquida difundiram-se novamente na matriz. O níquel que permaneceu dissolvido na fase líquida atesta a sua boa solubilidade no Sn, formando compostos Ni-Sn.

1.1.6 Elementos de liga, sinterização otimizada e alteração da superfície nos pós de aços inoxidáveis PM

Os componentes em aço inoxidável sinterizados na indústria apresentam valores de densificação entre 80 e 90% do valor da densidade teórica. A porosidade pode aumentar a susceptibilidade do aço à corrosão em ambientes agressivos, que pode ser minimizada pela adição de elementos de liga.

1.1.6.1 Elementos de liga

Nos aços inoxidáveis PM e nos vazados, o efeito nas propriedades mecânicas devido à incorporação de elementos de liga é semelhante. Tal é o caso do silício, durante a atomização por água, que tende a oxidar formando SiO₂, sobretudo à superfície dos pós, afectando as propriedades dos sinterizados. Contudo, apresenta um efeito benéfico no comportamento do aço, se estiver sob a forma de solução sólida em vez de óxido, pois contribuirá para aumentar o domínio de passivação. No que diz respeito ao crómio, teores acima dos 12% contribuem para a passivação do aço, formando uma camada protetora de óxido de crómio, enquanto que a presença de níquel aumenta a região de passivação do aço imunizando-o à corrosão.

Através da fórmula (1.5) [71] foi definido o índice PREN (*pitting resistance equivalent number*), como um indicador da resistência à corrosão devida às presenças de crómio, níquel e azoto. Maahn *et al.* [91] estudaram a aplicação deste índice PREN aos resultados da sinterização de alguns aços inoxidáveis austeníticos (Tabela 1.5).

Tabela 1.5 – Propriedades de corrosão dos aços inoxidáveis PM (<149 µm) para diferentes composições químicas [91]

Sinterização [°C/min]	Tipo	Resistência equivalente à corrosão por picadas	Epit ^(a) [mV SCE]	Estp ^(b) [mV SCE]	NSS1 [h]	NSS2
1120/30/H ₂	316L	25	500	225	600	8
	317L	30	725	725	>1500	9
	18–18–6 ^(c)	37	275	275	48	4
	SS–100 ^(d)	37	575	400	>1500	9
	17–25–8 ^(e)	42	550	425	>1500	9
1120/120/H ₂	316L	25	500	150	96	7
	317L	30	500	350	17	6
	18–18–6	37	450	275	50	5
	SS–100	37	>800	>800	>1500	10
	17–25–8	42	675	450	355	8

(a) 0,1% Cl⁻, pH5, 30°C, 5 mV/min (b) 0,1% Cl⁻, pH 5, 30°C, 25 mV/8h.

(c) 18,3% Cr, 18,3% Ni, 5,6% Mo, 1,73% Cu, 1,3% Sn, 0,78% Si, 0,23% Mn, bal. Fe.

(d) 20,0% Cr, 17,0% Ni, 5,0% Mo, 0,75% Si, <0,15% Mn, bal. Fe.

(e) 16,3% Cr, 24,3% Ni, 7,7% Mo, 0,81% Si, 0,25% Mn, bal. Fe.

Em nevoeiro salino (*salt spray testing*) (solução com 5% NaCl) os autores concluíram que a relação entre o PREN e a resistência à corrosão era muito débil, devida a porosidade por sinterização insuficiente. Possivelmente, devido também à presença de defeitos, esta constatação leva a pôr em causa a actual fórmula de cálculo do PREN se aplicada aos aços PM, apontando para a necessidade do seu reajuste.

Além disso, não se pode inferir que a adopção de temperaturas mais baixas não deve ser compensada pela adição de elementos de liga, pois os custos são elevados e poderão formar-se precipitados.

Embora nem todas as aplicações de aços inoxidáveis sinterizados tenham que ser realizadas em condições excelentes para obtenção de um determinado nível de resistência à corrosão, é preferível sinterizar a uma temperatura mais baixa, com menor quantidade de elementos de liga em vez de se optar por sinterizar em condições menos optimizadas, mas recorrendo a aços inoxidáveis de maior custo.

Jensen, *et al.* [92] concluíram que a adição de pós de crómio ou molibdénio de reduzidas dimensões (finos), modificando a composição dos aços, não apresentava resultados vantajosos mesmo que a sinterização se realizasse a temperatura elevada, devido a dificuldade de homogeneização da mistura dos pós.

A adição de elementos de liga aos pós de aços inoxidáveis PM tem sido investigada, para melhorar a resistência à corrosão dos aços. Contudo, em diversos dos estudos realizados, as condições fixadas para execução das sinterizações não apresentavam detalhe suficiente que se concluísse terem sido realizadas em condições optimizadas. Em consequência, os efeitos resultantes da adição de elementos de liga poderão apresentar-se de difícil correlação.

Em suma, nos aços inoxidáveis, o cromo é o elemento determinante na resistência à corrosão, por ação da fina película de óxido protectora e quanto maior o seu teor na composição dos aços maior será a resistência à corrosão. O níquel tem como função principal a estabilização da fase austenítica dos aços à temperatura ambiente devendo o seu teor ser na ordem dos 8 a 12%. A adição de níquel melhora, a ductilidade, a soldabilidade e a resistência ao choque. Favorece ainda a resistência à oxidação, à formação de nitretos, à fadiga térmica, o ataque químico e influencia a temperatura de transição dúctil – frágil (TTDF), constituindo uma vantagem destas ligas comparativamente aos aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos [93].

A adição de azoto à composição química dos aços inoxidáveis revelou estabilizar a formação de austenite, tal como o níquel, o que levaria a admitir ser possível a substituição do níquel permanecendo a estrutura austenítica.

1.1.6.2 Optimização da sinterização

Os requisitos a ter em conta na sinterização de aços inoxidáveis estão sumarizados na Tabela 1.6.

Tabela 1.6 – Requisitos a considerar para melhorar a eficiência na sinterização de aços inoxidáveis [7]

Requisitos
<ul style="list-style-type: none">• Ausência de contaminação com materiais potenciadores de corrosão galvânica, a menos que os contaminantes se possam dissolver e homogeneizar durante a sinterização.• Na sinterização em atmosfera de hidrogénio, esta deverá ter um ponto de orvalho que reduza a presença de SiO₂. Caso contrário resultará em oxidação excessiva, deteriorando as propriedades de resistência à corrosão (bem como as propriedades mecânicas).• O arrefecimento após a sinterização deverá ser o mais rápido possível para evitar a reoxidação da superfície, causadora de corrosão por picadas (<i>pitting</i>)• O teor em carbono na composição do aço deverá ser o menor possível (0,02% a 0,03% para arrefecimento em condições de equilíbrio dos aços inoxidáveis austeníticos) para prevenir a sensibilização do aço por formação de precipitados de carboneto de cromo, ou para aços com teor em carbono superior a 0,03% e taxa de arrefecimento lenta, o aço deve ser estabilizado com nióbio para prevenir a sua sensibilização.• Na sinterização em atmosfera contendo azoto, a taxa de arrefecimento deverá ser a maior possível para prevenção da sensibilização do aço e a corrosão intergranular devida à formação de precipitados ricos em nitreto de cromo durante o arrefecimento. A sinterização em atmosfera de amónia dissociada requer taxas de arrefecimento compreendidas entre os 250°C/min e os 450°C/min, dependendo do ponto de orvalho da atmosfera. Em atmosfera de 90% H₂–10%N₂, as taxas críticas de arrefecimento são mais baixas.• A sinterização em vácuo deve ser realizada em condições que evitem a depleção do cromo na superfície, por vaporização, pois reduz a capacidade de resistência à corrosão do aço.• Densidades após sinterização compreendidas entre 6,7 a 7,2 g/cm³ devem ser evitadas em aços austeníticos de baixa liga, em condições de ensaio que envolvam cloretos, devido à tendência para formação de corrosão por fenda. Um maior teor em elementos de liga e um teor residual em oxigénio na sua composição atenuam este problema.

No caso de sinterização utilizando uma atmosfera de hidrogénio, os requisitos fundamentais a observar estão apresentados na Tabela 1.7.

Tabela 1.7 – Parâmetros críticos para a sinterização otimizada de aços inoxidáveis austeníticos em atmosfera de hidrogénio [7]

Liga	Temperatura crítica superior de arrefecimento, para o ponto de orvalho de		Taxa crítica de arrefecimento, para o ponto de orvalho de	
	– 40°C [°C]	– 45°C [°C]	– 40°C [°C/min]	– 45°C [°C/min]
316L	1075	1020	400	250
SC	Semelhante ao 316L		280	135
SS–100	Semelhante ao 316L		175	45

A dificuldade na redução de óxidos nos aços inoxidáveis atomizados por água é manifesta, predominando a ocorrência de SiO₂, que resulta do teor em O₂ presente na composição do aço e que deverá ser o menor possível. Com a sinterização, uma elevada densificação é indicadora de uma boa resistência à corrosão. Contudo, é importante saber quais os óxidos que se poderão formar, a sua natureza e morfologia.

Na sinterização em atmosfera de hidrogénio ou em vácuo, quanto maior a temperatura de sinterização e menor o ponto de orvalho da atmosfera, maior será a redução de óxidos. No caso da atmosfera de N₂, a sua dissolução melhora a resistência mecânica e à corrosão, desde que se garanta um controlo que evite a formação de precipitados de Cr₂N. Este resultado pode ser atenuado adoptando uma atmosfera com 5% a 10% de azoto e com uma temperatura de sinterização elevada (acima dos 1250°C). Outro aspecto a ter em conta em relação à formação de precipitados é a taxa de arrefecimento após sinterização. Uma taxa de arrefecimento lenta favorece o aparecimento destes.

Com a adição de estanho, é possível obter-se uma adequada resistência à corrosão nestes aços, mesmo para baixas temperaturas de sinterização entre os 1150°C e os 1180°C.

A taxa de arrefecimento é um parâmetro crítico na formação de precipitados. Deverá ser a maior possível, o que não é a situação corrente. A redução do ponto de orvalho, a adição dos elementos de liga (cromo e molibdénio) e a modificação da superfície dos aços reduzem o valor crítico da taxa de arrefecimento [7].

No arrefecimento em atmosfera contendo azoto, a falta de resultados quantitativos quanto ao efeito do ponto de orvalho, da taxa de arrefecimento, da absorção de azoto, da reoxidação da superfície e das perdas em cromo resultantes da sinterização em vácuo (resistência à corrosão), não permitem recomendações equivalentes às da Tabela 1.6 e Tabela 1.7, válidas só para hidrogénio.

1.1.6.3 Superfície dos aços inoxidáveis

Existe a convicção em que uma maior área superficial (partículas), associada à porosidade dos aços inoxidáveis sinterizados, afecta negativamente as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão, o que nem sempre se observa. Um maior teor em SiO₂ nos pós de aço inoxidável atomizados por água é uma das exceções e o seu efeito benéfico só recentemente foi identificado como elemento inibidor de uma excessiva oxidação durante a atomização.

Outros elementos podem ser usados para a melhoria da resistência à corrosão em aços inoxidáveis de que se destaca o estanho. Nos aços inoxidáveis vazados, o teor em estanho adicionado é inferior a 0,3% devido à tendência deste elemento para segregar para a fronteira de grão. Mesmo em teores reduzidos favorece a resistência à corrosão e a maquinabilidade, mas afecta as propriedades mecânicas. O estanho não tem grande afinidade para o oxigénio.

Nos aços 316L PM com adição de estanho, este ao concentrar-se principalmente à superfície, reduz o teor em cromo. Como o cromo e o azoto na superfície tendem a formar precipitados, o menor teor em cromo é benéfico, conforme foi reportado por diversos investigadores [27, 94-98]. O estanho pode formar um filme protector passivante, fazendo aumentar a resistência à corrosão nas superfícies.

Na sinterização em atmosferas com azoto, a presença de estanho inibe a difusão do azoto, actuando como uma barreira, o que faz reduzir a absorção de azoto da atmosfera durante o arrefecimento na superfície dos sinterizados.

A modificação da superfície dos pós pode contribuir para a resolução de problemas relacionados com a sua sinterabilidade, aumentando a sua densificação. Segundo Vieira, M.T., *et al.*, [99] nos pós de aço inoxidável para microfabricação por injeção de pós (μ PIM), esta técnica permite a obtenção de misturas mais homogéneas, a redução do teor de ligante utilizado e dos tempos necessários à sua remoção. Por outro lado, aumenta a sinterabilidade dos pós reduzindo os valores das temperaturas de sinterização, com redução da contracção e das distorções da superfície. Nos pós de aço inoxidável possibilita ainda a redução da contaminação por carbono, minimizando a ocorrência de corrosão. Tal como a dimensão e distribuição do tamanho de partícula, e a morfologia dos pós, também as características da superfície dos pós são de relevante importância. Qualquer modificação da superfície de pós que possibilite uma melhoria de resultados após o seu processamento é bastante importante. De entre as técnicas de modificação da superfície das partículas, destaca-se a técnica de pulverização catódica. Esta técnica permite a realização de revestimentos das partículas com diferentes espessuras, mantendo ou não a composição química original dos pós e tornando a sua superfície nanocristalina. Esta influencia o coeficiente de atrito interparticular, a molhabilidade (*wettability*), a reactividade da superfície e os mecanismos de sinterização [100, 101].

Vieira, M.T., *et al.*, [99] analisaram o efeito da alteração da superfície dos pós de aço inoxidável 316L, atomizados por gás com dimensão média de partícula $d_{50}=7,3 \mu\text{m}$. Estes foram revestidos com aço inoxidável de composição análoga, tendo o revestimento diferentes espessuras. Para a realização do revestimento recorreu-se, à pulverização catódica com um sistema de vibração de alta frequência, de forma a manter os pós em constante movimento, garantindo assim um revestimento o mais homogéneo possível das partículas, com espessura $<1 \mu\text{m}$. Os resultados foram comparados com os obtidos para os mesmos pós sem revestimento, quanto à distribuição média de partícula, morfologia, estrutura do revestimento das partículas, tamanho de grão e escoabilidade. O comportamento térmico dos pós em atmosfera reactiva foi analisado através de ensaios termogravimétricos e de análise térmica.

Nos pós revestidos com aço inoxidável, os resultados mostraram que a estrutura física dos pós era maioritariamente constituída por austenite, alguma ferrite/martensite e ainda por carbonetos de cromo. No que concerne à estrutura dos revestimentos, de espessura nanométrica, era totalmente martensítica em

oposição à natureza do alvo utilizado (constituído maioritariamente por austenite e carbonetos de cromo primários). Apesar de o alvo ser um aço inoxidável austenítico a estrutura cristalina do revestimento (CCC) resultou da técnica de deposição utilizada, a qual induz a formação de tensões residuais significativas no revestimento, capazes de transformar a austenite em martensite (CCC) induzida por deformação a temperaturas superiores a 25°C, como também é referido por Totten [102]. O revestimento exibia uma estrutura nanocristalina.

Vieira, M.T., *et al.* [99] reportaram que a modificação da superfície das partículas aumenta claramente a escoabilidade dos pós, por redução do coeficiente de atrito interparticular, observado nos pós revestidos. Este coeficiente tem o valor mais baixo nos pós com menor espessura de revestimento em aço inoxidável. Isto permite concluir que se o objectivo for aumentar a escoabilidade é necessário apenas um revestimento de reduzida espessura.

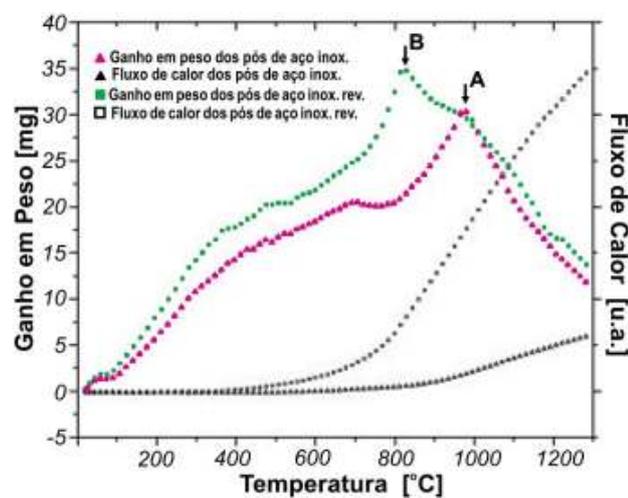


Figura 1.16 – TG-DTA de pós de aço 316L revestidos e não revestidos, em atmosfera reactiva [99]

A análise da Figura 1.16 permite concluir que o ganho em peso é a cerca dos 800°C, no caso dos pós revestidos, e 950°C no caso dos pós não revestidos. A presença do revestimento nanocristalino aumenta a reactividade da superfície dos pós com uma redução de temperatura de cerca de 150°C devido a um incremento da superfície específica resultante e da nanocristalinidade da estrutura do revestimento das partículas.

Vieira, M.T., *et al.* [99] concluíram também que a reactividade dos pós revestidos é decisiva para baixar a temperatura de sinterização, contribuindo para limitar a reactividade do cromo com o carbono existente na atmosfera envolvente da partícula. O incremento considerável da área superficial das partículas conjugado com a nanocristalinidade do revestimento faz reduzir as perdas em cromo nas partículas (responsável pela sensibilização dos aços), dispersando a precipitação ao longo das fronteiras de grão como também é referido por Totten, G. [102].

Mascarenhas, *et al.* [103] investigaram também a influência do revestimento nanocristalino da superfície dos pós de aço inoxidável 316L, da mesma natureza e composição utilizado por Vieira, M.T., *et al.*, [99] comparando os resultados com os mesmos pós não revestidos. Concluíram também que o revestimento nanométrico favorece a escoabilidade dos pós devido ao menor valor do coeficiente de atrito interparticular. Constataram que a densidade em verde para o mesmo valor da pressão de compactação apresentava valores

inferiores à obtida para os pós não revestidos. Esta ocorrência foi atribuída à maior dureza exibida pelo revestimento. De facto, o valor da dureza superficial determinado por nanoindentação dos pós revestidos era de 6,5 GPa, enquanto para os pós não revestidos foi de 2,3–2,5 GPa. Sabe-se que quanto mais elevado for o valor da densidade em verde maior deverá ser a densidade após sinterização. Nos compactados de pós revestidos com menor densidade em verde, mediram-se após sinterização valores de densidade comparáveis aos dos pós não revestidos. Isto permitiu concluir que o revestimento nanocristalino contribuiu para uma melhor sinterabilidade, apesar de originalmente estes sinterizados apresentarem menor densidade em verde. Na sinterização, a presença do revestimento limita a coalescência do grão devido à formação de uma fase líquida a temperaturas significativamente baixas quando comparadas com as convencionais.

1.2 Aplicação das micro-ondas como tecnologia de processamento de materiais metálicos

Neste subcapítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica, sobre o estado actual de aplicação das micro-ondas como tecnologia no processamento de materiais, em especial em pós de ligas ferrosas. É apresentada uma breve introdução sobre a evolução da aplicação das micro-ondas até ao presente, campos de aplicação e os principais equipamentos necessários à sua geração. Os principais conceitos sobre as micro-ondas, a interacção com os materiais metálicos, a influência dos campos eléctrico e magnético, os efeitos não térmicos da radiação e a possibilidade do seu aquecimento selectivo são os temas abordados. Por fim fica claro que, para além de alguns aspectos mais relevantes em termos de vantagens económicas e ambientais, a utilização da radiação de micro-ondas pode exibir vantagens face a outras tecnologias convencionais na sinterização de aços inoxidáveis austeníticos. No entanto, ainda há muito a analisar de modo a atingir o seu total domínio.

1.2.1 Micro-ondas e radiação electromagnética

A energia das micro-ondas é utilizada com sucesso em diversos campos de aplicação, sobretudo nos últimos 50 anos. Usadas inicialmente nas comunicações, a sua utilização expandiu-se posteriormente aos sistemas de radar durante o conflito da 2ª Guerra Mundial. Os progressos conseguidos evidenciaram potencialidades em outras aplicações com relevância na secagem de materiais (madeira, borracha), processamento de alimentos e, mais recentemente, de materiais. No início dos anos 50 foi introduzido no mercado pela Raytheon o primeiro forno micro-ondas doméstico para aquecimento de alimentos [104-106], abrangendo uma gama de temperaturas relativamente baixas e com algumas aplicações a nível industrial. Desde aí a sua utilização não parou de crescer alargando-se mais tarde ao processamento/aquecimento de materiais orgânicos e inorgânicos [105].

Em 1975, durante a secagem de placas de alumina por micro-ondas, Sutton, G. observou que este material cerâmico tinha aquecido [107]. Utilizando um forno micro-ondas operando à frequência de 2,45 GHz, atingiram-se temperaturas superiores a 1400°C, concluindo-se serem possíveis economias de tempo e custos. O que poderá ter sido um acontecimento fortuito as placas de alumina revelaram-se excelentes absorvedores da radiação à frequência de 2,45 GHz apesar de muitos cerâmicos serem transparentes às micro-ondas a

esta frequência. Também na cura de polímeros as micro-ondas revelaram potencialidades face aos sistemas de aquecimento convencionais, com menores tempos de cura.

A partir do fim da década de 1980 deu-se o crescimento da utilização das micro-ondas no processamento de cerâmicos e polímeros, com a realização em 1988 de um simpósio internacional dedicado ao processamento por micro-ondas [107]. A partir daqui assistiu-se a uma tendência para a sua utilização num patamar de temperaturas mais elevado na sinterização de materiais inorgânicos sólidos, envolvendo transporte de massa com base em fenómenos de difusão [108].

1.2.1.1 Introdução às micro-ondas

A descoberta da indução electromagnética deve-se a Michael Faraday, em 1831, tendo James Maxwell dado continuidade ao trabalho desenvolvido, em torno das linhas de força. Em Dezembro de 1864, Maxwell apresentou na *Royal Society of London* a sua teoria sobre a radiação electromagnética (*A dynamical theory of the electromagnetic field*) demonstrando que um campo eléctrico variável com o tempo gera um campo magnético.

Inicialmente, as micro-ondas foram principalmente utilizadas nas comunicações estendendo-se posteriormente a outras aplicações tais como aquecimento, comunicações, radar, tratamentos médicos, ensaios não destrutivos.

As potenciais vantagens do aquecimento por micro-ondas levaram os investigadores a estudar e implementar novos processos para a sua utilização à escala industrial. O processamento de materiais por micro-ondas, que inclui o aquecimento e sinterização, é distinto do processamento convencional. Em micro-ondas, o aquecimento deriva da aptidão que os materiais apresentam para absorção directa da energia electromagnética. Trata-se de uma tecnologia alternativa e inovadora no processamento quer dos materiais existentes quer na obtenção de novos materiais que não podem ser processados utilizando as técnicas convencionais. Os materiais processados por micro-ondas apresentam numa forma geral melhores propriedades e desempenho comparativamente aos que se obteriam por aquecimento convencional. Na verdade, o aquecimento faz-se do interior para o exterior, implicando uma densificação maior na parte não acessível do componente do que no seu exterior, melhorando consequentemente os resultados finais.

Apesar de alguns efeitos não térmicos das micro-ondas terem sido observados, suscitando discussões, por vezes controversas, no seio da comunidade científica e actualmente, por não estarem ainda completamente esclarecidos, a grande utilização continua a ser o processamento de materiais por aquecimento. A principal característica do aquecimento por micro-ondas é o aquecimento volumétrico, que difere do aquecimento convencional. Aquecimento volumétrico significa que os materiais absorvem a radiação de micro-ondas directamente e em todo o seu volume, convertendo esta energia electromagnética em energia térmica. Esta é a principal vantagem em utilizar as micro-ondas no processamento de materiais (cf. 1.2.1).

Uma das mais surpreendentes aplicações das micro-ondas esteve relacionada com a sinterização de pós metálicos. Sendo os metais reflectores das micro-ondas, este acontecimento constituiu um marco histórico no

campo da aplicação das micro-ondas na sinterização de metais. Os metais, de entre os quais os aços inoxidáveis austeníticos, na forma de pós podiam absorver e dissipar energia das micro-ondas, abrindo novas linhas de investigação e oportunidades de aplicação desta fonte de energia no campo da PM [109, 110].

O aquecimento e sinterização por micro-ondas envolvem a conversão de energia electromagnética em energia térmica. As vantagens deste mecanismo são o aquecimento a taxas elevadas, ciclos de sinterização menores (temperaturas e tempos), mais eficientes e a possibilidade de se atingir uma temperatura elevada no material simultaneamente com uma baixa temperatura no interior do forno [111].

De entre os factores determinantes no processamento por micro-ondas, são de referir os seguintes:

- As propriedades dos materiais são responsáveis pela geração de calor no seu interior e alteram-se com a progressão do aquecimento. A capacidade de geração de calor é afectada devido às transformações estruturais que o material vai registando, daí que a interacção entre materiais/micro-ondas é determinante na absorção e na dissipação da energia.
- A geometria e dimensões do compactado, que podem originar um aquecimento não uniforme com geração de sobreaquecimentos localizados (*“hot-spots”*).
- As características do equipamento micro-ondas, dada a sua influência na geração do campo electromagnético. Como a transferência de energia é feita a partir do campo electromagnético criado, uma não uniformização deste campo implicará uma não uniformidade no perfil de temperatura gerado no material. A não uniformidade na distribuição da energia provoca gradientes térmicos com ocorrência de sobreaquecimentos localizados (*“hot-spots”*).

Os diferentes comportamentos que os materiais apresentam quando expostos às micro-ondas conduzem a análises e resultados muito distintos. As propriedades dos materiais influenciam a interacção com as micro-ondas em particular a resistividade e a permeabilidade magnética do material. Contrariamente à maioria dos materiais cerâmicos que absorvem as micro-ondas a partir da temperatura ambiente quando sinterizados, os materiais metálicos maciços são reflectores desta radiação. Contudo se estiverem sob a forma de pós metálicos, podem absorver a radiação a partir de temperaturas próximas da ambiente e passíveis de sinterização, apesar de alguns dos efeitos associados às micro-ondas carecerem de maior clarificação.

Neste trabalho definiu-se como objectivo principal a aplicação da energia das micro-ondas aos processos de produção de componentes metálicos PM em particular em aço inoxidável austenítico 316L (AISI/SAE).

Nos sub-itens seguintes é apresentada uma breve perspectiva sobre a evolução do processamento por micro-ondas, os fundamentos teóricos, a interacção micro-ondas – material, o aquecimento por micro-ondas focado na sinterização de materiais metálicos e a relevância industrial desta tecnologia.

1.2.1.2 Micro-ondas e campos de aplicação

Em pulverometalurgia, os materiais na forma de pós são compactados (verde, de geometria e dimensões quase finais) posteriormente sinterizados a uma temperatura em geral entre 0,6 – 0,8T_m (temperatura de

fusão). As crescentes exigências e desafios colocados pela indústria PM implicam maior eficiência na sinterização para se conseguirem microestruturas mais finas do que as conseguidas por processos convencionais e com melhores propriedades físicas e mecânicas [111, 112]. É neste contexto que a energia das micro-ondas emergiu como uma tecnologia promissora e alternativa às técnicas convencionais. Inicialmente utilizada na sinterização de pós de materiais cerâmicos e compósitos, a sua aplicação estendeu-se recentemente aos materiais metálicos.

A energia micro-ondas absorvida é convertida em calor aumentando a temperatura dos metais. Os resultados evidenciam as vantagens da sua utilização relativamente a tempos de processamento, eficiência energética (menores temperaturas de sinterização), aceleração da difusão no estado sólido, custos de fabricação e ambientais e qualidade em relação ao aquecimento convencional [105, 113].

As características do aquecimento por micro-ondas são distintas da dos sistemas convencionais, principalmente quanto à especificidade na absorção da energia. Na Tabela 1.8 podem ser analisadas as principais características do aquecimento por micro-ondas com as do aquecimento convencional.

Tabela 1.8 – Principais características do aquecimento por micro-ondas e do aquecimento convencional

Aquecimento por micro-ondas	Aquecimento convencional
• Interacção com a radiação	• Condução/convecção
• Absorção de energia ao nível atómico	• Aquecimento a partir da superfície
• Rápido (100°C/min)	• Lento (10 – 20°C/min)
• Volumétrico (do interior para o exterior)	• Superficial (gradientes térmicos, do exterior para o interior)
• Selectivo	• Não selectivo
• Dependente das propriedades dos materiais	• Menor dependência das propriedades dos materiais

No aquecimento em fornos convencionais, a energia térmica da superfície do material por radiação e convecção é transferida para o interior do material por condução. A consolidação de pós é em muitos casos realizada nestes fornos. A transferência de energia calorífica faz-se lentamente, dependendo da condutibilidade térmica do material, a partir da superfície do material para o seu interior, através dos mecanismos de condução e convecção. A qualidade final do 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. Observa-se uma relação entre o tempo de processamento e a qualidade final [113, 114].

Também as dimensões dos fornos utilizados condicionam o ciclo de processamento. O aquecimento do forno até ser atingida a temperatura pretendida é demorado devido à inercia térmica da estrutura, afectando igualmente a capacidade de resposta a uma variação da temperatura.

A maioria dos fornos micro-ondas concebidos para o processamento de alimentos funciona na frequência permitida de 2,45 GHz, para além das frequências de 915 MHz, 28 GHz e 83 GHz, menos utilizadas [108, 115] e são de dimensões muito inferiores à dos fornos convencionais [112]. Em oposição ao aquecimento convencional, no aquecimento em fornos micro-ondas a radiação penetra directamente no material metálico que interage com o campo electromagnético e converte a energia electromagnética em energia térmica no seu interior. O calor é gerado em todo o seu volume resultando no aquecimento volumétrico, em vez de calor radiante, resultando em maior celeridade e uniformidade no aquecimento de componentes de maiores dimensões, com menor consumo de energia e tempo de processamento [105, 116].

Como referido, os ciclos de aquecimento 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 afectem 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 [106, 117].

Apesar das vantagens evidenciadas pela utilização das micro-ondas, alguns dos resultados carecem de explicação por parte da comunidade científica. Nas publicações científicas continuam a ser reportados por investigadores a observação de fenómenos não térmicos associados à utilização das micro-ondas na sinterização de materiais, que se atribuem aos “efeitos micro-ondas”, embora não exista ainda uma definição rigorosa deste conceito.

O número de congressos realizados pela comunidade científica envolvida na aplicação das micro-ondas ao processamento de materiais, associada à extensa literatura científica publicada e em contínua expansão, ilustram a importância que esta tecnologia representa e o trabalho de pesquisa científica, experimentação e modelos de cálculo necessário desenvolver para maior domínio na utilização desta tecnologia.

A Tabela 1.9 resume as principais aplicações das micro-ondas, embora apresentem características que as possam potenciar em aplicações em outros domínios aqui não especificados.

Tabela 1.9 – Principais áreas de aplicação das micro-ondas

Áreas de aplicação
<ul style="list-style-type: none">• Comunicações (satélite, telecomunicações /GSM, LAN)• Radar (controlo de tráfego)• Aquecimento/processamento de materiais (metais, cerâmicos)• Medicina (radiologia, ressonância magnética)• Aplicações científicas• Aplicações industriais (ensaios não destrutivos)

Os aspectos mais relevantes quanto aos principais benefícios, desafios e áreas de investigação associados à utilização das micro-ondas são apresentados na Tabela 1.10 [105].

Tabela 1.10 – Principais benefícios, desafios e necessidade no processamento de materiais por MO

Principais benefícios
<ul style="list-style-type: none">• Economia de custos (tempo, energia, economia de espaço)• Precisão no aquecimento e controlo do processo (possível o corte de energia instantâneo)• Aquecimento selectivo• Aquecimento volumétrico e uniforme (devido à capacidade de penetração da energia no material)• Menores tempos de processamento• Melhorias na qualidade e propriedades• Síntese de novos materiais• Alternativa de processamento, em situações não possíveis através das técnicas convencionais• Redução de emissões perigosas• Meio ambiente (mais limpo, menor ruído)• Possibilidade de limitação de aquecimento, em alguns materiais• Fonte de alimentação pode ser remota
Principais desafios
<ul style="list-style-type: none">• Aquecimento de materiais com reduzido poder de absorção de energia• Controlo do aquecimento acelerado (<i>thermal runaway</i>)• Aprofundar as situações de perfil de temperatura invertido• Eliminação da ocorrência de arco eléctrico• Eficiência na transferência da energia micro-ondas para o material• Resistência à utilização de novas tecnologias
Principais necessidades
<ul style="list-style-type: none">• Disponibilidade de equipamentos em condições mais acessíveis e respectiva tecnologia• Novos fornos, isolamento térmico e <i>hardware</i> de apoio ao controlo do processamento• Desenvolvimento de características dos pós (5Ss)• Melhor compreensão das interacções micro-ondas/material• Melhor possibilidade de controlo do processo, a nível electrónico e automação• Melhoria do diálogo/circulação de informação entre fabricantes de equipamentos, investigadores e utilizadores desta tecnologia• Aprofundamento na utilização das micro-ondas para processamento de materiais magnéticos

Para uma melhor compreensão da abrangência e potencialidade das micro-ondas ao processamento de materiais, sugere-se a leitura dos trabalhos científicos publicados, sobre revisão bibliográfica e fundamentos do aquecimento por micro-ondas (Tabela 1.11).

Tabela 1.11 – Publicações científicas relevantes sobre os fundamentos do aquecimento por MO

Autores	Tópicos relevantes analisados
Clark, D., <i>et al.</i> [105]	<ul style="list-style-type: none"> • Benefícios, vantagens e desafios colocados pela utilização das micro-ondas • Fundamentos da interação com os materiais, os efeitos micro-ondas, controvérsia gerada em torno deste tema • Potencialidade de desenvolvimento futuro à escala comercial
Sutton, W., [118]	<ul style="list-style-type: none"> • Processamento de materiais cerâmicos por micro-ondas, características, benefícios, desafios
Bykov, Y., <i>et al.</i> [108]	<ul style="list-style-type: none"> • Processamento de materiais quanto aos aspectos relacionados com os fenómenos físicos, os conceitos, a absorção de energia electromagnética, a transferência de calor, as cavidades micro-ondas mono e multimodais
Rybakov, K., <i>et al.</i> [119]	<ul style="list-style-type: none"> • Eficiência no aquecimento de materiais por absorção das micro-ondas (uniformidade do aquecimento) em função da sua condutividade, dimensões do compactado e sua localização quando sujeito à acção de um campo micro-ondas • Aquecimento devido à acção separada dos campos eléctrico E magnético H, relacionando a profundidade de penetração da radiação com as dimensões do compactado

1.2.2 Micro-ondas e metais

Em 1988 Walkiewicz, J., *et al.* [120] demonstraram que metais puros sob a forma de pó, colocados em fornos micro-ondas comerciais absorviam a radiação e aqueceram acima de 700°C em alguns minutos, sem a emissão de descargas eléctricas. Sheinberg, H., *et al.* [121], conseguiram sinterizar com êxito a 650°C, compactados de pós de cobre, utilizando um forno micro-ondas de 2,45 GHz com uma potência de 700W.

Numa das primeiras revisões bibliográficas publicada em 1989, Sutton, W. [118] sumariou os fundamentos das micro-ondas, benefícios, desafios colocados e áreas de investigação a aprofundar quanto à sua utilização na sinterização de materiais.

Em materiais metálicos, em 1995 Whittaker, A., *et al.* [106, 122] destacaram a importância que representa o conhecimento prévio das suas propriedades antes do seu processamento. Observaram que componentes metálicos maciços quando expostos à radiação de micro-ondas geravam diferenças de potencial com formação de descargas eléctricas à superfície, sem aquecerem. Contudo, se os mesmos componentes se apresentassem sob a forma de compactados de pós metálicos, interagiam de modo eficaz com os campos de micro-ondas de frequência 2,45 GHz e sinterizavam aquecendo-os a temperaturas acima de 1000°C, em períodos muito curtos de tempo, sem provocar descargas eléctricas visíveis [120].

Em 1996, Clark, D., *et al.* [105] apresentaram uma nova perspectiva sobre o estado da arte na utilização das micro-ondas no processamento de materiais e em 1997 Rybakov, K., *et al.* [123] reportam os resultados sobre a observação dos efeitos não térmicos das micro-ondas no transporte de massa nos sólidos em materiais cerâmicos, recorrendo a modelos para interpretação dos fenómenos físicos.

Em 1999, Roy, R. *et al.* [109] publicaram um artigo na revista *Nature*, onde referem as superiores propriedades físicas e mecânicas de ligas de aço sinterizadas por micro-ondas.

Destacam-se os trabalhos apresentados em 2001 por Bykov, Y., *et al.* [108] e Ribakov, K., *et al.* sobre as imprecisões no controlo da temperatura e deficiente controlo das condições experimentais que motivavam erros sistemáticos, classificando-os como “efeitos não térmicos da radiação de micro-ondas”. Em 2006 por Egorov, S., *et al.* [124] quanto à não uniformidade da temperatura durante o processo de aquecimento por micro-ondas de placas de silício e por Semenov, V., *et al.* [125] sobre os efeitos micro-ondas e sua influência nos mecanismos de transporte de massa em sólidos, sublinhando a importância que os resultados de uma investigação mais aprofundada representarão na utilização das micro-ondas.

Em 2006, Panda, S., *et al.* [1] divulgaram os resultados sobre a aplicação das micro-ondas para a sinterização de aços inoxidáveis austeníticos 316L e ferríticos 434L. Compararam os efeitos do aquecimento por micro-ondas na densificação, na microestrutura e na resistência mecânica destes aços, sinterizando em forno convencional e em forno micro-ondas, operando à frequência de 2,45 GHz. Concluíram que os compactados em verde interagiram com as micro-ondas aquecendo e alcançando rapidamente a temperatura de sinterização (45°C/min), com redução do tempo de processamento em cerca de 90% face ao conseguido em forno convencional. As microestruturas resultantes da sinterização em forno micro-ondas apresentavam um grão mais fino mas a densificação, comparativamente ao forno convencional, foi inferior no caso do aço 316L e superior no caso do aço 434L.

Em 2008, Das, A., *et al.* [116] apresentam uma súpula sobre as aplicações na sinterização por micro-ondas que, para além de materiais cerâmicos e compósitos de cerâmicos, polímeros e compósitos de polímeros, incluem metais e nanomateriais. Analisam os efeitos separados dos campos eléctrico e magnético no aquecimento, incluindo a sua distribuição no interior da cavidade, e a necessidade de desenvolvimento de modelos como prevenção de ocorrência de aquecimentos localizados (*hot-spots*). Sublinham a necessidade de aprofundamento da investigação na interacção micro-ondas/material, as transformações operadas no material durante o aquecimento e os mecanismos da transferência de calor com o objectivo de optimização e utilização das micro-ondas no processamento à escala industrial.

Nos artigos de revisão publicados em 2010 por Oghabei, M., [126] para materiais em geral e em 2013 por Agrawal, D. [127] para materiais metálicos apresentam respectivamente uma síntese sobre as vantagens da sinterização por micro-ondas e também a utilização de sistemas híbridos micro-ondas/convencional.

São várias as equipas de investigação com actividade nesta área científica. A Tabela 1.12 apresenta, por continente, as equipas com trabalhos relevantes publicados sobre sinterização de metais por micro-ondas.

Tabela 1.12 – Distribuição mundial de R&D em sinterização de metais por micro-ondas (2011)

Continente/País	Grupo
E.U.A.	Michigan Technological University
	Pennsylvania State University
	Virginia Polytechnic Institute and State University
	Y12 – National Security Complex
Europa	
Rússia	Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod
Itália	University of Modena and Reggio Emilia
Suíça	Federal Laboratories for Materials Testing and Research
Alemanha	Fachhochschule Brandenburg Forschungszentrum Karlsruhe, IHM, Karlsruhe,
	Fraunhofer Institute – IFAM Bremen
Portugal	LNEG, Laboratório Nacional de Energia e Geologia
Ásia	
Índia	Indian Institute for Fusion Science
	Indian Academy of Science
Japão	National Institutes for Fusion Science
	Gifu Prefectural Research Institute of Ceramics
China	Shanghai Jiaotong University
	Chongqing University,
	Chinese Academy of Science, Beijing
	Guangxi University, Nanning
	Central South University, Changsha
	University of Hong Kong
Singapura	National University of Singapore, Singapore



Figura 1.17 – Localização geográfica dos grupos de R&D em sinterização de metais por micro-ondas (2011)

Em Portugal, investigadores do LNEG desenvolvem um trabalho de investigação relevante na sinterização de materiais metálicos em aço inoxidável austenítico 316L (AISI/SAE). Os resultados foram apresentados em congressos internacionais realizados em 2007 [128], 2008 [103] e 2010 [129].

1.2.2.1 Geração de micro-ondas e frequências utilizadas

As micro-ondas são uma fonte de energia radiante, em forma de uma onda sinusoidal, constituídas por um campo eléctrico e um campo magnético que oscilam em fase e perpendicularmente entre si na direcção da propagação da energia, deslocando-se no vácuo à velocidade da luz (Figura 1.18).

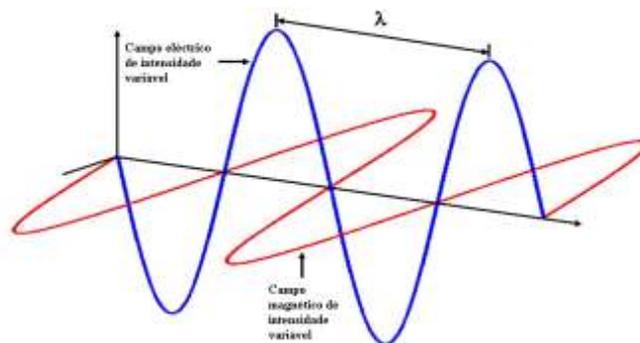


Figura 1.18 – Representação esquemática de uma onda electromagnética

Ocupam uma parte do espectro electromagnético, na gama de frequências entre os 300MHz e os 300GHz e comprimentos de onda respectivamente entre 1m e 1mm (Figura 1.19) [130].

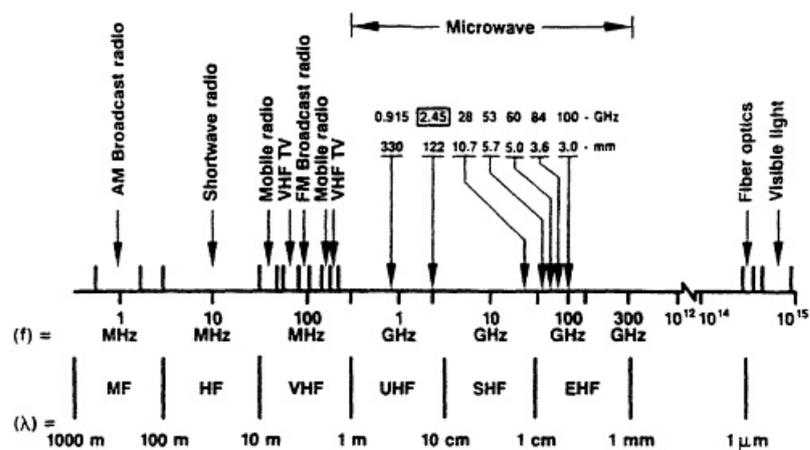


Figura 1.19 – Espectro electromagnético e frequências utilizadas no processamento por micro-ondas

No aquecimento por micro-ondas foram reservadas pela *Federal Communications Commission* (FCC) para utilização científica, médica e industrial, as frequências 2,45 GHz, a mais representativa, e a 0,915 GHz. Apesar do seu reduzido valor, estas frequências, são as mais utilizadas para aquecimento devido à maior profundidade de penetração (cf. equação 1.19). A frequência 2,45 GHz é mais usada em fornos domésticos e a 0,931 GHz em fornos industriais. Recentemente surgiram fornos micro-ondas para processamento de materiais operando a frequências variáveis entre os valores 0,9 GHz e os 18 GHz [113, 116].

Os componentes principais dos fornos micro-ondas são a fonte geradora da radiação electromagnética, o magnetron, a cavidade onde a energia é absorvida ou reflectida pelo material e o sistema de transporte da energia electromagnética desde a fonte até à cavidade, o guia de onda.

Existem vários equipamentos geradores de micro-ondas, que apresentam características de funcionamento dependentes da frequência, potência requerida, eficiência, dimensões e custo. O magnetron é o principal gerador de micro-ondas utilizado sobretudo devido à sua eficiência, dimensões/peso reduzidos e o seu baixo custo sendo o mais usado em fornos micro-ondas. É constituído por um tubo de vácuo, uma estrutura ressonante e um ímã. Ao estabelecer-se uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo gera-se um campo eléctrico forte que aquece o cátodo libertando os electrões de valência e acelerando-os em direcção ao ânodo. O ímã instalado no magnetron gera um campo magnético ortogonal ao campo eléctrico de linhas de força circulares, acelerando os electrões numa trajectória espiral em direcção ao ânodo. A nuvem de electrões ao passar pelas cavidades ressonantes adquire movimento oscilante de frequência estabilizada mas que poderá variar em função das dimensões das cavidades ressonantes.

Nos fornos micro-ondas, para além do magnetron fazem parte ainda os seguintes componentes:

- Circuito de alimentação e controlo - controla a potência a fornecer ao magnetron bem como o tempo de duração do ciclo;
- Guias de onda - tubagem metálica de secção rectangular ou circular que orienta as micro-ondas geradas, para a cavidade ressonante;
- Dispensador de onda - habitualmente utilizado para distribuir as micro-ondas a partir das guias de onda, proporcionando um aquecimento mais uniforme;
- Prato rotativo - em algumas opções de utilização, vai rodando o(s) compactado(s) a aquecer entre as zonas de maior e de menor intensidade do campo electromagnético no interior da cavidade ressonante, através da exposição à radiação de micro-ondas;
- Cavidade ressonante - espaço interior onde os compactados aquecem por exposição às micro-ondas;
- Porta - permite o acesso ao interior da cavidade do forno. É concebida de forma a evitar fugas de radiação que possam ocorrer pela fresta entre a porta e o forno.

A cavidade ressonante é revestida por materiais reflectores da radiação o que induz benefício quanto à eficiência energética. Devido à reflexão da radiação, o aquecimento da estrutura do forno é diminuta, com a energia transmitida a ser inteiramente depositada no material a processar.

1.2.3 Fundamentos sobre a radiação de micro-ondas

1.2.3.1 As equações de Maxwell

A teoria electromagnética desenvolvida por James Clerk Maxwell baseia-se no efeito combinado dos campos eléctrico e magnético, variáveis com o tempo, representadas pelas equações (1.6) a (1.9).

$$\text{Lei de Gauss para o campo eléctrico} \quad \nabla \times E = \frac{\partial B}{\partial t} \quad (1.6)$$

$$\text{Lei de Gauss para o campo magnético} \quad \nabla \times H = \frac{\partial D}{\partial t} + I \quad (1.7)$$

$$\text{Lei de Faraday para a indução} \quad \nabla \cdot B = 0 \quad (1.8)$$

$$\text{Lei de Ampère} \quad \nabla \cdot D = \rho \quad (1.9)$$

sendo:

E – campo eléctrico vectorial, em Volt/metro (V/m);

H – campo magnético vectorial, em Ampere/metro (A/m);

D – fluxo de carga eléctrica ou desfasamento eléctrico, em Coulomb/metro quadrado (C/m²);

B – fluxo de carga magnética, em Weber/metro quadrado (W/m²);

I – vector de intensidade da corrente, em Ampere/metro quadrado (A/m²);

ρ – densidade de corrente, em Coulomb/metro cúbico (C/m³);

1.2.3.2 Permittividade

A permitividade de um material, ϵ_{min} , ou constante dieléctrica, caracteriza o seu comportamento dieléctrico ou seja, a capacidade de resposta que um material dieléctrico apresenta à polarização, quando se encontra sob a influência de um campo eléctrico.

No aquecimento de materiais por radiação de micro-ondas, as propriedades dieléctricas dos materiais determinam a resposta à capacidade de absorção de radiação e o conseqüente aquecimento. São variáveis 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, por isso, diferenciada. Assim, alguns materiais são classificados como transparentes às micro-ondas, ou seja, não absorvem radiação e não aquecem, enquanto outros são opacos às micro-ondas, ou seja, absorvem-na e aquecem.

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 absoluta é produto entre a permitividade no vazio ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m) e a permitividade relativa, ϵ'_r , dada pela equação (1.10).

$$\epsilon' = \epsilon_0 \cdot \epsilon'_r \quad (1.10)$$

A permitividade complexa, ϵ^* , representa o comportamento de um material dieléctrico quando sujeito à acção de um campo sinusoidal tendo em conta as perdas daí resultantes, expressa pela equação (1.11).

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1.11)$$

sendo:

ϵ'' (factor de perdas dieléctricas) – capacidade do material para converter a energia absorvida em calor;

ϵ^* (permitividade complexa) – aptidão de um material dieléctrico para absorção e armazenagem de energia potencial eléctrica;

ϵ' (permitividade) – penetração das micro-ondas para o interior do material;

A tangente de perdas, $\tan \delta$, exprime a eficiência do material na conversão de energia electromagnética absorvida em calor ou seja, a capacidade a resposta dieléctrica do material [131, 132]. A tangente de perdas, $\tan \delta$, é expressa pela equação (1.12).

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.12)$$

em que:

δ – ângulo de desfasamento entre o campo eléctrico oscilante e a polarização do material.

O conhecimento das propriedades dieléctricas é crucial para eficiência do aquecimento por micro-ondas.

1.2.3.3 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 vazio ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m) e a permeabilidade relativa, μ_r , expressa pela equação (1.13).

$$\mu' = \mu_0 \mu'_r \quad (1.13)$$

A permeabilidade complexa, μ^* , representa a aptidão de um material para absorção e armazenagem de energia magnética, expressa pela equação (1.14).

$$\mu^* = \mu' - j\mu'' \quad (1.14)$$

em que:

μ'' – factor de perdas magnéticas devido ao efeito do processo de relaxação e de ressonância, quando submetido a um campo magnético oscilante [131, 132].

Enquanto nos materiais dieléctricos a permeabilidade magnética é normalmente reduzida (só absorvem micro-ondas no campo eléctrico), no caso dos metais esta variável não é negligenciável por a absorção das micro-ondas ser devida à acção do campo magnético.

Como a absorção de radiação está relacionada com a profundidade de penetração (*penetration depth*) quanto maior a permeabilidade magnética menor será a penetração da radiação electromagnética no material.

1.2.3.4 Potência dissipada

A potência absorvida pelo material por conversão da energia electromagnética em calor pode ser expressa pelas equações (1.15), (1.16) e (1.17).

- Devida às perdas eléctricas $P = 2\pi f \varepsilon' \tan \delta E_{rms}^2 \quad (1.15)$

- Devidas às perdas magnéticas $P = 2\pi f \mu_0 \mu''_{eff} H_{rms}^2 \quad (1.16)$

- Combinação das perdas eléctricas e magnéticas $P = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''_{eff} E_{rms}^2 + \omega \mu_0 \mu''_{eff} H_{rms}^2 \quad (1.17)$

em que:

ω – frequência angular;

E_{rms} – média da raiz quadrada do campo eléctrico;

ϵ''_{eff} – factor (efectivo) de perdas dieléctricas ($\epsilon''_{\text{eff}} = \epsilon''_{\text{polarização}} + \epsilon''_{\text{condução}}$);

μ''_{eff} – factor (efectivo) de perdas magnéticas;

ϵ' – permitividade (penetração das micro-ondas para o interior do material);

$\tan \delta$ – tangente de perdas;

1.2.3.5 Profundidade de penetração

A profundidade de penetração da energia, Dp , é definida pela distância à qual a energia decresce até ao valor $1/e$ do medido à superfície. Representa cerca de metade do valor da profundidade de penetração do campo eléctrico Dp [131, 132], conforme a equação (1.18).

$$Dp = \frac{1}{2\alpha} = \frac{d}{2} \quad (1.18)$$

Para um material condutor [106, 133], a profundidade de penetração do campo magnético é dada pela equação (1.19).

$$d = \sqrt{\frac{\rho}{\pi f \mu_0 \mu'}} = 0,029 \sqrt{\rho \lambda_0} \quad (1.19)$$

em que:

ρ – resistividade eléctrica;

f – frequência das micro-ondas no campo magnético;

μ_0 – permeabilidade magnética no vazio [$4\pi \cdot 10^{-7}$ H.m⁻¹];

μ' – permeabilidade magnética;

λ_0 – comprimento de onda da radiação;

Para um material condutor perfeito, $\rho=0$, o valor da profundidade de penetração será zero. Como λ_0 tem um valor constante para cada frequência MO (12,24 cm para a frequência 2,45 GHz), o valor da profundidade de penetração, d , será dependente apenas da resistividade eléctrica ρ . Para a maioria dos metais não excede alguns micrómetros, quando em presença das micro-ondas, às frequências convencionais. Para a maioria dos metais, o valor de d está compreendido entre 0,1 – 10 μm [134].

A partir da equação (1.19) 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).

1.2.4 Interação micro-ondas-material

Quando expostos ao efeito da radiação de micro-ondas, a interacção dos materiais com a radiação pode ocorrer por reflexão, absorção ou transmissão (resulta de uma incompleta reflexão e de uma parte da reflexão da radiação absorvida) dependendo das propriedades dos materiais e da frequência da radiação. Enquanto os

materiais metálicos interagem com a componente do campo magnético, os cerâmicos interagem com a componente do campo eléctrico da radiação.

A diferenciação da absorção das micro-ondas pelos materiais de diferentes classes é referida por Clark, D., *et al.* [105] que indicam que a taxa de absorção pode ser incrementada por aumento da temperatura, por adição de absorvedores (SiC, carbono, aglomerantes), por modificação do material alterando a sua forma (maciço ou em pó), ou por alteração da frequência da radiação de micro-ondas incidente. Este conjunto de factores influencia, numa forma diferenciada, a interacção micro-ondas – materiais, revertendo em diferentes possibilidades de processamento.

Schiffmann, R., [106, 135] classifica a interacção das micro-ondas com os materiais nas categorias seguintes:

- Materiais opacos – Materiais condutores com electrões livres, como os metais, que não absorvem as MO, reflectindo-as.
- Materiais absorvedores – Materiais que manifestam desde características típicas de condutores até tipicamente isoladores. Apresentam elevadas perdas dieléctricas, como tal, bons absorvedores da radiação MO, convertendo-a, por dissipação, em calor.
- Materiais magnéticos – Materiais com elevada susceptibilidade magnética, que aquecem por interacção com a componente magnética da radiação.
- Materiais transparentes – Materiais isolantes ou com reduzidas perdas dieléctricas, (cerâmicos) fracos absorvedores da radiação electromagnética e facilmente permeáveis às MO

No processamento de materiais por radiação de micro-ondas, a interacção entre as componentes eléctrica e magnética da radiação provoca o aquecimento, em consequência das perdas dieléctricas e magnéticas. As perdas dieléctricas devem-se à polarização ou à distribuição de cargas sob a acção de um campo eléctrico sinusoidal exterior e incluem os mecanismos de polarização electrónica, dipolar, atómica e interfacial. Nos metais, materiais de elevada condutividade, o aquecimento depende das perdas por condução.

As perdas dieléctricas influenciam o comportamento dos materiais quando expostos à radiação de micro-ondas. Os materiais isolantes, como os óxidos cerâmicos, são transparentes às micro-ondas e muito difíceis de aquecer a partir da temperatura ambiente. Com a elevação da temperatura, há redução da resistividade eléctrica (aumenta a condutividade) que faz aumentar as propriedades dieléctricas, impulsionando a absorção das micro-ondas. O mesmo efeito poderá ser conseguido pela adição de determinadas impurezas (pequenas quantidades de pós metálicos) que aumentam quer a absorção das micro-ondas quer a reactividade nas reacções no estado sólido [136].

Nos materiais condutores, caso dos metais, as correntes de Eddy (ou aquecimento por indução magnética) são referidas na literatura como as principais responsáveis pelo aquecimento e aumento da condutividade [109, 120, 136, 137]. Devido à interacção com o campo magnético as correntes de Eddy induzidas no interior do metal condutor concentram-se à superfície ocupando uma faixa de espessura muito reduzida [106, 138]. A densidade de correntes induzidas de Eddy decresce exponencialmente com a profundidade de penetração. Este fenómeno está associado à profundidade de penetração (conhecido como “*skin depth*” ou “*skin effect*”) e, no caso de materiais condutores, pode ser calculado a partir da equação (1.19).

1.2.5 Características do aquecimento por micro-ondas

A utilização das micro-ondas é vantajosa no aquecimento de uma ampla gama de materiais, de que se destaca tempos de processamento mais curtos por efeito do aquecimento volumétrico, maior eficiência energética e menores custos de fabrico, apresentando características únicas que não se observam no aquecimento convencional [105, 106, 108, 113, 138]:

- Radiação penetrante;
- Aquecimento rápido;
- Controlo da distribuição do campo electromagnético;
- Aquecimento selectivo de materiais (baseado nas suas propriedades);

1.2.5.1 Penetração da radiação e aumento da taxa de aquecimento

A sinterização é um processo de ligação de partículas quando aquecidas a temperatura elevada, aumentando a sinterabilidade na razão inversa do tamanho das partículas a processar, ou seja, com a diminuição do tamanho de partícula [139]. No aquecimento convencional, a energia térmica é transmitida para os materiais por radiação calorífica, na zona do infravermelho com uma profundidade de penetração muito reduzida (na ordem dos 10^{-4} m) confinada praticamente à superfície [108]. A difusividade térmica do material condiciona a taxa de aquecimento e não é influenciada por um aumento da temperatura à superfície. Por outro lado, a dimensão dos compactados condiciona a absorção de calor (os mais próximos da fonte de calor aquecem de forma desigual das mais afastadas originando distorções) e o controlo da temperatura não é instantâneo, com um tempo de resposta por vezes longo. Em fornos micro-ondas a situação é distinta. Os efeitos da penetração da radiação e da taxa de aquecimento na sinterização de materiais estão resumidos na Tabela 1.13.

O perfil invertido do gradiente de temperatura no aquecimento é favorável em determinadas situações [105, 106, 108, 113, 138]:

- Controlo das reacções de síntese, de dentro para fora;
- Infiltração de vapor assistida por micro-ondas para controlo da deposição de material no interior dos poros;
- Remoção de ligantes, humidades e gases do interior de materiais porosos, sem os fracturar;
- Fabrico de próteses biocompatíveis com um núcleo densificado e uma periferia porosa [106, 140].

A distribuição dos campos eléctrico e magnético da radiação, no interior da cavidade ressonante podem ser controlados. Em cavidades multimodais não existe possibilidade de individualização das componentes eléctrica, E , e magnética, H , da radiação. No caso de cavidades ressonantes monomodais é possível isolar os campos eléctrico e magnético permitindo estudar os efeitos separados dos campos E e H em diferentes classes de materiais. Esta possibilidade permite colocar o material na região do campo E ou H , possibilitando o aquecimento selectivo e sem que este aqueça na sua totalidade. Dada a maior complexidade no fabrico de fornos de cavidade monomodal, estes apresentam um custo superior comparativamente com os multimodais, o que contribui para uma maior disseminação dos multimodais.

Tabela 1.13 – Efeitos da radiação MO e na sinterização de materiais

Influência da radiação	Efeitos
<ul style="list-style-type: none"> • Taxa de aquecimento 	<ul style="list-style-type: none"> • Não é limitada pela difusividade térmica • Não depende da temperatura na superfície • Normalmente de valor elevado • Redução da difusão superficial possibilitando o controlo do tamanho de grão, incluindo os materiais nanocristalinos • Melhores propriedades após sinterização • Minimização de situações de formação de fissuras
<ul style="list-style-type: none"> • Tipo de aquecimento 	<ul style="list-style-type: none"> • Volumétrico, sem sobreaquecimento das superfícies • Uniforme • Ausência de gradientes térmicos, redução de tensões residuais geradas durante o aquecimento
<ul style="list-style-type: none"> • Ciclos 	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo de aquecimento mais reduzido
<ul style="list-style-type: none"> • Compactados 	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilita de aquecimento de vários compactados em simultâneo, no mesmo forno • Materiais metálicos (reflectores das micro-ondas) sob a forma de pós podem aquecer rapidamente se apresentarem dimensões inferiores ao valor da profundidade de penetração
<ul style="list-style-type: none"> • Disposição dos compactados/geometria/dimensões 	<ul style="list-style-type: none"> • A disposição dos compactados não condiciona a absorção de calor • Ausência de distorções por aquecimento desigual
<ul style="list-style-type: none"> • Profundidade de penetração 	<ul style="list-style-type: none"> • Propriedades dieléctricas e magnéticas • Potência do magnetrão • Frequência das micro-ondas • Temperatura • Condutividade • Dimensão de partícula • Densidade do material
<ul style="list-style-type: none"> • Controlo da temperatura 	<ul style="list-style-type: none"> • Instantâneo, com precisão regulando a potência fornecida • Aquecimento instantâneo enquanto estiver sob a acção das micro-ondas cessando o aquecimento imediatamente quando o fornecimento de energia é desligado • Rapidez e eficiência no controlo
<ul style="list-style-type: none"> • Eficiência energética 	<ul style="list-style-type: none"> • Cavidade ressonante revestida por materiais reflectores da radiação, minimizando o consumo de energia • Aquecimento da estrutura do forno é diminuto face ao que se passa no convencional • A energia transmitida é inteiramente depositada no material
<ul style="list-style-type: none"> • Campos eléctrico e magnético 	<ul style="list-style-type: none"> • Controlo da distribuição dos campos E e H
<ul style="list-style-type: none"> • Efeitos indesejáveis 	<ul style="list-style-type: none"> • “Hot spots” • “Thermal runaway” • Descargas eléctricas (em materiais metálicos densos)

1.2.5.2 Limitação e aquecimento selectivo de materiais

A limitação de absorção da radiação pode ser utilizada para aquecimento selectivo de materiais que apresentem distintos comportamentos de absorção da radiação [106, 138], permitindo que em determinados

processos a temperatura não se eleve acima de um dado valor, limitando o aquecimento. Esta situação poderá ser vantajosa e vem comprovar a importância do conhecimento das propriedades de todos os materiais, para uma utilização criteriosa.

Assim, os materiais utilizados na construção de fornos micro-ondas são normalmente pouco absorvedores de micro-ondas à frequência de funcionamento do forno, prevenindo possíveis elevações de temperatura que levassem a sobreaquecimentos descontrolados.

As propriedades electromagnéticas do material são responsáveis pela interacção do material com as micro-ondas e, conseqüentemente, pelo seu aquecimento. Esta característica possibilita a realização de um aquecimento selectivo através da combinação de materiais absorvedores e transparentes às micro-ondas. Alguns materiais são pouco absorvedores de micro-ondas. Este problema pode ser contornado recorrendo a materiais que sejam bons absorvedores da radiação à temperatura ambiente e que possam ser utilizados para promover o aquecimento destes materiais. A utilização de materiais como o SiC ou grafite, designados por susceptores, é frequente por interagirem muito bem com as micro-ondas a partir da temperatura ambiente, aquecendo rapidamente [106, 111, 141].

A selecção do susceptor deve ser criteriosa, por ser o responsável pelo aquecimento do material desde a temperatura ambiente até à temperatura crítica T_c . Mishra *et al.* [134] reportaram que para valores da temperatura acima de T_c o aquecimento ocorre principalmente devido à interacção das micro-ondas com a superfície dos pós. Este comportamento foi confirmado durante a sinterização de uma mistura de pós de cobre e aço num forno micro-ondas sem e com susceptores em SiC. Além de auxiliar o aquecimento na fase inicial do ciclo de sinterização, outra função do susceptor é a de evitar a perda de calor do pó compactado para o meio ambiente, por efeito de radiação [142, 143].

Cherradi, A., *et al.* [144] bem como investigadores da *Penn State University* [145, 146] concluíram que a componente magnética da radiação contribui para a interacção micro-ondas-material. Reportaram que os pós metálicos absorvem bem a radiação e aquecem rapidamente no campo magnético mas não no campo eléctrico, contrariamente ao que se pensava, que os metais não podiam ser aquecidos pelas micro-ondas.

No que concerne à eficiência da radiação na densificação, a utilização de micro-ondas na sinterização de metais despertou a necessidade de aprofundar o conhecimento da componente magnética da radiação e a sua interacção sobre os materiais. A teoria sobre o aquecimento por micro-ondas assentava essencialmente na interacção do campo eléctrico das micro-ondas com o material enquanto a componente magnética não era normalmente considerada. Com os pós metálicos concluiu-se que na sinterização por micro-ondas a componente magnética da radiação é a responsável pelo aquecimento.

O aquecimento de materiais por micro-ondas não pode ser entendido como um substituto dos sistemas convencionais. As propriedades de cada material influenciam a absorção da radiação e podem registar alterações distintas durante o aquecimento. A selectividade e maior taxa de aquecimento poderão ser explicadas como consequência do efeito da radiação e não por acção de um efeito unicamente térmico.

Esta situação é notória na sinterização de pós metálicos de aço inoxidável AISI/SAE 316L como se pode observar nos perfis da curva de aquecimento (Figura 3.7). Por serem transparentes às micro-ondas à temperatura ambiente, recorre-se a um sistema híbrido para o seu aquecimento, micro-ondas e susceptores,

que actuam em simultâneo. O aquecimento é lento inicialmente, progredindo a partir de T_c a uma taxa elevada e reduzindo o seu valor na parte final do aquecimento. A absorção das micro-ondas decai principalmente devido ao crescimento do tamanho de partícula, promovido pelos mecanismos de difusão. Quando o tamanho de partícula é superior ao valor da profundidade de penetração, a absorção das micro-ondas tende a diminuir e a temperatura tende a estabilizar.

A possibilidade de aquecimento selectivo viabiliza o desenvolvimento de novos materiais, com novas microestruturas [108, 147].

1.2.5.3 Efeitos micro-ondas (*non-thermal effects*)

A utilização das micro-ondas para aquecimento de materiais evidenciou resultados controversos que não podiam ser interpretados com base na teoria electromagnética. No caso de processos envolvendo reacções que normalmente levariam horas ou dias a realizar em aquecimento convencional, constatou-se que poderiam ser concluídos com uma redução significativa de tempo quando utilizadas as micro-ondas. A dificuldade na sua interpretação levou a que muitos investigadores [105, 106, 108, 113, 138, 147-152] os designassem por “efeitos micro-ondas” (*microwave effects*) ou “efeitos micro-ondas não térmicos” (*non-thermal microwave effects*). Estes não são observáveis nos processos de aquecimento convencional. Englobam tudo o que seja distinto do processamento térmico convencional e que não possa ser previsto ou explicado facilmente através da diferença entre os perfis de temperaturas de processos convencionais e de micro-ondas [105, 150].

Tinga, W., *et al.* [151] definiram os efeitos micro-ondas como “*Uma resposta do sistema que não segue o conhecimento da química ou as regras da física*”.

Embora esta particularidade das micro-ondas tenha sido aceite pela comunidade científica, surgiram opiniões controversas quanto à sua explicação sobre a redução de tempos de processamento, temperaturas mais baixas para sinterização e o aumento da cinética de sinterização.

Jacob, J., *et al.* [148] reportaram com detalhe trabalhos realizados sobre os efeitos observados em reacções químicas durante o processamento por micro-ondas, classificando estes efeitos benéficos na melhoria de rendimento devido a:

- Efeitos de aquecimento localizado/zonas sobreaquecidas;
- Agitação atómica;
- Efeitos não térmicos;
- Selectividade dos materiais;
- Melhoria das propriedades mecânicas;

Foram propostos dois modelos, baseados em pressupostos distintos, para explicação do mecanismo das micro-ondas [148]. Um dos modelos assume a redução significativa do tempo de processamento, mas sem que se verifique alteração da cinética ou mecanismo da reacção. A temperatura do sistema é mais elevada por efeito da radiação de micro-ondas, acelerando significativamente a cinética da reacção e este aumento deve-se ao efeito resultante do aquecimento.

O outro modelo pressupõe que, para além do aquecimento dieléctrico mencionado, existe ainda a presença de um efeito de ativação específico devido à radiação de micro-ondas, um “efeito não térmico”.

Jacob *et al.* [148] referem ainda diversos trabalhos realizados, que conduziram a interpretações de resultados e conclusões opostas. Alguns investigadores observaram uma melhoria significativa na taxa de progressão de reacções químicas quando processadas num forno micro-ondas (num dos casos, 10 a 1200 vezes) face ao obtido nos sistemas convencionais. No entanto, outros investigadores observaram que nas mesmas reacções químicas realizadas simultaneamente em micro-ondas e em sistemas convencionais, comparando os resultados concluíram não ter existido qualquer melhoria por efeito das micro-ondas. Posteriormente, concluiu-se que a melhoria da cinética das reacções atribuída ao efeito das micro-ondas, deveu-se a uma inadequada medição das temperaturas e portanto que a melhoria na cinética da reacção devia-se à acção térmica.

A medição da temperatura de um compactado em fornos micro-ondas é uma questão complexa, sendo várias as técnicas utilizadas para o efeito. Constata-se a não existência de consenso entre os investigadores que apontam vantagens e desvantagens nas diferentes opções de medição da temperatura pelo facto de cada material interagir de forma distinta com a radiação electromagnética. O rigor no controlo e a medição da temperatura durante o processamento por micro-ondas utilizando termopares levou os investigadores a estudar se os efeitos da interferência electromagnética da radiação poderiam induzir erros significativos na leitura da temperatura. As opiniões dividem-se quanto à fiabilidade da medição de temperatura em fornos micro-ondas com recurso a termopares. Alguns investigadores são de opinião que a utilização de termopares não é fiável devido às interferências do termopar no interior do forno com a distribuição do campo electromagnético, distorcendo-o e originando erros na medição da temperatura e defendem o uso de pirómetros [1, 134, 153-155]. Outros investigadores validam a utilização de termopares blindados, sem especificar o material usado [119, 156, 157] e revestidos com um material reflector da radiação, utilizando uma folha de platina [158-160].

Com ambiente micro-ondas, Pert, E., *et al.* [154] defendem que os termopares, bastante utilizados na medição de temperatura em sistemas de aquecimento convencional, podem induzir erros consideráveis de leitura. A sua presença na cavidade do forno pode levar a distorções localizadas do campo eléctrico, afectando a absorção de energia. Pode ocorrer o aquecimento descontrolado do material (aumento súbito e descontrolado da temperatura “*thermal runaway*”, aquecimento localizado “*hot spot*”) levando a erros de leitura na medição. A opção passa pelo uso de pirómetros com uma gama de medição compreendida entre os 25°C e os 2500°C. Pert *et al.* referem ainda que o equipamento para medição da temperatura não deve ser influenciado por alterações ocorridas no material durante o aquecimento e que influenciam as perdas dieléctricas, directamente relacionadas com a absorção da radiação. Contudo, a emissividade do material varia durante o processamento induzindo imprecisões na medição da temperatura por sensibilidade à emissividade. Comparando diferentes técnicas para medição de temperatura (pirómetros de radiação monocromática, pirómetros de duas cores, termómetros de fibra óptica e termopares), todas apresentam vantagens e limitações na sua utilização, para além de que a temperatura medida reporta-se à superfície do material e não no centro do compactado, reforçando a pertinência em torno do rigor na medição e controlo da temperatura.

A absorção da energia electromagnética pela platina foi estudada para diferentes valores da frequência da radiação, sendo os valores obtidos experimentalmente coerentes com os valores teóricos [158]. A platina exibiu um comportamento reflector para valores crescentes da radiação incidente, suportado pela modesta absorção (cerca de 1%) da energia incidente. Este facto viabiliza a sua utilização no revestimento de termopares a utilizar

em ambiente micro-ondas à frequência de 2,45 GHz, sem que o campo electromagnético influencie os valores de temperatura medidos pelo termopar.

Siligardi, C., *et al.* [160] utilizaram um termopar tipo S (Pt–Pt10Rh) ligado à parede metálica da cavidade do forno, para evitar interferências da radiação que pudessem induzir leituras errôneas da temperatura. Sendo inviável o contacto físico do termopar com o compactado a processar e para medir a temperatura do material e não a do ar na vizinhança do compactado, usaram um fragmento de alumina (ou do material do compactado) na extremidade do termopar e agregado ao revestimento. Dada a proximidade entre o termopar e o compactado, a temperatura medida pôde ser assumida como muito próxima do compactado.

Ramesh, P, *et al.* [159] reconhecem que a utilização de termopares para medição de temperatura em forno micro-ondas é impossível devido aos erros resultantes da interação do campo electromagnético com o termopar, que originam distorções nos valores de temperatura medidos. Este problema foi ultrapassado revestindo o termopar com uma folha de platina. A medição da temperatura apresentou-se estável durante o processamento embora admitam que, apesar de as temperaturas medidas serem fiáveis, possam existir algumas leituras que não traduzam a conversão de energia associada à absorção das micro-ondas. A relação entre a temperatura medida e a temperatura efectiva durante o processo de sinterização pode não ser linear.

Bykov, Y., *et al.* [108] defendem que a temperatura medida pelo termopar corresponde à temperatura na sua extremidade, a qual poderá ser próxima da temperatura a que se encontra a região do material junto ao termopar mas que poderá ser distinta em outras zonas do material, por motivos de perdas de calor via termopar, absorção de calor pelo termopar, entre outras. Os pirómetros medem a temperatura na superfície do material, mas que difere da que se encontra na zona mais interior do corpo devido ao aquecimento volumétrico. Os métodos de tomografia de ondas milimétricas, que podem fornecer informação sobre a temperatura no interior do material são dificilmente aplicáveis a condições de processamento de alta temperatura. Independentemente do método utilizado, a medição rigorosa da temperatura em todos os locais do material durante a sua sinterização, não é possível de alcançar [108].

A fiabilidade na medição e controlo da temperatura levou ao desenvolvimento de outros estudos onde, utilizando termopares e pirómetros [106, 161], se obtiveram diferenças mínimas nos valores de temperatura medidos com os diferentes dispositivos de medição. As variações observadas foram da ordem de $\pm 20^{\circ}\text{C}$. As temperaturas medidas nos sinterizados de alumina e zircónia num forno micro-ondas, utilizando termopares protegidos coincidem de um modo geral com as medições obtidas através de sondas em fibra óptica e do pirómetro, podendo os termopares ser usados para medição de temperaturas na cavidade de fornos micro-ondas [106, 161].

Takayama, S., *et al.* [156, 157] utilizaram termopares tipo S, blindados, na sinterização de compactados de pós de cobre, em atmosfera de azoto, utilizando um girotrão, operando a 30 GHz com uma potência de 15 kW, para medição das contrações observadas nos compactados e dos gradientes de temperatura devidos ao aquecimento. Um dos termopares foi instalado para medir a temperatura na superfície e o outro junto ao compactado para medição da temperatura devida ao aquecimento volumétrico, permitindo assim medir a evolução da temperatura e os gradientes de térmicos que ocorram durante o aquecimento.

Num trabalho de investigação publicado [162] são abordadas diferentes técnicas de medição da temperatura. É referido que a colocação de um termopar no interior da cavidade provoca interferência no campo electromagnético com ocorrência de descargas eléctricas na extremidade do termopar que podem ser evitadas recorrendo a uma bainha cerâmica ou uma folha metálica, sem contudo especificar qual. Analisam também a medição da temperatura recorrendo a outras técnicas, como sendo termómetros de infra-vermelhos, pirómetros ou câmaras de infra-vermelhos, sem necessidade de introduzir qualquer equipamento no interior da cavidade do forno micro-ondas sem que haja perturbação do campo electromagnético. Neste trabalho a solução tomada para a medição da temperatura recaiu na utilização de uma câmara de infra-vermelhos, por permitir um seguimento mais eficaz da evolução da temperatura à superfície do compactado, e sobretudo por permitir observar possíveis fissurações, formação de descargas eléctricas e de plasmas, possibilitando uma monitorização e interpretação das alterações ocorridas durante o aquecimento.

Na sinterização de compactados de magnésio num sistema híbrido em forno micro-ondas usando susceptores em SiC, Wong, W. e Gupta, M. [163] utilizaram para medição de temperatura dois termopares blindados. Os termopares foram colocados nos compactados, um na superfície a 3 mm de profundidade e outro no interior a 20 mm de profundidade. Observaram que a diferença de temperatura entre o centro e a superfície é mínimo.

1.2.5.4 Tipos de aquecimento por micro-ondas

A classificação do aquecimento por micro-ondas pode ser feita em dois tipos: exclusivamente por micro-ondas ou via sistemas híbridos.

No caso do aquecimento exclusivamente por micro-ondas, os materiais são colocados directamente no interior da cavidade e expostos à radiação, que aquecem devido à absorção da energia. Este tipo de aquecimento é aplicado habitualmente aos materiais que interagem bem com as micro-ondas. No entanto, existem outros materiais em que esta situação não se observa, sobretudo à temperatura ambiente e na gama de frequências entre os 915 MHz e os 2,45 GHz.

Como já referido, em sinterização convencional, o aquecimento do compactado ocorre da superfície para o interior, a microestrutura final é mais compacta à superfície e menos densa na zona interior. Na sinterização por micro-ondas o aquecimento do compactado dá-se do interior para a superfície e a microestrutura final é mais compacta na zona interior e menos densa à superfície. Situação mais conveniente do que a resultante de um aquecimento convencional, pois é mais fácil de eliminar.

No entanto, a adopção por sistemas híbridos para aquecimento resulta de uma combinação simultânea entre energia térmica, por via convencional, e energia das micro-ondas, eliminando as desvantagens de cada um destes processos [114]. Utiliza-se normalmente no aquecimento de materiais que, à temperatura ambiente, são transparentes às micro-ondas e por isso não interagem com estas até uma determinada temperatura crítica, a partir da qual tem início a absorção da radiação, que promove o aquecimento. A energia térmica convencional pode ser gerada a partir de um forno eléctrico, ou através de absorvedores de micro-ondas (susceptores) que, aquecendo rapidamente, fornecem a energia radiante para o aquecimento dos materiais. Assim, as micro-ondas promovem o aquecimento do interior para o exterior do compactado, enquanto o susceptor promove o aquecimento do exterior para o interior [114]. Um outro efeito benéfico é a limitação de

segregação de impurezas ao longo dos limites de grão devida a uma maior rapidez na sinterização por aquecimentos híbrido.

Estudos realizados apontam para que os aquecimentos híbridos proporcionam uma maior uniformidade no aquecimento reduzindo o gradiente térmico nos materiais que estão a ser aquecidos, e prevenindo também sobreaquecimentos [105, 108, 113, 114, 138, 164, 165].

Wong, W., *et al.* [164, 165] realizaram medições de dureza ao longo das secções transversais em componentes de alumínio e de magnésio após sinterização, para avaliação da uniformidade da distribuição da temperatura, usando sistemas híbridos. Os resultados revelaram que as macrodurezas medidas eram uniformes, indiciando a viabilidade da utilização de sistemas híbridos em conjunto com as micro-ondas em sinterização, garantindo-se uma uniformidade de temperatura no interior do compactado. No caso de componentes sinterizados convencionalmente, observou-se um desvio moderado das macrodurezas ao longo da secção transversal, comparativamente como os resultados de sinterização com sistemas híbridos e micro-ondas em simultâneo.

A utilização de materiais termicamente isolantes como é o caso da alumina, transparente à radiação de micro-ondas, mas opaca à radiação térmica favorece a minimização das perdas de calor por condução, convecção e radiação a partir da superfície do material. Placas radiantes (susceptores) para micro-ondas, em SiC, podem ser estrategicamente colocadas no interior da cavidade em torno do material, proporcionando energia térmica radiante para aquecimento do material como se de um sistema convencional se tratasse.

1.2.6 Aquecimento de metais por micro-ondas

Como foi referido, a interacção das micro-ondas com os materiais é influenciada pela resistividade, ρ , pela permitividade (ou constante dielétrica), ϵ' , e pela permeabilidade magnética, μ' , do material. Nos metais, sendo condutores eléctricos e interagindo apenas com a componente magnética, as propriedades principais responsáveis pelo aquecimento são a resistividade, ρ , e a permeabilidade magnética, μ' , uma vez que a sua permitividade ϵ' é, comparativamente, reduzida. O motivo que leva a que os metais aqueçam numa forma eficiente quando estão na forma de pós, tem a ver com a profundidade de penetração da radiação, limitada a poucos micrómetros que se forem da dimensão dos pós é condição necessária para promover um aquecimento efectivo. Os valores da profundidade de penetração variam em função da resistividade de cada metal, e da frequência da radiação MO (Tabela 1.14) [106].

Tabela 1.14 – Efeito da resistividade à temperatura ambiente na profundidade de penetração em vários metais à frequência de 2,45 GHz

Metal	Resistividade à temperatura ambiente [$\times 10^{-8}\Omega m$]	Profundidade de penetração [μm]
V	20,10	4,6
Sn	11,50	3,5
Fe	9,87	3,2
Ni	7,12	2,7
Mo	5,47	2,4
Mg	4,48	2,2
Cu	1,71	1,3

Em componentes metálicos maciços, o aquecimento limita-se à região superficial e que é resultado do reduzido valor da penetração das micro-ondas no material.

Walkiewicz, J., *et al.* [120] demonstraram ser possível o aquecimento a uma taxa elevada de metais sob a forma de pós, utilizando um forno micro-ondas comercial. Nesse estudo foram seleccionados alguns elementos metálicos e óxidos, sob a forma de pós de diferentes granulometrias, avaliada a evolução da temperatura durante o aquecimento e calculadas as taxas de aquecimento. A Tabela 1.15 apresenta um extracto das taxas de aquecimento para alguns dos elementos metálicos estudados [106].

Tabela 1.15 – Taxa de aquecimento por micro-ondas de alguns elementos metálicos

Elemento	Temperatura [°C]	Tempo [min]	Taxa de Aquecimento [°C/min]
V	557	1	557,0
Ni	384	1	384,0
Mo	660	4	165,0
Fe	768	7	109,7
Sn	297	6	49,5
Cu	228	7	32,6
Mg	120	7	17,1

Apesar das diferenças de comportamento ao aquecimento dos metais estudados, os resultados comprovam a capacidade de interacção das micro-ondas com os metais na forma de pós, o que viabiliza a possibilidade de poderem ser processados por esta via. Relacionando os valores indicados na Tabela 1.14 com os da Tabela 1.15, constata-se não existir uma relação directa entre os valores da profundidade de penetração e a taxa de aquecimento, para cada metal estudado. Esta situação poderá resultar da não uniformidade granulométrica dos pós utilizados, o que influencia o comportamento do metal durante o aquecimento. Poderá também resultar da alteração das propriedades dos metais, entre as quais é de destacar a resistividade, a condutividade e as propriedades magnéticas, que se alteram com o aumento da temperatura, conforme o já referido no ponto 1.2.4, e até da presença de defeitos cristalinos ou outros, como ocorre em metais maciços [106, 166]. No entanto, no caso de pós metálicos dada a reduzida dimensão das partículas a processar, poderão existir algumas discrepâncias face ao que se passa nos materiais maciços.

Gupta, M., *et al.* [106] citam estudos desenvolvidos por Huey, H., *et al.* [167] 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, ρ , cresce com a temperatura à medida que se atinge a temperatura de fusão, aumentando a profundidade de penetração e a capacidade de absorção das micro-ondas; à medida que a temperatura aumenta, reduz-se a mobilidade dos electrões aumentando o valor da resistividade [114].

Outros factores importantes que influenciam o aquecimento volumétrico dos materiais metálicos são, como atrás foi referido, a morfologia e a dimensão das partículas a sinterizar. Takayama, S., *et al.* [157] sinterizaram em micro-ondas com atmosfera de N₂, compactados de pós de cobre. Nos compactados com maiores

densidades em verde e a temperaturas abaixo dos 400°C, a temperatura medida no interior era superior à da superfície. Este facto foi justificado por uma melhor penetração das micro-ondas na fase inicial da sinterização, devido a uma reduzida ligação física entre as partículas e também à camada de óxido que reveste a superfície das partículas. Nestas circunstâncias, a absorção das micro-ondas aumenta devido à concentração do campo electromagnético na superfície das partículas. Nas mesmas condições de sinterização, nos compactados com maiores densidades em verde a temperatura medida à superfície foi superior à do centro. Neste caso a penetração das micro-ondas é reduzida devido ao efeito da maior densidade em verde, que concentra as micro-ondas na camada superficial dos compactados, aumentando aí a temperatura. Neste trabalho é demonstrada a dependência da profundidade de penetração da radiação MO da densidade em verde dos compactados.

Nos materiais que exibiram contrações após o ciclo de sinterização, foi avaliada a influência dos gradientes térmicos na cinética da sinterização, concluindo-se que com a progressão do aquecimento os óxidos superficiais nas partículas são reduzidos dando lugar à ligação entre partículas. O aumento da dimensão de partícula reduz a absorção das micro-ondas, limitando o aquecimento volumétrico. Estes resultados experimentais mostraram a dependência entre a profundidade de penetração e a densidade em verde dos compactados a sinterizar.

1.2.6.1 Efeito diferenciado dos campos eléctrico E e magnético H no aquecimento

A interacção das componentes eléctrica e magnética da radiação electromagnética com os materiais resulta em perdas eléctricas e magnéticas que conduzem ao seu aquecimento. Numa fase inicial, a maioria dos estudos abordava apenas os materiais que interagem com a componente do campo eléctrico E da radiação, relacionando o mecanismo de absorção de energia com o factor de perdas dieléctricas, ignorando a componente do campo magnético H no aquecimento dos materiais. Existia a convicção de que alguns materiais, caso dos metais, não poderiam ser aquecidos volumetricamente por efeito da radiação de micro-ondas, como já referido anteriormente, por serem reflectores da radiação incidente.

Mais tarde, outros estudos demonstraram que os materiais condutores e semi-condutores absorviam a radiação electromagnética por efeito do campo magnético H e aqueciam [144]. O efeito separado dos campos eléctrico E e magnético H da radiação de micro-ondas no aquecimento volumétrico de materiais foi estudado utilizando fornos micro-ondas de cavidade monomodal. [145]. Compactados de pós metálicos foram colocados em zonas específicas no interior da cavidade do forno micro-ondas, onde os efeitos dos campos eléctrico e magnético se faziam sentir com maior intensidade e aquecidas separadamente no campo H (onde o efeito do campo eléctrico é praticamente nulo) e no campo E , (onde o efeito do campo magnético é praticamente nulo). Os resultados mostraram comportamentos distintos quando aquecidos nos campos E e H da radiação de micro-ondas, concluindo que a estrutura dos materiais é determinante na interacção micro-ondas/material. Concluíram também que o mecanismo de perdas magnéticas é o principal responsável pela absorção da radiação de micro-ondas na maioria dos metais e alguns óxidos e não o factor de perdas dieléctrico [145].

Em oposição aos metais, os materiais dieléctricos aquecem sob a acção do campo eléctrico E devido às perdas eléctricas mas o aumento da temperatura é quase nulo quando colocados sob influência do campo magnético H .

Luo, J., *et al.* [137] estudaram a taxa de aquecimento de compactados de pós de ferro e ferro-níquel em função da condutividade dos materiais e da frequência da radiação. Concluíram que o aquecimento por indução magnética resulta da absorção da radiação. Reportaram também um aumento da eficiência do aquecimento para valores mais elevados da frequência da radiação.

Rybakov, K., *et al.* [119] também analisaram o aquecimento de vários pós metálicos condutores em forno micro-ondas de cavidade monomodal, à frequência de 24 GHz, em função da sua condutividade, dimensão dos compactados e exposição à radiação. Concluíram que o aquecimento magnético é mais significativo em compactados de pós com dimensões ligeiramente inferiores ao valor da profundidade de penetração da radiação. O aquecimento por acção do campo eléctrico predomina em materiais de reduzidas ou moderadas perdas dieléctricas e em compactados de dimensões inferiores ao valor da profundidade de penetração. Fenómenos de aumento súbito e descontrolado da temperatura (*thermal runaway*) e aquecimento localizado (*hot spot*) são mais prováveis no aquecimento por acção do campo magnético H .

O efeito separado das componentes eléctrica E e magnética H da radiação no aquecimento foi objecto de outro estudo, onde se analisou a evolução das microestruturas de compactados de pós de cobre compactados por efeito da radiação de micro-ondas à frequência de 2,45 GHz. [168]. Utilizando um forno de cavidade monomodal, os compactados foram aquecidos separadamente nos campos E e H e comparadas as taxas de aquecimento e o efeito da dimensão da partícula no aquecimento. Os resultados no campo E eram totalmente distintos dos do campo H , sendo o aquecimento mais rápido no campo H , com picos de aquecimento em ambos os campos, mas mais pronunciados no campo H . Este efeito foi atribuído a uma significativa alteração dos valores da permitividade, condutividade e permeabilidade dos materiais, influenciado também pela densidade em verde e pela evolução da microestrutura. Para aferição destes resultados, recorreram a um forno convencional onde realizaram, com compactados semelhantes, os mesmos ciclos de sinterização utilizados em micro-ondas. Concluíram que as alterações nas propriedades se deveram ao efeito da radiação. Em compactados com a mesma densidade em verde, mas de diferentes dimensões de partícula, a taxa de aquecimento no campo H é fortemente condicionada pela dimensão de partícula.

1.2.6.2 Sinterização de ligas ferrosas por micro-ondas

As técnicas pulverometalúrgicas são das mais utilizadas no processamento de componentes onde se pretende uma elevado desempenho nas mais variadas aplicações. Os compactados de pós metálicos em verde, como é o caso das ligas ferrosas, quando constituídos por partículas de dimensões similares às da profundidade de penetração das micro-ondas, podem interagir com a radiação electromagnética e aquecer em volume. A utilização desta técnica na sinterização evidenciou reconhecidos benefícios [109, 112, 114].

Maior taxa de aquecimento, ciclos de sinterização mais curtos, eficiência energética, menores temperaturas de processamento, maior densificação, microestrutura mais fina com poros arredondados e distribuídos

homogeneamente, menor porosidade, melhores propriedades mecânicas (dureza, tensão de rotura), são algumas das vantagens face aos resultados em sinterização convencional [111, 112].

Os aços, ligas mais utilizadas em aplicações de engenharia a nível mundial, motivaram o aprofundamento dos estudos sobre a sua sinterização por micro-ondas. Os resultados revelaram aspectos significativos como o contributo dos efeitos não térmicos associados às micro-ondas, na difusão no estado sólido. Compactados com dimensões e geometrias complexas podiam ser sinterizados por este processo.

A perspectiva de utilizar esta tecnologia a uma escala industrial, com potencial a nível da redução de custos e da eficiência energética e ambiental, entre outros, acelerou a investigação científica sobre a aplicação das micro-ondas como alternativa aos processos convencionais.

Num desses estudos pretendeu-se clarificar o efeito das micro-ondas sobre a geometria e a variação dimensional dos compactados após sinterização, por diferença das densidades medidas em verde e após sinterização [169]. Compactados de pós de ferro, cobalto, níquel, cobre e aço inoxidável foram sinterizados separadamente em forno micro-ondas de cavidade monomodal com susceptores, e em forno eléctrico convencional. Uma parte das sinterizações foi realizada em atmosfera de hidrogénio puro e a outra numa atmosfera de azoto. O patamar de sinterização foi de 60 minutos, com temperaturas compreendidas entre os 600 e os 1400°C, dependendo do material dos pós.

Os resultados mostraram densificações em micro-ondas superiores às obtidas em forno eléctrico convencional a baixa temperatura, com os compactados de menor dimensão média da partícula a exibirem maiores densificações. Nos compactados de ferro, a contracção aumentou até à temperatura A_3 (Ac_3 , temperatura de transformação CCC - CFC a 910°C) mas de modo distinto. A temperatura A_3 , onde se observou a contracção máxima em forno convencional, foi reduzida para 875°C e a transformação da estrutura CFC para CCC aos 1390°C (Ac_4) foi minorada em 100°C, possivelmente pela taxa de aquecimento resultante do uso da radiação de micro-ondas. Contudo, na fase CFC observou-se uma contracção menor em micro-ondas do que em forno convencional. Da análise dos resultados concluíram que em micro-ondas a energia de activação necessária à difusão não altera o mecanismo de sinterização [169].

Os resultados de um estudo comparativo entre sinterização convencional e em micro-ondas na densificação, na microestrutura e nas propriedades nos aços inoxidáveis ferríticos (434L) e austenítico (316L), foram superiores em densificação na sinterização em micro-ondas, e atingiram-se melhores propriedades no aço inoxidável 434L. Os autores atribuíram a uma maior difusividade no aço 434L por a sua estrutura CCC ser menos compacta, favorecendo a difusão [1].

Num outro trabalho, analisou-se o comportamento à corrosão dos aços inoxidáveis sinterizados por micro-ondas comparado com o resultante de uma sinterização convencional [170]. Pós de aço inoxidável 316L PM e 316L com adição de YAG foram compactados previamente e sinterizados às temperaturas de 1200 e 1400°C. Para cada temperatura, os resultados mostraram maiores densificações e um comportamento à corrosão superior nos sinterizados em micro-ondas. A adição de YAG contribuiu para a densificação e o comportamento à corrosão em micro-ondas, no entanto agravou-o em sinterização convencional, evidenciando o efeito benéfico da sinterização em micro-ondas, com maior densificação, porosidade mais fechada, arredondada e de menor dimensão [155, 170].

Velt, G. *et al.* [112] reportaram que o efeito não térmico das micro-ondas actua separadamente do efeito térmico da radiação, com benefício no mecanismo de difusão no transporte de massa, ao longo das zonas de contacto entre as partículas. A difusão dá-se a partir das regiões com maior concentração de energia, a superfície das partículas, para as de menor energia, as áreas de contacto, promovendo a sinterização. Contudo, como as dimensões destas partículas são muito reduzidas, a sua reactividade é de tal forma elevada que a sinterização ocorre a uma taxa elevada em torno das zonas de contacto levando a menores temperaturas de sinterização, dando a percepção de que a sinterização em micro-ondas ocorre a temperaturas baixas. Este resultado foi atribuído na totalidade ao efeito da radiação de micro-ondas reportando também que duas partículas para sinterizarem em micro-ondas não têm necessariamente de ter contacto entre si. Apenas bastará que estejam muito próximas uma da outra. Assim e de acordo com o efeito da radiação de micro-ondas, durante a sinterização de compactados torna possível ultrapassar eventuais laminações que possam existir nos compactados, realizando o preenchimento das fissuras. A elevada concentração de energia na superfície da fractura favorece o transporte de massa nesta zona, contrariamente ao que sucede em sinterização convencional onde as fracturas que possam ocorrer têm maior tendência a aumentar de dimensão) [112].

Observou-se também na superfície uma distribuição de porosidade não uniforme originada pelo perfil invertido de temperaturas [171-174] e que a utilização de susceptores (aquecimento híbrido) ao acelerar consequentemente a taxa de aquecimento com um perfil de temperatura mais homogéneo, induz microestruturas mais uniformes e, consequentemente, melhores propriedades mecânicas [109, 111, 112]. Utilizando susceptores de diferentes materiais, Anklekar, R., *et al.* [142] confirmaram, após ensaios, terem melhores propriedades mecânicas nos sinterizados em forno micro-ondas do que após o processamento convencional. Tal facto foi atribuído à evolução da porosidade de menor dimensão, arredondada e distribuída uniformemente, face às maiores dimensões, irregularidade e não uniformidade na distribuição da porosidade e menor densificação obtida em sinterização convencional.

Nas microestruturas de sinterizados metálicos por micro-ondas, a zona interior é mais densa e menos porosa e as zonas dos bordos menos densas e mais porosas devido ao aquecimento volumétrico. Em sistemas híbridos (micro-ondas e susceptores) as micro-ondas promovem o aquecimento volumétrico e os susceptores o aquecimento radiante da superfície para o interior. Os gradientes térmicos no componente são menores e, consequentemente, as microestruturas são mais uniformes.

Os autores destes estudos atribuem a melhoria de propriedades mecânicas em sinterização por micro-ondas a uma melhor densificação, a um grão mais fino e a uma porosidade de menor dimensão, mais arredondada e melhor distribuída, contrariamente ao conseguido em sinterização por processos convencionais [109].

Na sinterização por micro-ondas o transporte de massa por efeito do mecanismo de difusão pode originar alteração da composição química em zonas localizadas. Na sinterização de aços inoxidáveis, pode ocorrer depleção de crómio, inibidor de corrosão, diminuindo a sua resistência. Dependente também da atmosfera de sinterização, podem-se formar precipitados na microestrutura destes aços por efeito da radiação em fornos de cavidade monomodal e multimodal [75, 175-178].

Os resultados mostraram a existência de zonas com elevada concentração de crómio e associadas a zonas com depleção de crómio, com tendência do crómio para migrar em direcção às zonas de ligação das partículas

(neck). Alguns estudos sobre sinterização de aços inoxidáveis referem que em forno convencional em vácuo as propriedades de resistência à corrosão são superiores às obtidas para os mesmos ciclos em micro-ondas.

Uma baixa pressão no interior do forno não só promove a evaporação de contaminantes adsorvidos pelo componente (H_2O , O_2) mas também causa a volatilização de elementos de liga do aço que apresentem uma pressão de vapor relativamente elevada, como é o caso do crómio [179]. O teor em crómio na composição química de um aço inoxidável poderá ser empobrecido durante um ciclo de sinterização típico por vácuo, se o processo não for devidamente controlado. Elementos como manganês e crómio apresentam pressões de vapor relativamente elevadas. Krugg, S., e Zachmann, S., referem a existência de depleção de crómio na microestrutura de aços Cr–Ni, durante a sinterização convencional em vácuo e que pode atingir até cerca de um terço do seu teor no aço. A sinterização convencional em forno com atmosfera de azoto ou argon a pressões mais elevadas contribui para a vaporização de crómio [75]. Nas ligas Cr–Ni acima da temperatura de 800°C há risco de evaporação de crómio. A taxa de vaporização é o factor determinante e depende directamente da pressão no forno. Para o elemento crómio, as pressões de vapor para determinadas temperaturas estão indicadas na Tabela 1.16.

Tabela 1.16 – Temperatura de vaporização do crómio para pressões de vapor específicas [179]

Pressão de vapor [Pa]	Temperatura de vaporização [°C]
$1,3 \times 10^{-2}$	993
$1,3 \times 10^{-1}$	1091
1,3	1206
$1,3 \times 10$	1343
10^5	2484

O efeito da segregação do crómio durante a sinterização em micro-ondas ou em sistema convencional tem de ser considerado no caso dos aços inoxidáveis, de forma a não haver alteração das propriedades destes aços.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo é feita uma súmula das técnicas e metodologias experimentais utilizadas no desenvolvimento do presente trabalho. Sequencialmente, é dado enfoque às matérias-primas utilizadas, ps metálicos de aço inoxidável austenítico e de estanho, as técnicas utilizadas para a caracterização fsica dos pés e o revestimento nanocristalino das partículas. Seguem-se as técnicas de caracterização dos ps conformados e consolidados, onde se focam as utilizadas na caracterização dos sinterizados e as técnicas metalográficas usadas no corte, preparação e contrastação. Conclui-se com a abordagem às técnicas de microscopia (ptica e electrónica de varrimento) e de difracção de raios X (DRX), usadas na análise das microestruturas, assim como a microssonda electrónica (EPMA).

2 Técnicas experimentais

2.1 Matérias-primas

2.1.1 Caracterização dos pós base

A caracterização física dos pós utilizados é fundamental para a correcta interpretação dos resultados. As propriedades que apresentam antes de serem utilizados (morfologia, dimensão e distribuição granulométrica das partículas) influenciam a qualidade do produto final. A sua caracterização foi realizada recorrendo a técnicas e equipamentos utilizados correntemente em pulverometalurgia para o efeito, conforme se apresenta na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Técnicas e equipamentos usados para a caracterização dos pós

Característica	Técnica adoptada	Equipamento usado
Distribuição granulométrica	Difracção laser	CILAS 1064
Caracterização da morfologia	Microscopia óptica	ZEISS AXIOVERT
	MEV	JEOL ION SPUTTER JFC – 1100 – Ion Sputtering Device

Os pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) e estanho utilizados no presente trabalho provieram de diversos fabricantes e obtidos por diferentes técnicas de produção. Neste trabalho, os pós de aço inoxidável iniciais utilizados têm a designação de pós base, conforme Tabela 2.2, e são designados por “A”, “B” e “G”. O pó de estanho foi utilizado como “formador” de uma fase líquida, no sentido de se observar o efeito da mesma na sinterização em micro-ondas.

Tabela 2.2 – Pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) e estanho utilizados

Ref.	Origem	Atomização	Tamanho d_{50} [μm]	Tipo de pó
A	Höganäs	Por água	35,8	316 LHD/<38 μm
B	Osprey Metals	Por gás	7,0	316 L/<18 μm
G	Atmix	Por água	3,0	316 L/<10 μm
Sn	Aldrich	n.a.	10,7	<45 μm

O pó A resultou da separação da fracção inferior a 38 μm de um pó que inicialmente tinha partículas <150 μm e utilizado normalmente para produção por prensagem e sinterização. A separação deveu-se ao facto do pó inicial ser demasiado grosseiro para a experimentação em micro-ondas [180, 181]. Para se obter esta fracção utilizaram-se amostras individuais de 100 g do pó total inicial, conforme o estipulado na norma ASTM B214 [182]. Cada amostra foi colocada no crivo com o calibre pretendido e fechado hermeticamente, garantindo a estanqueidade. Utilizou-se um peneirador vibratório FRITSCH TYPE 03.002, em funcionamento durante 30 minutos. A fracção acima de 38 μm foi descartada.

Os pós base de aço inoxidável AISI 316L indicados como A e B (Tabela 2.2) foram utilizados separadamente e misturados entre si na relação ponderal de 1:1. Para reduzir as forças interpartículas e aumentar a reactividade das mesmas durante o processo de sinterização, os pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) A e B foram revestidos pela tecnologia de pulverização catódica, vulgarmente designada por *sputtering*. O revestimento foi em aço inoxidável 304L (AISI/SAE), de composição química semelhante, indicada na Tabela 2.3 e custo inferior ao do 316L.

Tabela 2.3 – Composição química (% ponderal) do alvo de aço inoxidável 304L (AISI/SAE) utilizado como revestimento

C	Cr	Ni	Mn	Si	S	P	Mo
0,03	18,0	8,0	2,0	1,0	0,03	0,045	-

Para identificação dos pós e misturas utilizadas, atribuíram-se as designações apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE)

Pó	Origem	Tamanho partícula d_{50} (μm)	Tipo de pó
A	Höganäs	35,8	316 LHD/<38 μm
B	Osprey Metals	7,0	316 L/<18 μm
G	Atmix	3,0	316 L <10 μm
C	–	37,9	Pó A revestido com aço
D	–	7,6	Pó B revestido com aço
E	–	24,4	50% A+50% B
F	–	22,5	50% C+50% D

Aos pós A, B, C e D foi adicionado pó de estanho nas proporções de 5% e 10% (pd.) (Tabela 2.5).

Tabela 2.5 – Pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) com adição de estanho

Pó	Tipo de pó
A+5% Sn	316 LHD+5% Sn (pd.)
A+10% Sn	316 LHD+10% Sn (pd.)
B+5% Sn	316 L+5% Sn (pd.)
B+10% Sn	316 L+10% Sn (pd.)
C+5% Sn	Pó A revestido com aço+5% Sn (pd.)
C+10% Sn	Pó A revestido com aço+10% Sn (pd.)
D+5% Sn	Pó B revestido com aço+5% Sn (pd.)
D+10% Sn	Pó B revestido com aço+10% Sn (pd.)

Os pós A e B foram revestidos a níquel e adicionado pó de estanho nas proporções de 10% e 20% (pd.) (Tabela 2.6).

Tabela 2.6 – Pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) revestidos com níquel e com adição de estanho

Pó	Tipo de pó
A-Ni	316 LHD
A-Ni+10% Sn	316 LHD+10% Sn (pd.)
A-Ni+20% Sn	316 LHD+20% Sn (pd.)
B-Ni	316 L
B-Ni+10% Sn	316 L+10% Sn (pd.)
B-Ni+20% Sn	316 L+20% Sn (pd.)

2.1.2 Picnometria de hélio

O picnómetro de hélio permite medir o volume e a densidade real, tanto de pós como de componentes, utilizando o princípio de Arquimedes dos deslocamentos dos fluidos e a lei de Boyle. O deslocamento do gás, hélio, assegura uma penetração entre as cavidades e os poros com elevada precisão. A amostra é então colocada no recipiente do picnómetro e este é fechado em vácuo.

O picnómetro começa por medir a quantidade de gás deslocado para o interior da câmara da amostra e reportada a pressão. O gás é posteriormente descarregado para uma segunda câmara vazia onde é igualmente reportada a pressão. As pressões são comparadas e é calculado o volume do componente. Sabendo o peso do componente é possível calcular a densidade do mesmo [183]. O equipamento repete automaticamente a análise até as sucessivas medições convergirem para um resultado coerente.

A densidade real dos pós base A (316 LHD/<38 μm) e B (316 L/<18 μm) foi determinada pela técnica de picnometria de hélio, utilizando o equipamento AccuPyc 1330 Pycnometer. Para os pós revestidos e misturas, como não se dispunha da quantidade de pó necessária à realização dos ensaios não se determinaram as respectivas densidades reais. De igual forma, não foi possível realizar a determinação da densidade final dos pós sinterizados, dado o reduzido volume dos sinterizados comparativamente com o volume do recipiente do picnómetro.

2.1.3 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica das partículas de um pó assim como os seus diâmetros característicos são das suas principais características [184]. A distribuição granulométrica foi determinada pela técnica de difracção laser, utilizando o equipamento CILAS 1064. Esta técnica recorre a um laser principal de comprimento de onda $\lambda=830$ nm e um laser auxiliar (a 45°C) de $\lambda=635$ nm, permitindo medir a dimensão das partículas numa gama bastante alargada, entre 0,04 e 500 μm . A amostra (inferior a 0,5 g) é colocada em suspensão em água e é homogeneizada durante 1 minuto por acção de ultra-sons, que também permitem dispersar alguns agregados existentes no pó. Em seguida, a suspensão é vazada até à célula de leitura, onde passa pelo feixe de laser e se processa o tratamento do sinal, obtendo-se a distribuição granulométrica (histograma e curva cumulativa

inferior). Os diâmetros característicos, valores de 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.

A caracterização da morfologia das partículas foi realizada recorrendo a microscopia óptica e MEV.

2.1.4 Escoabilidade

Os materiais na forma de pós apresentam diferentes comportamentos quanto à escoabilidade e que estão na origem de problemas de aglomeração, dificultando o enchimento e a sua distribuição no interior da matriz de compactação.

A morfologia e dimensão das partículas, a quantidade de "finos", a área superficial das partículas, a densidade real face à teórica, a porosidade e a natureza das cargas electrostáticas são alguns dos parâmetros que afectam a escoabilidade.

2.1.4.1 Método FLODEX

Gioia, A., [185] desenvolveu o método Flodex para determinação do Índice de Escoabilidade de um pó, que varia numa escala de valores compreendida entre 4 e 40, (diâmetros em mm dos orifícios do equipamento de ensaio). O método Flodex determina a escoabilidade intrínseca de um pó e é baseado na capacidade desse pó escoar livremente através de um orifício num disco.

No equipamento de ensaio existe um funil onde é colocada a amostra de pó a ensaiar. Sob este funil está um cilindro em cujo fundo é colocado um disco com um orifício no centro cujo diâmetro pode variar entre os 4 e os 40 mm. A amostra de pó a usar deverá preencher o volume do funil até à distância de 1 cm abaixo da zona superior. Depois de escoar do funil para o cilindro e após a abertura do orifício no fundo do funil, o pó aí colocado irá escoar através do mesmo desde que o seu peso seja superior às forças de atrito existentes entre as superfícies das partículas, conforme indicado na equação (2.1).

$$\begin{array}{ccc} \pi r^2 h d g & \geq & 2 \pi r h k \\ \text{(peso da coluna de pó)} & & \text{(atrito à superfície das partículas)} \end{array} \quad (2.1)$$

onde:

- h – altura da coluna de pó
- $\pi r^2 h$ – volume da coluna de pó
- g – aceleração da gravidade ($9,80 \text{ m/s}^2$)
- d – densidade não-batida do pó
- r – raio do orifício (raio da coluna cilíndrica)
- $2 \pi r h$ – área da superfície lateral do cilindro
- k – coeficiente de atrito interno

Simplificando a equação (2.1) obtém-se $k \leq 490rd$, em que o valor de r é suficiente para permitir que o pó escoe livremente. O raio do orifício no disco através da qual o pó escoar livremente é dado pela equação (2.2).

$$r \geq k/490.d \quad (2.2)$$

O índice de escoabilidade é determinado pelo diâmetro mínimo do orifício através do qual a amostra de pó escoar livremente em três ensaios sucessivos. O ensaio será considerado válido se olhando pela parte superior, na direcção do orifício do funil este estiver desimpedido. O índice de escoabilidade é o menor diâmetro do orifício através do qual a amostra de pó vai passar sucessivamente durante os três ensaios. Pode assim ser determinada a pressão que a coluna cilíndrica de pó exerce sobre a área do orifício. Neste caso, quanto menor for a pressão exercida, maior será a capacidade de escoamento do pó.

2.1.4.2 Funil de Hall

A escoabilidade de cada pó foi determinada recorrendo a um funil de Hall, conforme o estipulado na norma ASTM B213 [186]. Assim, foram recolhidas amostras de $50 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ de pó e vazadas para o interior do funil. O vazamento de cada amostra de pó para o funil de Hall foi feito com o orifício de descarga mantido fechado com recurso ao dedo do operador. O tempo de escoamento foi medido através de um cronómetro, iniciando-se a contagem do tempo simultaneamente com a retirada do dedo do orifício de descarga e concluída no preciso instante em que todas as partículas escoaram do funil. Foi registada a duração de cada escoamento, em que o valor final é a média de 5 ensaios [13].

2.1.5 Pulverização catódica

Um dos objectivos principais delineados para este trabalho foi o de investigar a influência de revestimentos nanocristalinos (2D) na sinterização de pós metálicos por radiação de micro-ondas.

Para a obtenção dos pós revestidos, recorreu-se à pulverização catódica em corrente contínua com magnetron. Este trabalho foi realizado no Grupo de Nanomateriais e Microfabricação do CEMUC sito no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, com recurso a um equipamento projectado e desenvolvido por este Grupo. As partículas a revestir foram as dos pós A e B (aço inoxidável 316L (AISI/SAE) e os alvos utilizados foram de aço inoxidável 304L (AISI/SAE) e níquel conforme já referido. Em todos os casos, o tempo de deposição foi de 8 horas, a pressão última antes da deposição foi de $7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$. A pressão de deposição foi de 0,5 Pa, argon foi o gás utilizado e a densidade de potência entre 16,7 e 37,5 kW.m^{-2}

2.1.6 Mistura de pós

Antes da conformação, procedeu-se à homogeneização de cada uma das misturas de pós atrás mencionadas recorrendo a um misturador túrbula tipo T2C, com 2 kg de capacidade. As condições de mistura baseadas em experimentação realizada anteriormente no LNEG [187, 188], compreenderam um tempo de mistura de 25 minutos a 42 r.p.m.

2.2 Conformação dos pós

Os pós foram compactados na forma de cilindros com $\phi=12 \text{ mm}$ e $h\approx 5 \text{ mm}$. Antes da compactação unidireccional a frio os pós foram aquecidos numa estufa à temperatura de 110°C durante 2 horas, para libertação da humidade adsorvida. Foi utilizada uma matriz em aço inoxidável e carboneto de tungsténio,

punções em carboneto de tungsténio e uma prensa hidráulica de accionamento manual, CARVER LABORATORY PRESS – FRED S. CARVER, INC. USA, com força máxima de compressão de 40000 lb (aprox. 177928 N / 18145 kg).

A pressão de compactação utilizada foi aproximadamente de 860 MPa para se obterem densidades em verde, superiores a 70% da densidade teórica do aço [189]. Os compactados em verde foram pesados e registados os seus valores com um arredondamento de 0,01 g. As suas dimensões foram determinadas usando-se um paquímetro com precisão de 1/20 mm, e arredondadas ao valor de 0,0005 m [13].

A densidade em verde dos compactados foi avaliada através da relação entre a massa e o volume determinado geometricamente.

2.3 Consolidação dos pós

A consolidação dos pós compactados foi realizada por duas vias: sinterização convencional em vácuo, em forno eléctrico, e sinterização em forno micro-ondas. Em ambos os casos, a avaliação da densidade final foi realizada através da determinação da percentagem de porosidade em cada sinterizado por análise de imagem.

2.3.1 Condições operatórias de sinterização convencional

Aplicação de vácuo durante a sinterização foi a opção adoptada uma vez que é por razões de custo a existente em ambiente industrial.

A sinterização convencional em vácuo dos compactados (verde) foi realizada num forno eléctrico de escala piloto GCA SUPER VII. O controlo da temperatura no interior do forno foi realizado com recurso a um termopar W-Re interligado com um controlador automático de temperatura HONEYWELL DIGITAL CONTROL PROGRAMMER DCP-7700. As temperaturas de sinterização foram medidas com um erro inferior a ± 2 °C.

Os ciclos de sinterização (taxa de aquecimento, temperatura e duração de patamar isotérmico) estão indicados na Tabela 2.7. As taxas de aquecimento utilizadas normalmente para a sinterização deste tipo de ligas são entre 0,08 a 0,17°C/s (5 a 10°C/min). Uma vez que estes ciclos servem de comparação aos realizados em forno micro-ondas e nestes conseguem-se taxas de aquecimento muito superiores para estes materiais, foi utilizado o valor de 0,25°C/s (15°C/min). Este valor é um compromisso entre a maior taxa de aquecimento possível neste forno e o aquecimento efectivo dos compactados. A medição da temperatura dos compactados foi feita com recurso a 3 termopares em Pt/Pt-13% Rh, colocados junto das mesmas. Em todos os ciclos, os compactados em verde foram colocados no interior de uma caixa de aço refractário com dimensões 200x100x30 mm³, sobre uma manta de *safil* (*alumina short fibre cloth*) numa zona de temperatura homogénea do forno (anteriormente determinada).

Antes de cada ciclo, foi realizado vácuo no forno até se atingir a pressão de $1,3 \times 10^{-3}$ Pa ($1,3 \times 10^{-5}$ mbar). Após cada ciclo, os compactados foram mantidos no interior do forno, em vácuo, arrefecendo naturalmente até à temperatura ambiente (Tabela 2.7).

Tabela 2.7 – Ciclos de sinterização convencional em vácuo – pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE)

Pós 316L (AISI/SAE)	Temperatura [°C]	Duração de patamar de sinterização [min]	Taxa de aquecimento [°C/s]
A, B, C, D, E, F, G	950	60	0,25
	1000	10 e 60	
	1100	10 e 60	

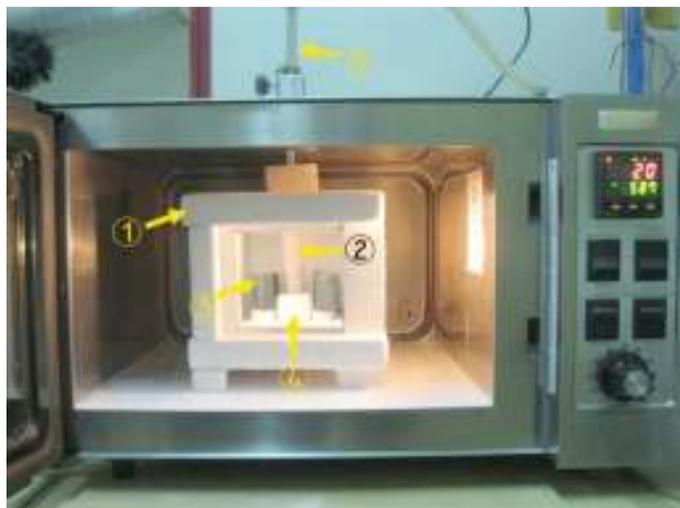
Os ciclos (temperatura e duração de patamar) adoptados para sinterização em vácuo dos pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) com adição de estanho nas fracções ponderais de 5% Sn e 10% Sn estão indicados na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Ciclos de sinterização convencional em vácuo – pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) com adição de estanho (10% Sn pd.)

Pós 316L (AISI/SAE)+Sn	Temperatura [°C]	Duração de patamar de sinterização [min]	Taxa de aquecimento [°C/s]
A, B, C, D	1000	60	0,25
	1100	60	

2.3.2 Sinterização em forno micro-ondas

A sinterização dos compactados em forno micro-ondas foi realizada sob atmosfera protectora num forno MICROWAVE RESEARCH APPLICATIONS, INC, USA, com cavidade multimodal, potência nominal de 1 kW e frequência de 2,45 GHz (Figura 2.1).



1. Invólucro cerâmico
2. Tubo em sílica
3. Susceptores
4. Tampa
5. Termopar

Figura 2.1 – Vista geral do forno micro-ondas utilizado

Para além dos ciclos adoptados na sinterização convencional considerou-se, neste caso, um novo ciclo a 950°C e duração de patamar de sinterização de 10 minutos. Este ciclo teve como objectivo avaliar o efeito da radiação de micro-ondas na sinterização destes materiais, embora seja referida na literatura [105, 118, 131, 132, 155, 169, 172, 190-192] a possibilidade de utilização de temperaturas mais baixas e tempos de

sinterização mais curtos devidos ao designado efeito não térmico da radiação (*non-thermal effect*), quando comparados com a sinterização em vácuo, mas sempre superiores a 1000°C no caso dos aços inoxidáveis.

A Tabela 2.9 apresenta os ciclos adoptados na sinterização em forno micro-ondas dos pós de aço inoxidável.

Tabela 2.9 – Ciclos de sinterização em forno micro-ondas – pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE)

Pós 316L (AISI/SAE)	Temperatura [°C]	Duração de patamar de sinterização [min]	Taxa de aquecimento livre [°C/s]
A, B, C, D, E, F, G	950	10 e 60	(*)
	1000	10 e 60	
	1100	10 e 60	

(*) variável e resultante da interacção da radiação electromagnética com cada um dos compactados. A taxa de aquecimento foi livre e a máxima possível. Foi fixada a potência máxima do magnetron (1 kW). Os ciclos (temperatura e duração de patamar) adoptados para sinterização em forno micro-ondas dos pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) com adição de estanho nas fracções ponderais de 5% Sn e 10% Sn estão indicados na Tabela 2.10.

Tabela 2.10 – Ciclos de sinterização em forno micro-ondas – pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) com adição de estanho (5% Sn e 10% Sn pd.)

Pós 316L (AISI/SAE)+Sn	Temperatura [°C]	Duração de patamar de sinterização [min]	Taxa de aquecimento [°C/s]
A, B, C, D	1000	10 e 60	(*)
	1100	10 e 60	

(*) – variável e resultante da interacção da radiação electromagnética com cada um dos compactados

Os ciclos (temperatura e duração de patamar) adoptados para sinterização dos pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) revestidos a níquel e com adição estanho, nas fracções ponderais de 10% Sn e 20% Sn estão indicados na Tabela 2.11.

Tabela 2.11 – Ciclos de sinterização em forno micro-ondas – pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) revestidos a níquel e com adição de estanho (10% Sn e 20% Sn pd.)

Pós 316L (AISI/SAE)	Temperatura [°C]	Duração de patamar de sinterização [min]	Taxa de aquecimento [°C/s]
A-Ni	1000 e 1100	10 e 60	(*)
A-Ni+10% Sn			
A-Ni+20% Sn			
B-Ni	1000 e 1100	10 e 60	
B-Ni+10% Sn			
B-Ni+20% Sn			

(*) – variável e resultante da interacção da radiação electromagnética com cada um dos compactados

A medição da temperatura foi realizada utilizando um termopar calibrado ($\pm 2^\circ\text{C}$), referência TW2 TYPE S (Pt/Pt-13% Rh), embainhado em aço inoxidável, com 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 utilização da folha de platina foi devida às suas excelentes propriedades de reflexão da radiação, evitando o aquecimento do termopar por efeito da absorção da radiação incidente e conseqüente medição errônea da temperatura. Embora a absorção da radiação aumente ligeiramente com o aumento da frequência, para o valor de frequência utilizado, de 2,45 GHz, a absorção é praticamente inexistente sem que se verifique o aquecimento do termopar [158]. O termopar, ligado ao controlador de temperatura incorporado no forno, foi colocado ligeiramente acima do compactado (≈ 2 mm) para permitir uma medição adequada da temperatura.

Cada compactado foi colocado no interior de um tubo em sílica ($\Phi_{\text{int}}=18$ mm e $\ell=130$ mm) para confinar a atmosfera protectora à zona envolvente ao compactado, minimizando-se os efeitos da sua oxidação.

Este conjunto foi colocado no interior de um invólucro cerâmico isolante e transparente à radiação de micro-ondas. Dois susceptores de SiC, com uma massa total de 105 g, foram introduzidos em torno do tubo de sílica (Figura 2.1). Os susceptores são utilizados neste tipo de sinterização, uma vez que os aços a sinterizar não absorvem a radiação electromagnética logo a partir da temperatura ambiente. Os susceptores de SiC interagem com as micro-ondas absorvendo a radiação electromagnética a partir desta temperatura, convertendo-a em calor. A energia térmica irradiada promove então o aquecimento inicial do compactado até ser atingida uma temperatura, a partir da qual o material inicia a absorção da radiação de micro-ondas.

Todos os ciclos de sinterização foram realizados numa atmosfera protectora, composta por $\text{N}_2+7\% \text{H}_2$, ou $\text{Ar}+7\%\text{H}_2$, insuflada junto dos compactados.

Na cavidade do forno, exterior ao invólucro cerâmico, utilizou-se um fluxo de Ar1 destinado a arrefecer a câmara. Os gases provieram dos fornecedores PRAXAIR e ARLÍQUIDO (Tabela 2.12).

Tabela 2.12 – Características dos gases utilizados nas atmosferas protectoras

Fornecedores (Gases)		H ₂	H ₂ O	O ₂	C _n H _m	CO	CO ₂
Praxair	H ₂ (puro)	100%	--	--	--	--	--
Arlíquido	N ₂ 1 (Câmara)	--	<3 ppm	<2 ppm	<0,5 ppm	--	--
	Ar 1 (Câmara)	--	<3 ppm	<2 ppm	<0,5 ppm	--	--
	Ar 2 (Invólucro)	<0,1 ppm	<0,5 ppm	<0,1 ppm	<0,1 ppm	<0,1 ppm	<0,1 ppm

Os caudais foram controlados por dois rotâmetros FISCHER AND PORTER, ENGLAND (FP-1/8-08-P-3/37 com flutuador em safira para o controlo de H₂ e FP-1/8-20-P-3/37 com flutuador em aço inoxidável para o controlo de azoto e argon), orientados verticalmente, com o gás a circular no sentido ascendente. Os gases foram então misturados antes da sua entrada no forno através de uma junção em "Y". A jusante dos rotâmetros foram colocadas colunas de secagem para maximizar a redução do teor de H₂O nos gases, antes da sua mistura e insuflação no interior do forno. O caudal de gás total insuflado no interior do tubo de sílica foi de 10,5 ml/s.

A potência fornecida ao magnetrão foi controlada manualmente, inicialmente de 100% e ajustada em função da temperatura de sinterização seleccionada.

Após cada ciclo, os sinterizados arrefeceram no interior do tubo de sílica até à temperatura ambiente. Nos compactados sem adição de estanho a insuflação dos gases foi mantida até à temperatura de 600°C (interior do invólucro cerâmico) e até à temperatura de 300°C no interior do forno.

Nos ciclos com os compactados com adição de estanho, a insuflação dos gases manteve-se até às temperaturas de 180°C (interior do invólucro cerâmico) junto aos compactados e de 300°C no interior do forno.

2.4 Caracterização microestrutural

2.4.1 Preparação dos sinterizados

Os sinterizados cilíndricos foram preparados metalograficamente para que a sua secção transversal pudesse ser observada. A preparação envolveu o corte, a montagem, o polimento e o contraste químico. O corte dos sinterizados foi realizado segundo o seu diâmetro, utilizando uma máquina de corte STRUERS modelo ACCUTON e um disco de corte diamantado para uso geral, com Ø 100 mm e espessura 0,35 mm, segundo a norma EN 13236. A montagem foi realizada em resina polimérica termoplástica condutora e transparente, Transoptic da BUEHLER, utilizando a força de compressão de 11 kN, com tempo de aquecimento de 9 minutos, à temperatura de 180°C, e de arrefecimento de 6 minutos. Para a montagem utilizou-se o equipamento STUERS modelo LaboPress 3. A regularização da superfície sujeita ao corte foi feita numa lixadora rotativa, com arrefecimento a água, com lixa de granulometria P1200, conforme *standard* FEPA [193]. O polimento mecânico rotativo foi realizado numa polideira STRUERS utilizando-se sucessivamente discos com panos impregnados em pasta de diamante de 3 e 1 µm STRUERS SYNTE. Foram utilizados panos BUEHLER com a referência Microcloth Ø 6". Entre cada operação de corte e polimento, a superfície dos sinterizados foi limpa com álcool para remoção de impurezas e desengorduramento. O polimento final foi realizado numa polideira STRUERS utilizando um disco com pano Micropolish impregnado com solução de alumina GAMMA No3 (0,05 µm) BUEHLER e água, e por último a limpeza da superfície com álcool e secagem por ar quente.

Para observação das microestruturas no MEV procedeu-se à contrastação dos sinterizados. A solução de contrastação utilizada foi a glicerégia acética, indicada para aços inoxidáveis [194], com a seguinte composição:

- Ácido acético (concentrado) CH₃COOH: 10 ml;
- Ácido clorídrico HCl: 15 ml;
- Ácido nítrico HNO₃: 10 ml;

A superfície dos sinterizados foi contrastada com algodão embebido em reagente, durante um período de tempo compreendido entre os 30 e os 60 segundos e em seguida imersas em água corrente para interrupção da reacção e remoção de resíduos químicos resultantes da contrastação.

A neutralização dos sinterizados foi feita por imersão numa solução de NH₃ e H₂O, nas proporções de 2:1 durante cerca de 60 minutos. Por questões de segurança e como reforço da neutralização de resíduos e

limpeza da superfície, os sinterizados foram posteriormente imersos em álcool e colocados em ultrassons durante 2 minutos. Utilizou-se nesta operação o equipamento FRITSHL referência 17.202 Laborette. No final foi feita a secagem com ar quente durante um período aproximado de 60 minutos.

As soluções de contrastação mais utilizadas em laboratório para estas ligas estão listadas no Anexo A1. Com a solução utilizada no presente trabalho foram observadas zonas com morfologias triangulares, mostradas no Anexo A2.

2.4.2 Microscopia óptica

Entre cada etapa da preparação dos sinterizados foi utilizado o microscópio metalográfico ZEISS modelo AXIOMAT IAC, equipado com zoom contínuo, gama de ampliações de 40X a 2000X, com campo claro, campo escuro, luz polarizada e contraste interferencial diferencial, para avaliação e validação do grau de qualidade do trabalho realizado, antes da passagem à etapa seguinte. Utilizou-se também o microscópio ZEISS metalográfico modelo AXIOVERT 200 MAT, equipado com o programa AxioVision 4.0 V 4.0.1.0 e zoom descontínuo, gama de ampliações de 12,5X a 2500X, com campo claro, campo escuro, luz polarizada e contraste interferencial diferencial, na ampliação de 500X para a captação das imagens da secção transversal dos sinterizados, a fim de serem determinadas as respectivas porosidades por análise de imagem.

2.4.3 Análise quantitativa de imagem

A avaliação da porosidade foi realizada com o programa ZEISS AxioVision MULTIPHASE 4.0 V 4.0.1.0 através da análise das imagens captadas anteriormente por microscopia óptica ou MEV. O MEV foi utilizado para obtenção de fotos da porosidade dos sinterizados do pó G, já que a sua dimensão não permitia a utilização eficaz da microscopia óptica. A avaliação da porosidade de cada sinterizados foi feita com base em 20 imagens adquiridas aleatoriamente, sendo o resultado final a média aritmética das 20.

2.4.4 Microscopia electrónica de varrimento (MEV)

Para caracterização dos pós e aquisição de fotos dos compactados em verde, recorreu-se ao microscópio electrónico de varrimento, modelo FEI – Quanta 400 (emissão de campo), FEI Company, acoplado a microsonda de dispersão de energia (EDS) e detector com feixe de electrões retrodifundidos (EBSD). As ampliações utilizadas foram de 1500X, 10000X, 11250X, 22500X, 25600X, 30000X e 50000X. Nos sinterizados, o microscópio electrónico de varrimento usado foi o modelo XL 30FEG, PHILIPS, acoplado a microsonda de dispersão de energia (EDS). Os sinterizados analisados no MEV foram previamente preparados e contrastados como atrás se descreveu.

Em alguns dos sinterizados não foi possível obter imagens de microscopia electrónica de varrimento com qualidade, por não apresentarem condutividade eléctrica superficial suficiente. Nesses casos houve necessidade de as revestir com ouro, utilizando o equipamento de deposição JEOL ION SPUTTER JFC-1100, com capacidade de revestimento simultâneo de 8 amostras. O tempo médio de revestimento dos compactados foi de 4 minutos. As ampliações utilizadas na aquisição das imagens no MEV foram de 500X, 1000X, 2000X, 5000X e 10000X.

A MEV foi também utilizada para a obtenção de fotos da porosidade dos sinterizados do pó G, dada a sua reduzida dimensão, só resolúvel por esta técnica.

2.4.5 Microsonda electrónica

A microsonda electrónica (“*Electron Probe Microanalysis*” – EPMA) permite avaliar a composição química elementar de amostras sólidas. O seu princípio de funcionamento baseia-se na emissão de raios-X de uma amostra depois de sujeita ao bombardeamento por um feixe de electrões. Este feixe pode ser focado sobre o objecto, através de um sistema óptico-electromagnético, constituindo uma sonda muito fina que permite uma análise restrita à escala do micrómetro. Os comprimentos de onda dos raios X emitidos são, em princípio, independentes do estado da ligação química do composto analisado, dando origem a uma análise elementar. Os elementos principais de qualquer microsonda são: o sistema de produção de feixe de electrões e espectrómetros que detectam os raios X acoplado a um sistema de aquisição e tratamento de dados (Figura 2.2).

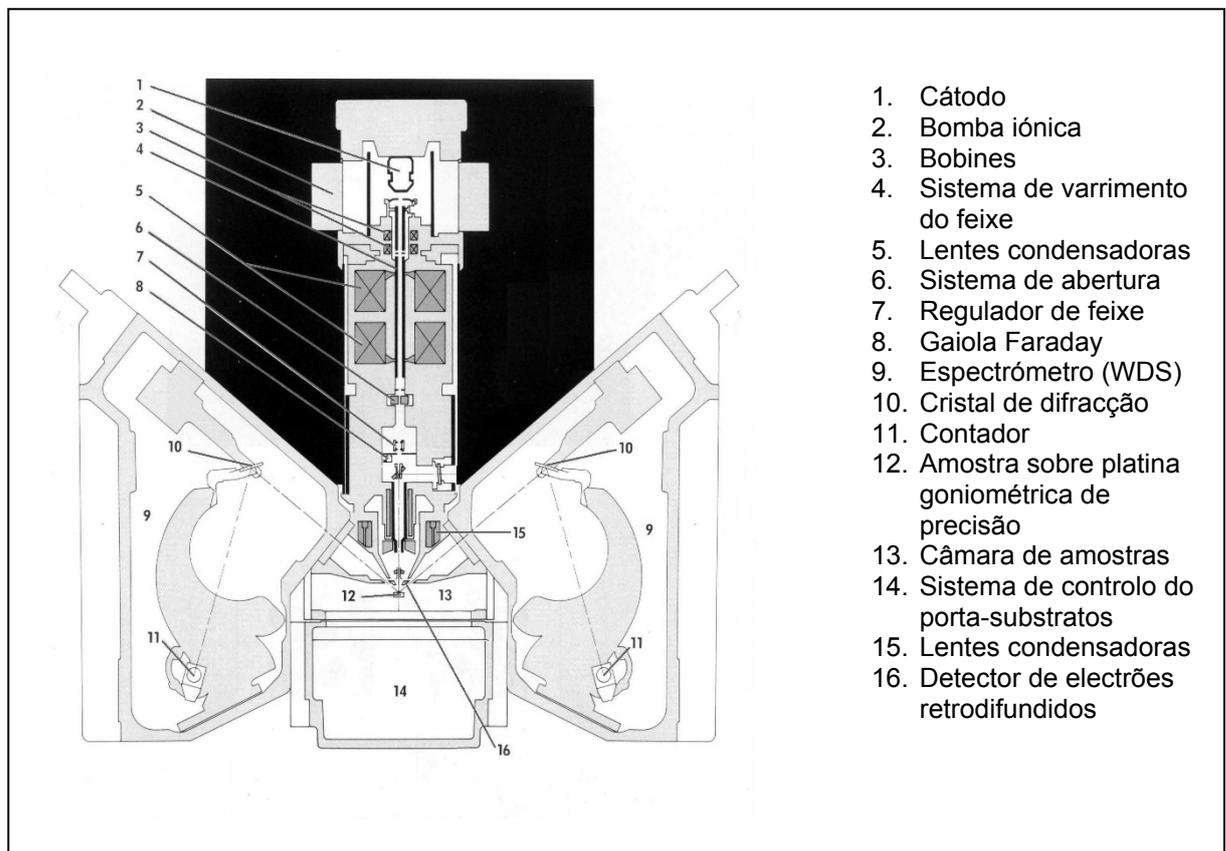


Figura 2.2 – Esquema da microsonda Camebax SX50 utilizada neste estudo.

Apesar do diâmetro da sonda depender da fonte de electrões e do sistema óptico de focagem, deve ter-se em conta as limitações práticas, isto é: (i) a intensidade total do feixe incidente deve ser tal que permita uma taxa de contagens elevadas e (ii) o fluxo de electrões por unidade de superfície depende da resistência do sinterizados ao bombardeamento electrónico. Em qualquer dos casos, o diâmetro do volume activo analisado na amostra é determinado pela propagação dos electrões incidentes e não unicamente pelo diâmetro da sonda. Assim, idealmente, devem ser analisadas amostras condutoras e “espessas”, ou seja, a espessura do sinterizado deve ser superior à profundidade do volume de emissão.

Na análise qualitativa, o espectrómetro de dispersão de comprimentos de onda (“*Wavelength Dispersive Spectrometer*” – WDS) efectua o varrimento do espectro total de comprimentos de onda, permitindo a identificação dos elementos que constituem a amostra. De um modo geral, as ordens de grandeza dos limites de detecção, para uma amostra espessa, numa análise qualitativa em modo de sonda fixa com um diâmetro de 1 μm , são de:

- Elementos detectados: $Z \geq 5$ (boro)
- Massa detectável: $M_{\text{min}} = 10^{-15} - 10^{-13}$ g
- Número mínimo de átomos detectáveis: $N_{\text{min}} = 10^7 - 10^9$

Na análise quantitativa a concentração c de um elemento é determinada pela intensidade, sob a forma de taxa de contagens, de um raio X característico. Para eliminar o factor instrumental, compara-se a intensidade I emitida pela amostra, com a intensidade $I(P)$ produzida, nas mesmas condições, por um padrão que contenha o elemento a analisar com uma concentração $c(P)$ conhecida. A concentração c é então determinada por:

$$\frac{c}{c(P)} = K \frac{I}{I(P)} \quad (2.3)$$

onde K é um factor de correcção que exprime o efeito de matriz. Este efeito total corresponde, de facto, a três tipos de efeitos distintos:

- Efeito do número atómico – a intensidade electrónica que chega ao elemento A em análise, é diferente na amostra e no padrão, uma vez que a diminuição da intensidade e da energia do feixe dependem do número atómico dos elementos J constituintes da matriz, para $J \neq A$. Esta correcção exprime-se pelo factor K_z .
- Efeito de absorção – a absorção que o raio-X sofre, no seu trajecto de saída, depende da composição da matriz. Logo, a relação de intensidades, depois da absorção é diferente na amostra e no padrão, sendo corrigida pelo factor K_a .
- Efeito de fluorescência – A radiação característica em análise pode ser igualmente produzida pela emissão X de fluorescência secundária originada por átomos na matriz, mais pesados do que o que está a ser quantificado. Como este efeito é diferente na amostra e no padrão deve ser corrigido pelo factor K_f .

Assim, a correcção total deve ser efectuada recorrendo à equação (2.4).

$$\frac{c}{c(P)} = K_z K_a K_f \frac{I}{I(P)} \quad (2.4)$$

O método normalmente utilizado e que engloba todos estes factores de correcção é designado por método ZAF. No entanto este método, além de outros inconvenientes, não considera que a presença de elementos leves ($z < 10$), o que amplifica as causas de erro atrás referidas.

No presente estudo utilizou-se uma EPMA Cameca, modelo Camebax SX50, cujo método de correcção utilizado é designado por P&P1.6, que tem em consideração a presença de elementos leves, uma vez que este equipamento permite, além da análise qualitativa, análise quantitativa de todos os elementos a partir do boro. Este método considera a representação analítica das distribuições em profundidade $\varphi(\rho z)$ da radiação

gerada num material quando sujeito a um feixe energético. O modelo apresenta ainda a particularidade de combinar integralmente, por cálculo computacional, os efeitos de correcção devidos à absorção (K_a) e ao número atómico (K_z), com o integral de $\varphi(\rho z)$, conseguindo representar a intensidade primária gerada. Deste modo, e após estabelecer um factor de retrodifusão R , uma secção transversal de ionização e uma lei de desaceleração, é possível calcular o número de ionizações n_j , proporcionais ao integral da distribuição $\varphi(\rho z)$ e designado por F , expresso pela equação (2.5).

$$F = \int_0^{R_A} \varphi(\rho z) d(\rho z) \quad (2.5)$$

Uma versão desta expressão, que considera F como a soma de dois termos, é utilizada pelo equipamento Camebax SX50, sob a designação de correcção P&P.

Esta microssonda possui dois espectrómetros (Sp) inclinados com quatro cristais cada, num total de seis diferentes, e que se encontram distribuídos do seguinte modo: Sp_1 – PC1, PC2, LIF e PET; Sp_2 – PC3, TAP, LIF e PET. Possui ainda uma micro fuga controlada de oxigénio, normalmente designado por sistema de descontaminação da amostra. Este permite a análise quantitativa de carbono de um modo mais correcto, uma vez que efectua a descontaminação superficial da amostra, promovendo a eliminação do carbono que apenas se encontra adsorvido superficialmente.

2.4.6 Difracção de raios X (DRX)

Para identificação das fases cristalográficas presentes nas microestruturas recorreu-se às técnicas de análise por DRX. O difractómetro utilizado foi o equipamento RIGAKU GEIGERFLEX D/MAX-III C, com goniómetro vertical e monocromador de grafite. Utilizou-se a radiação $Cu K\alpha$, a tensão de 45 kV e a corrente de 20 mA. Os sinterizados foram colocados num porta amostras de alumínio e submetidos a análise qualitativa por DRX, de acordo com a especificação 02/LCM [195]. Efectuou-se um varrimento contínuo na gama de $2\theta=20^\circ$ até 120° e seleccionada a taxa de varrimento de $1,2^\circ/\text{min}$

A aquisição dos difratogramas foi realizada com o programa DATA SCAN 3.2 (MDI). Para o processamento dos dados e identificação das fases utilizou-se o programa JADE 9.4 e a base de dados PDF 2 (versão 2011) do ICDD.

CAPÍTULO III

EFEITO DA RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS NA SINTERIZAÇÃO DE PÓS DE AÇO INOXIDÁVEL 316L (AISI/SAE)

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados do estudo desenvolvido sobre a adoção da sinterização por micro-ondas para a consolidação de pós de aço inoxidável (316L (AISI/SAE)), em atmosfera protetora, tendo como espelho o processo convencional em vácuo, adotado industrialmente para o mesmo fim. Após a caracterização dos pós e apresentação de detalhes sobre a sua conformação, o estudo aprofundado sobre o efeito da radiação de micro-ondas na sinterização em fase sólida e em fase líquida por adição de estanho, dos pós com ou sem modificação da superfície pela presença de um filme fino homotético ou não (Ni) do pó matriz, é o leitmotiv do capítulo.

3 Efeito de micro-ondas em pós de aço inoxidável

3.1 Caracterização dos pós

A selecção de pós do aço inoxidável teve como primeiro objectivo conseguir atingir o valor mais elevado de densidade em verde para cada tipo de pó investigado, ou seja, não introduzir na investigação heterogeneidades resultantes de uma porosidade variável que advenha da conformação. Factores como a dimensão média de partícula, a distribuição do tamanho da partícula, a morfologia da partícula, o coeficiente de atrito interparticular e a reactividade da superfície podem ser ajustados no sentido de incrementar a densidade em verde e, conseqüentemente, influenciar a microestrutura final. A alteração da composição química da superfície das partículas através de revestimentos nanoestruturados poderá promover, para além da formação *a posteriori* de uma fase líquida transiente (que na sinterização convencional favorece a eficácia do processo) obter elevadas densificações. Mas também contribui antes para uma maior densidade em verde, devido à diminuição do coeficiente de atrito interparticular e, conseqüentemente, ao aumento da escoabilidade dos pós, essencial a uma homogeneidade de distribuição durante a conformação.

Os pós base A e B foram utilizados separadamente e também misturados entre si com uma relação ponderal 1:1. Além disso, foram também revestidos por pulverização catódica com aço inoxidável a partir de um alvo 304L para manter no revestimento a mesma relação Cr/Ni do aço constitutivo do pó, dando origem aos pós designados por C (Arev) e D (Brev). Em alguns casos, a estes pós com ou sem revestimento foi adicionado pó de estanho, de forma a criar durante a sinterização uma fase líquida interpartículas. Também foi usado um pó de aço inoxidável 316L (utilizado em μ MIM), designado por pó G, com dimensão de partícula (d_{50}) próxima do valor da profundidade de penetração das micro-ondas para comparação com os pós de dimensão de partícula superior, em particular o pó B, que tem um factor de forma semelhante.

A composição química dos pós é apresentada na Tabela 3.1, de acordo com os certificados dos fabricantes.

Tabela 3.1 – Composição química dos pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) e estanho (% pd.)

Pó	C	Cr	Ni	Mo	Sn	Si	Mn	N	O[ppm]	S	P	Cu	Fe
A	0,010	16,90	12,8	2,10	–	0,90	0,10	0,032	1520	0,100	–	–	Bal.
B	0,022	17,60	10,4	2,60	–	0,36	1,10	–	–	0,011	0,031	–	Bal.
G	0,027	16,43	12,5	2,11	–	0,80	0,73	–	4500	0,008	0,015	0,04	Bal.
Sn	–	–	–	–	99,8	–	–	–	–	–	–	–	–

As composições químicas estão de acordo com as especificações para o tipo de aços inoxidáveis seleccionados. O teor em oxigénio foi apenas fornecido para os pós A e G e é mais elevado para o pó G. De facto, uma vez que as condições de arrefecimento na atomização foram em ambos casos similares, apesar da diferente morfologia, a superfície do pó G é muito superior à do pó A, implicando um teor do oxigénio do pó G três vezes superior ao do pó A.

A Figura 3.1 apresenta as micrografias dos pós base de aço inoxidável 316L. As partículas do pó A exibem uma morfologia irregular típica dos pós atomizados por água. As partículas dos pós B e G têm uma morfologia esférica característica da atomização por gás, embora o pó G tenha sido produzido por atomização com água. O pó B mostra quando analisado em detalhe, uma estrutura dendrítica, típica de um arrefecimento mais lento, como referido, com gás.

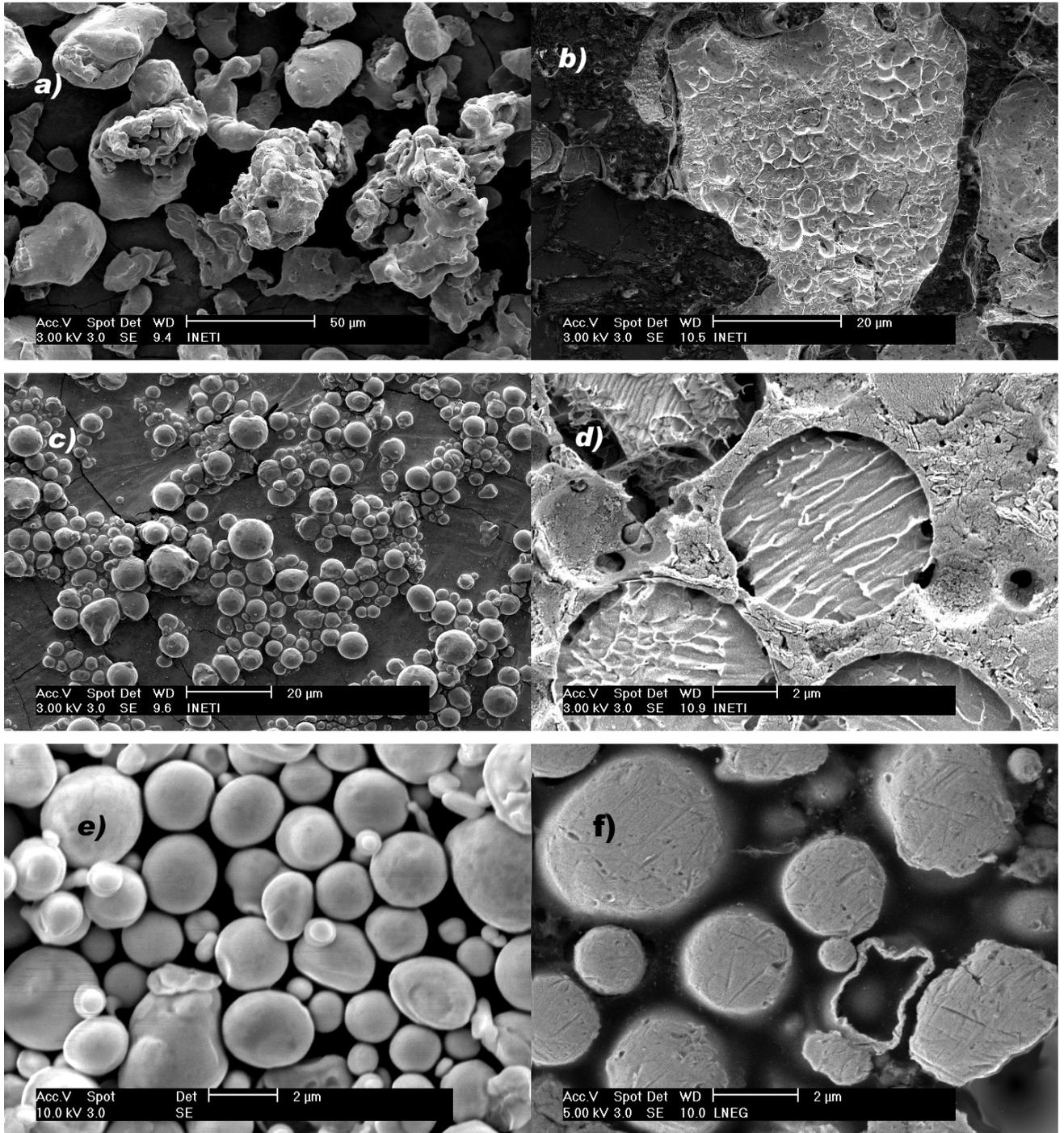


Figura 3.1 – Morfologia e microestrutura dos pós base de aço inoxidável AISI 316L

- a) Morfologia do pó A
- b) Microestrutura do pó A
- c) Morfologia do pó B
- d) Microestrutura do pó B
- e) Morfologia do pó G
- f) Microestrutura do pó G

Na Figura 3.2 são mostrados os difratogramas dos pós de aço 316L (pós A e B). No caso do pó A são visíveis os picos da austenite (γ) e vestígios de alguma ferrite- δ . No pó B, além dos picos característicos da austenite e ferrite- δ , a intensidade do pico desta última fase versus o da austenite é maior do que no caso anterior. Este comportamento resulta, neste caso, das diferentes condições de arrefecimento do processo de atomização por gás em relação à atomização por água, sendo o pó B, aquele que possui uma microestrutura mais próxima das condições de equilíbrio.

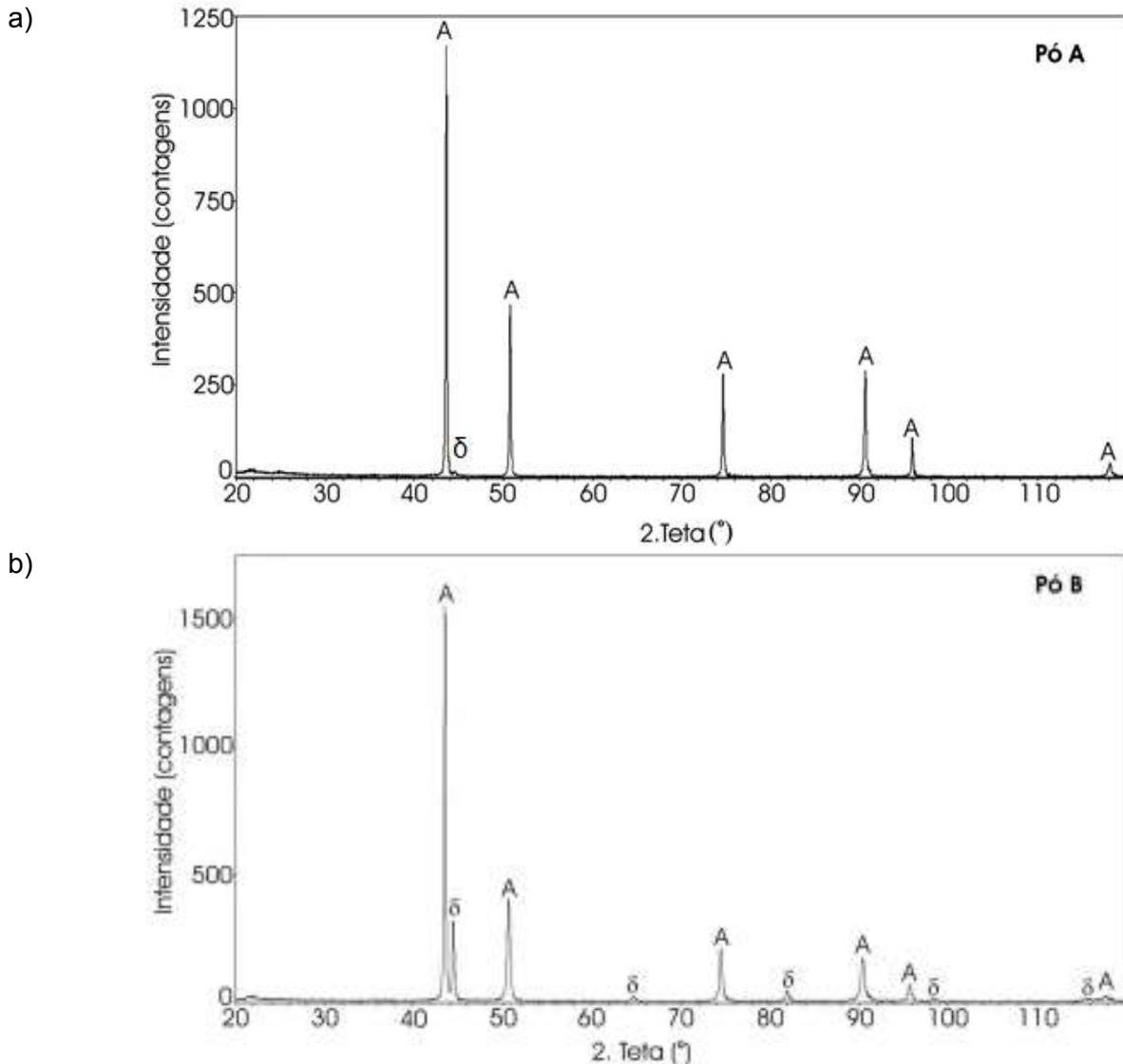


Figura 3.2 – Difratograma de raios X dos pós base (A = austenite; δ = ferrite- δ)
 a) Pó A (atomizado por água); b) Pó B (atomizado por gás)

Os aços austeníticos são paramagnéticos, resultado da adição de níquel às ligas de Fe-Cr, promover a formação da austenite. A partir da composição química dos pós A e B (Tabela 3.1) e através das expressões (1.1) e (1.2), foram determinados os teores em crómio equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}) (Tabela 3.2), mostrando que o pó B tem ligeiramente menos Ni do que o pó A. De acordo com o diagrama de Schaeffler, à temperatura ambiente as microestruturas devem apresentar uma quantidade de ferrite (δ) na ordem dos 5% para o pó A e dos 20% para o pó B, o que está de acordo com o observado nos difratogramas dos pós A e B (Figura 3.2 a) e b)). No caso do pó A, o pico identificado como uma fase CCC é pouco intenso, atribuindo-se

este facto à possibilidade da quantidade desta fase estar próxima do limite inferior de detecção do equipamento de difração utilizado. Já no pó B, os picos identificados como sendo ferrite δ são mais intensos e em acordo com o diagrama supracitado.

Tabela 3.2 – Teores em Cr_{eq} e Ni_{eq} na composição química dos pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE)

Pó	Cr_{eq} [%]	Ni_{eq} [%]
A	20,4	13,2
B	20,7	11,6

No entanto, no caso dos pós designados por G, que foram atomizados em água e têm $d_{50}=3\ \mu\text{m}$, pode-se constatar no difratograma de outros autores (Figura 3.3) no estudo com pós análogos, que associada à ferrite típica deste tipo de aço ocorre a fase martensítica, para as mesmas distâncias interatómicas.

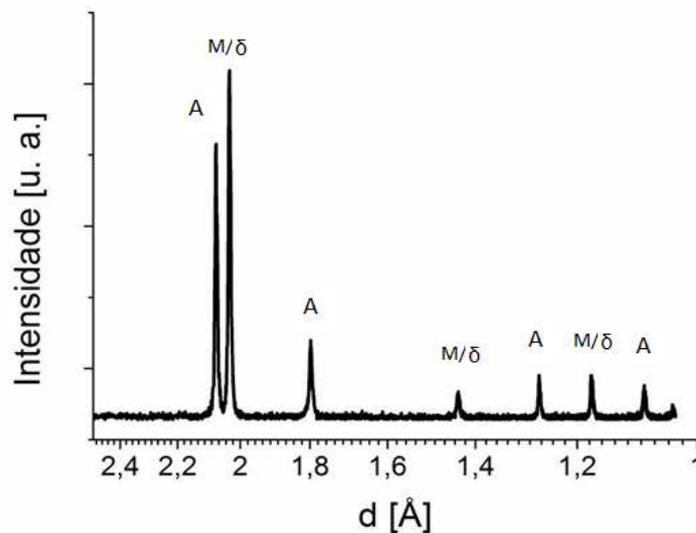


Figura 3.3 – Difratograma de pós de aço 316L (AISI-SAE) atomizados em água, com $d_{50} = 3\ \mu\text{m}$, A - austenite; M/δ – ferrite/martensite) [196]

Dada a reduzida quantidade de carbono, o parâmetro de malha da martensite não é significativamente afectado assumindo um valor similar ao da ferrite, não permitindo distingui-las por difração de raios X. A razão (ferrite+martensite)/ austenite do pó aumenta significativamente. Na verdade, é de realçar que a atomização em água, em particular quando as dimensões do pó são reduzidas, criam deformações nos pós que contribuem para que a transformação martensítica ocorra a temperaturas superiores à ambiente, logo apresente um carácter tanto mais magnético quanto maior fôr a taxa de arrefecimento ou seja, a deformação. Nestes casos, a estrutura será constituída por uma quantidade elevada de ferrite+martensite que pode em alguns casos tornar-se a(s) fase(s) dominante(s). De salientar que esta estrutura inicial dos pós pode ter um papel importante na sinterização, em particular na sinterização por MO, se se tiver em consideração que os valores da resistividade entre um aço completamente austenítico e um aço ferrítico/martensítico são ligeiramente diferentes (Tabela 3.3) [1].

Tabela 3.3 – Quadro comparativo de valores de resistividade do aço 316L, 410 e do níquel, medidos à temperatura ambiente, a 1000°C e a 1100°C

Material	Resistividade [Ω.m]		
	20°C	1000°C	1100°C
Aço 316L	75×10^{-8}	124×10^{-8}	127×10^{-8}
Aço 410L	56×10^{-8}	119×10^{-8}	120×10^{-8}
Ni	6×10^{-8}	49×10^{-8}	53×10^{-8}

A Tabela 3.4 mostra os valores da densidade dos pós de aço utilizados no presente estudo, conforme descrito em 2.1.2, e são resultado da média de 10 ensaios realizados para cada pó. Embora os pós A, B e G sejam referentes ao mesmo aço (316L (AISI/SAE)), as diferenças na densidade podem ser atribuídas às variações nas suas composições físicas.

Tabela 3.4 – Valores de densidade real dos pós de aço inoxidável 316L e de estanho

Pó	Densidade real [g/cm ³]
A	$7,95 \pm 0,01$
B	$7,88 \pm 0,01$
G	$7,83 \pm 0,01$
Sn	$7,30 \pm 0,01$

Na Tabela 3.5 estão listadas as densidades (calculadas) das misturas dos pós de aço com adição de pó de Sn.

Tabela 3.5 – Valores de densidade (calculada) das misturas de pós de aço inoxidável 316L com adição de estanho

Pó	Densidade [g/cm ³]
A + 5% Sn	7,92
A + 10% Sn	7,89
A + 20% Sn	7,82
B + 5% Sn	7,85
B + 10% Sn	7,82
B + 20% Sn	7,76

Os valores de d_{50} para cada pó, assim como as distribuições e as curvas cumulativas dos pós não revestidos estão compilados na Tabela 3.6 e na Figura 3.4. Como referido, foram escolhidos três pós com granulometrias diferentes, para evidenciar o seu papel na sinterização por recurso a micro-ondas. De notar que a penetração da radiação de micro-ondas no aço inoxidável, para condições operatórias semelhantes, cifra-se em cerca de 3 µm, pelo que o valor mínimo de d_{50} usado foi 3 µm e 7 µm para factores de forma próximos de 1. Assim, se as partículas tivessem a mesma constituição física, poder-se-ia analisar em detalhe o efeito das mais baixas granulometrias na penetração da radiação e confirmar qual o seu contributo para a eficiência da radiação na sinterização. Contudo, é de referir que a composição física da partícula de pó se altera com a dimensão, logo

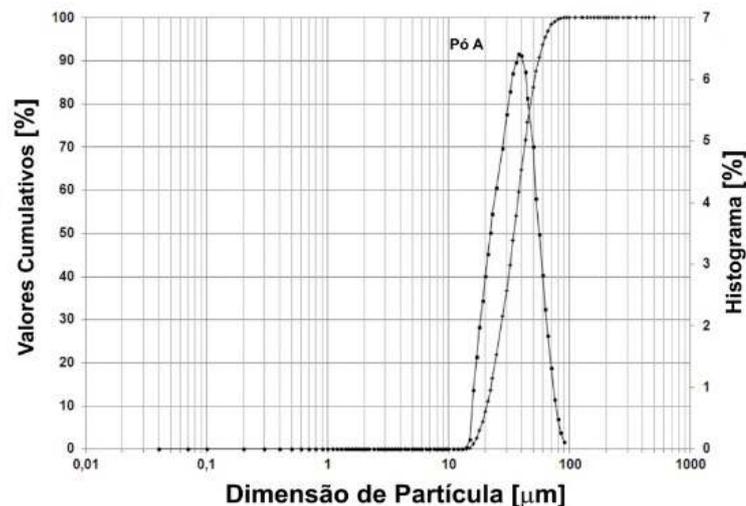
há um factor adicional a ter em consideração que é a alteração da resistividade, que decresce com a diminuição da austenite em favor da martensite (ferrite), ou seja do pó B para o pó G.

As distribuições de tamanhos de partículas dos pó A, B e G são monomodais. Quanto ao pó E, mistura dos pó A e pó B, tem uma distribuição bimodal, como seria de esperar. Embora não se apresentem, os pó revestidos e respectivas misturas possuem distribuições granulométricas semelhantes. De notar que o pó B (Figura 3.4 b)), utilizado normalmente em MIM, apresenta um maior número de partículas mais finas ($< 5 \mu\text{m}$), que faz com que a distribuição normal não seja simétrica. Este facto favorece a distribuição das partículas que após eliminação do ligante é garante do seu manuseamento e após sinterização, de menores gradientes de densidade e uma densificação mais eficiente. Idêntica situação é observada para o pó G.

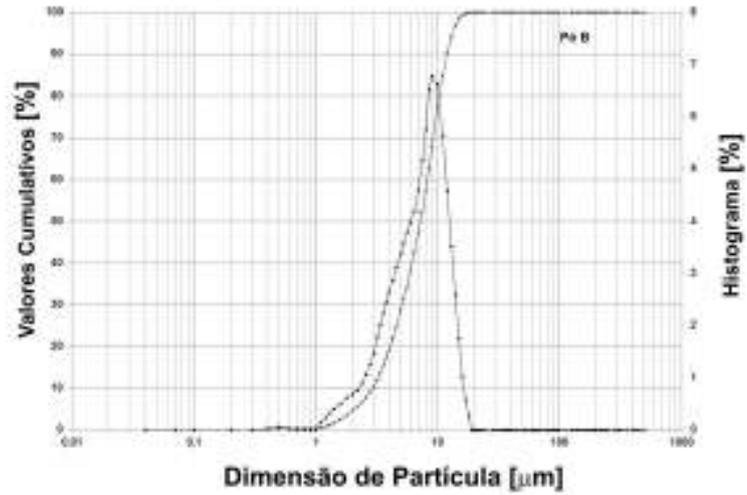
Tabela 3.6 – Tamanho médio de partícula dos pó (d_{50}) de aço inoxidável 316L e estanho

Pó	Origem	Tamanho de partícula d_{50} [μm]
A	Höganäs	35,8
B	Osprey Metals	7,0
C (A_{rev})	–	37,9
D (B_{rev})	–	7,6
E	(mistura A+B)	24,4
F	(mistura C+D)	22,5
G	Atmix	3,0
Sn	Aldrich	9,5

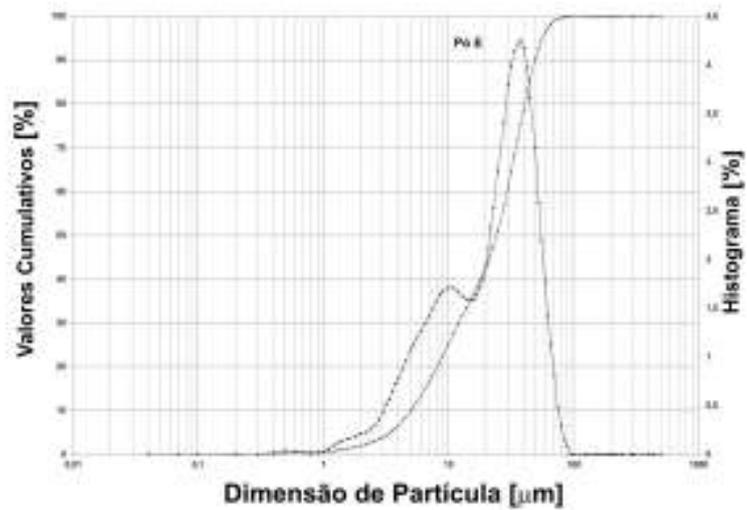
a)



b)



c)



d)

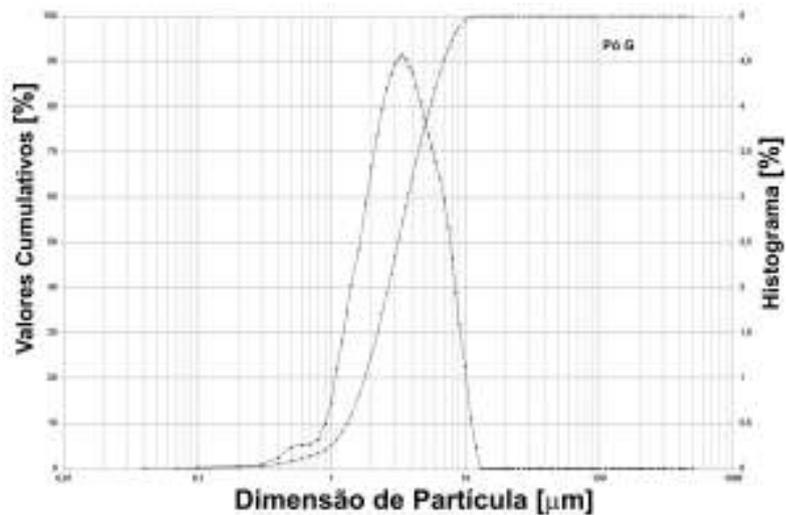


Figura 3.4 – Distribuição do tamanho de partícula e curvas cumulativas dos pós de aço 316L não revestidos
a) Pó A (atomizado por água); b) Pó B (atomizado por gás)
c) Pó E (A+B); d) Pó G (atomizado por água)

Os valores da escoabilidade dos pós (s/ 50 g \pm 0,1 g de pó) determinados através do funil de Hall, de acordo com o descrito no capítulo 2.1.4, são apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Valores da escoabilidade dos pós de aço inoxidável 316L (AISI/SAE)

Pó	Escoabilidade [s]
A	26,6
B	n.e.
C (A_{rev})	25,6
D (B_{rev})	n.e.
E (mistura A+B)	n.e.
G	n.e.

n.e.= não escoam

Os únicos pós que escoam livremente no ensaio utilizando o funil de Hall são os pós A e C. O pó A é um pó utilizado normalmente para produção de peças por prensagem e sinterização, com um tamanho de partícula muito superior ao pó B e G. O pó C resulta do revestimento por pulverização do pó A, com aço inoxidável 304L. Assim, pode ser constatado que o pó C (A revestido) possui uma escoabilidade ligeiramente superior ao pó A, sendo esta diferença atribuída ao efeito do revestimento [100].

Em relação aos pós com uma granulometria mais fina, pós B e G, estes não escoam livremente no funil de Hall. Esta situação é normal para este tipo de pós que, embora apresentem um factor de forma próximo de 1, tem uma pequena massa, induzindo a que as forças interpartículas impeçam o seu escoamento. No entanto, é de assinalar que o efeito do ligeiro aumento da escoabilidade, quando se revestiu o pó A, não ocorreu para o pó B revestido (pó D). Assim, o pó D continua a não escoar livremente, apesar do revestimento normalmente resultar, para os pós com uma granulometria mais grosseira, numa maior escoabilidade. Este comportamento foi também constatado para as misturas dos pós E (A + B) e F (C + D). Os pós E e F são portanto misturas em iguais proporções em peso dos pós A e B (não revestidos) e C e D (revestidos). Assim, mesmo possuindo os pós A e C uma boa escoabilidade, o facto de se lhes ter adicionado igual peso dos pós B e D, faz com que as misturas não escoem no funil de Hall [187]. De facto, a adição de apenas 5% em peso de pó B ao pó A implica que a mistura deixe de escoar livremente no funil de Hall.

Dado não ter sido possível, através do funil de Hall, determinar o efeito dos revestimentos na escoabilidade dos pós mais finos recorreu-se a um outro teste de escoabilidade (cf. 2.1.4.1). O equipamento de ensaio utilizado no ensaio Flodex permitia avaliar o efeito do atrito interparticular na escoabilidade dos pós. Assim, foi avaliada a escoabilidade dos pós A e B não revestidos, e revestidos (aço), C e D, através do designado “índice de escoabilidade” (Tabela 3.8).

Tabela 3.8 – Índices de escoabilidade Flodex dos pós A, B, C e D

Pó	Morfologia	d_{50} [μm]	Índice de escoabilidade [Pa]
A	Irregular	35,8	92,3
C (A_{rev})	Irregular	37,9	54,4
B	Esférica	7,0	196,0
D (B_{rev})	Esférica	7,6	49,3

O pó A, que já é um pó que escoava normalmente no funil de Hall, quando revestido (pó C), diminuiu em cerca de 40% o valor do índice de escoabilidade determinado por este ensaio. Isto significa que as forças interpartículas são inferiores, logo o pó apresenta uma maior escoabilidade. Efeito mais pronunciado foi

constatado para o pó B, que apresentava um valor de 196,0 Pa para o mesmo índice, resultante das elevadas forças interpartículas que fazem com que este pó não escoie livremente no funil de Hall. De facto, quando o pó B foi revestido (pó D), esse valor baixou para 49,3, ou seja, cerca sofreu um decréscimo de 75%. Assim, é evidente o benefício em termos de escoabilidade, que o revestimento nanométrico produz, em particular para os pós de baixa granulometria, dado que estes originalmente possuem um elevado atrito interpartículas, que é minorado pelo seu revestimento, sem alterar a composição química dos pós.

3.2 Condições de processamento

3.2.1 Conformação

A conformação dos pós foi realizada numa matriz de aço e punção em carboneto de tungsténio, a uma pressão de 860 MPa, durante 45 a 60 s, qualquer que tenha sido a mistura estudada.

Como referido, durante a compactação de pós metálicos numa matriz metálica para obtenção do compactado em verde, a deformação dos aços inoxidáveis austeníticos PM pode induzir alguma transformação da estrutura austenítica numa estrutura ferromagnética martensítica devido à deformação plástica, afectando as suas propriedades mecânicas [7]. Os elementos constituintes da composição química dos pós e o tamanho do grão austenítico podem também favorecer a formação de uma fase martensítica nestas condições [197]. A identificação das estruturas cristalinas dos pós a sinterizar é importante uma vez que tem influência na densificação dos compactados, em particular se sinterizados por micro-ondas, como já foi referido.

O difratograma do pó A, onde a presença de ferrite- δ era residual, após a conformação nas condições enunciadas conduziu a um aumento significativo da relação (ferrite+martensite)/austenite. Este facto deve-se à deformação sofrida pelos pós que contribuiu para a antecipação da transformação da austenite em martensite que ocorre, neste caso, acima da temperatura ambiente, com consequências durante a sua sinterização por MO, com já referido para o caso dos pós.

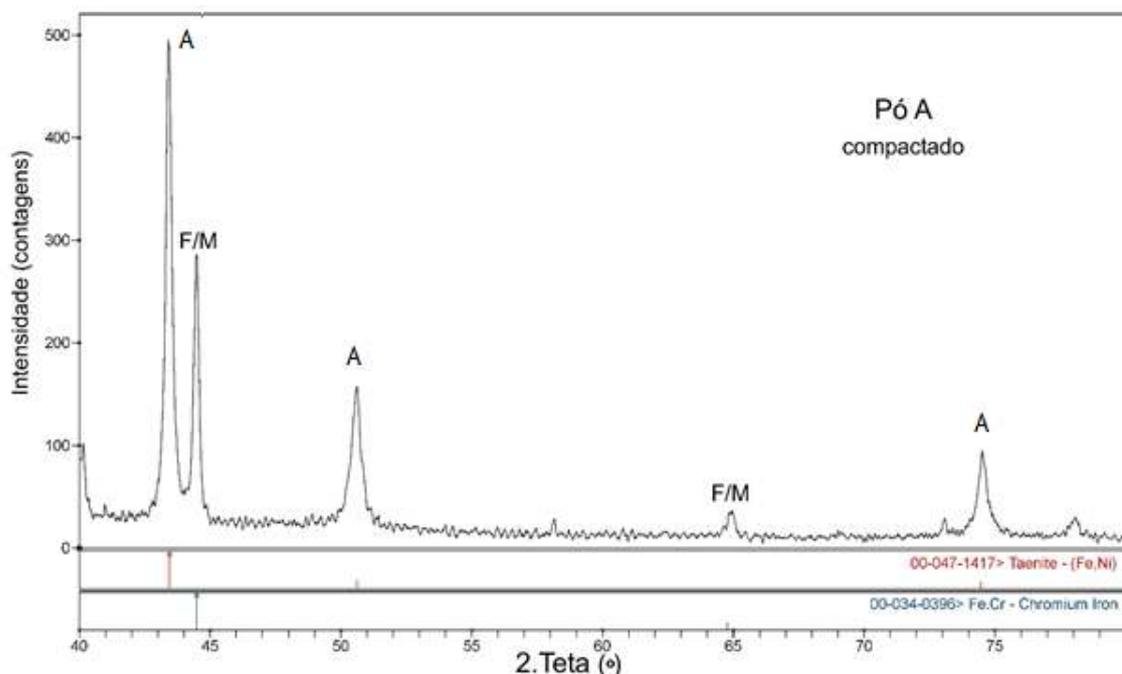


Figura 3.5 – Difratograma do pó A após compactação

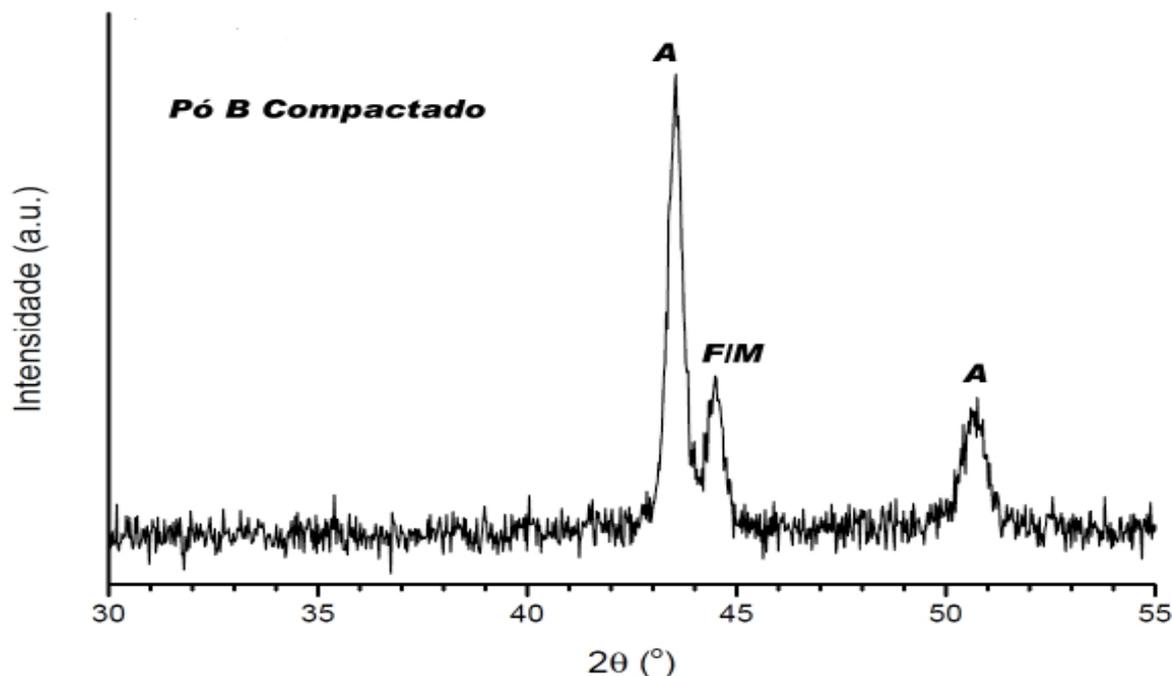


Figura 3.6 – Difratoograma do pó B após compactação

No caso do pó B (Figura 3.6), onde a presença de ferrite- δ era significativa, apesar das condições de conformação serem as mesmas das do pó A, a deformação sofrida pelos pós não induz a formação de martensite ao contrário do pó A, devido à maior proximidade interpartículas.

A densidade em verde dos diversos compactados de pós metálicos foi calculada com base na relação entre a massa e o volume (determinado geometricamente). Os valores médios das densidades em verde para cada pó, após compactação a 860 MPa, estão apresentados desde a Tabela 3.9 à Tabela 3.11.

Tabela 3.9 – Densidade em verde dos pós compactados de aço inoxidável 316L

Pó	Densidade em verde [g/cm ³]	Densidade em verde [% teórica]
A	6,6	82,4
B	6,4	80,7
C (A _{rev})	6,4	81,0
D (B _{rev})	6,3	80,5
E (mistura A+B)	6,6	83,3
F (mistura C+D)	6,5	82,4
G	6,2	78,8

Tabela 3.10 – Densidade em verde dos compactados de pós de aço inoxidável 316L com adição de estanho

Pó	Sn [% pd.]	Densidade em verde [g/cm ³]	Densidade em verde [% teórica]
A	5	6,8	85,4
	10	6,9	88,1
B	5	6,6	83,1
	10	6,7	85,4
C (A _{rev})	5	6,8	85,3
	10	6,9	87,4
D (B _{rev})	5	6,5	82,3
	10	6,6	84,0

Tabela 3.11 – Densidade em verde dos compactados dos pós de aço inoxidável 316L revestidos com níquel, sem e com adição de estanho

Pó	Sn [% pd.]	Densidade em verde [g/cm ³]	Densidade em verde [% teórica]
A-Ni	0	6,47	81,4
	10	6,92	87,8
	20	7,12	91,1
B-Ni	0	6,28	79,7
	10	6,63	84,8
	20	6,90	88,9

Na Tabela 3.12 comparam-se os valores das densidades em verde para os pós A e B, sem e com adição de estanho. São apresentados também os valores da densidade em verde quando estes pós são revestidos com aço 304L e com níquel, sem e com adições de estanho.

Tabela 3.12 – Densidade em verde em função do revestimento e da adição de estanho (% pd.)

Pó	Sn [%]	Densidade em verde [g/cm ³]			Pó	Sn [%]	Densidade em verde [g/cm ³]		
		Não revestido	Revestido a 304L (1)	Revestido com níquel (2)			Não revestido	Revestido a 304L (3)	Revestido com níquel (4)
A	0	6,6	6,4	6,5	B	0	6,4	6,3	6,3
	5	6,8	6,8	-		5	6,5	6,5	-
	10	6,9	6,9	6,9		10	6,7	6,6	6,6
	20	-	-	7,1		20	-	-	6,9

(1) – pó C (A_{rev})

(2) – pó A-Ni

(3) – pó D (B_{rev})

(4) – pó B-Ni

Os valores da densidade em verde são os normais para estes pós prensados com este nível de pressão de compactação. Contudo, há uma tendência para uma ligeira diminuição do valor da densidade em verde para os pós revestidos, com ou sem estanho, quando comparados com os mesmos pós sem revestimento. Isto resulta do facto dos revestimentos aqui utilizados, serem mais duros do que o pó original, consequência da sua nanocristalinidade. De facto, em trabalho anterior [103] foi reportado para estes pós revestidos um valor de dureza superficial de $6,5 \pm 0,4$ GPa determinado por nanoindentação e de 2,3 – 2,5 GPa para os mesmos pós sem revestimento, determinado por microdureza. Esta grande alteração do valor da dureza é consequência da natureza nanométrica do revestimento. Assim, uma maior compacidade resultante da diminuição das forças interpartículas não supera, em termos de valor da densidade verde, o efeito da dureza do revestimento.

As densidades em verde dos compactados aumentam com o incremento do teor de estanho adicionado. Este incremento deve-se ao facto do estanho, embora possuindo densidade inferior ao aço ($\text{Sn} - 7310 \text{ kg.m}^{-3}$ versus aço austenítico – 8000 kg.m^{-3}), ser mais dúctil facilitando a compacidade final para a mesma pressão.

3.2.2 Sinterização em fase sólida

3.2.2.1 Em micro-ondas

Os ciclos (temperatura e duração de patamar isotérmico) adotados para sinterização para a sinterização convencional (vácuo), e da no caso da sinterização em forno micro-ondas estão descritos no capítulo anterior (Tabela 2.7 a Tabela 2.11).

Para além da temperatura e do tempo, a taxa de aquecimento é também um parâmetro importante na sinterização, influenciando no tratamento convencional a evolução da densificação. Taxas de aquecimento mais baixas favorecem a densificação e a forma dos pós é tendencialmente mais arredondada, por efeito da difusão no estado sólido ser mais prolongada no tempo. Porém, uma taxa de aquecimento baixa origina também o crescimento do grão, a eliminação de fronteiras de grão e o aumento da dimensão dos poros por efeito de *Ostwald ripening*, com influência perniciosa nas propriedades mecânicas [90]. Uma taxa de aquecimento muito baixa contribui para dissipar a energia necessária à sinterização. Nestas condições, predomina o mecanismo de difusão à superfície, mas sem que haja praticamente densificação, enquanto para taxas de aquecimento elevadas resultarão em distorções e empenos dos compactados.

Para demonstrar a evolução do aquecimento para os dois tipos de sinterização, em vácuo e por micro-ondas com susceptores a 2.45 GHz – 1 kW, sem a presença de compactados de pó, as curvas típicas de aquecimento para ambos os casos são apresentadas na Figura 3.7 (temperatura de máxima – $1000^\circ\text{C}/10\text{min}$). É apresentada de igual forma a curva do efeito da complementaridade dos susceptores sob o efeito da radiação de micro-ondas.

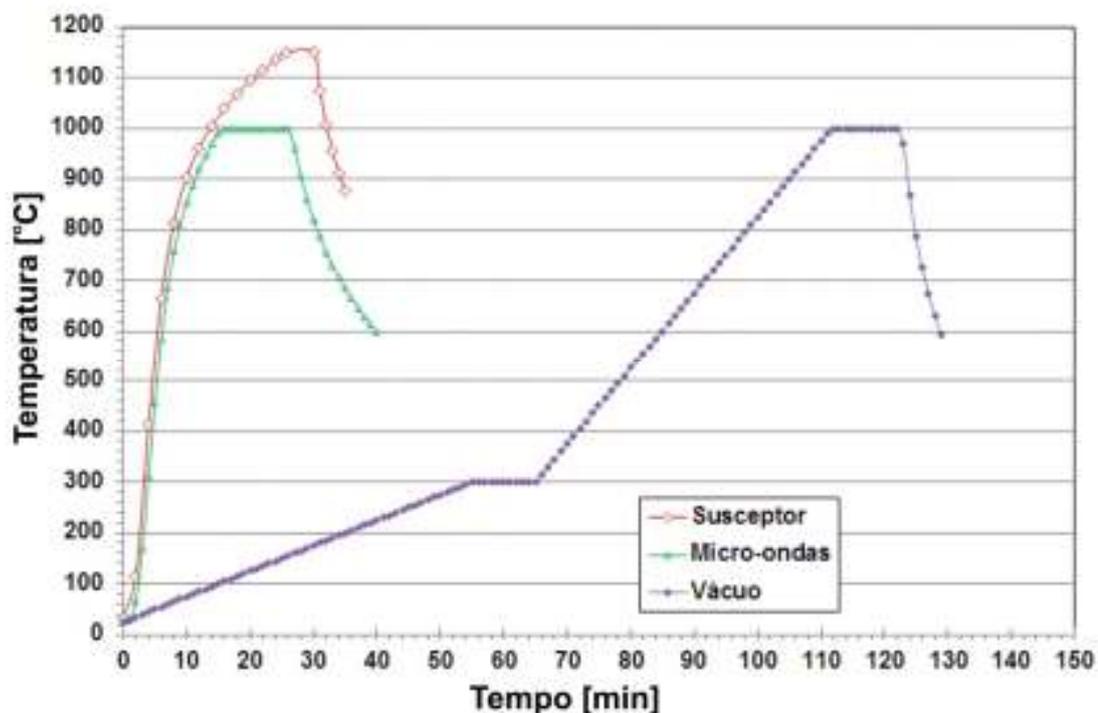


Figura 3.7 – Ciclos de sinterização (1000°C/10min) em forno de vácuo, forno MO e comportamento do susceptor sob efeito da radiação MO (exemplo pó B)

É patente que a taxa de aquecimento é muito superior quando o aquecimento é resultante da radiação de micro-ondas (Tabela 3.13). Podem ser individualizados dois andamentos da taxa de aquecimento; entre os 100°C e os 800°C e entre os 800°C e os 1100°C. No primeiro intervalo de temperatura, entre os 100°C e os 800°C, são atingidas as maiores taxas de aquecimento, da ordem dos 1,6°C/s. Nesta fase os pós compactados, à medida que vão aquecendo, absorvem eficazmente a radiação MO. Este comportamento é devido ao aquecimento volumétrico resultante da interacção da radiação com cada uma das partículas do pó. Como a dimensão média de partícula é variável e o valor da profundidade de penetração da radiação (para o aço em causa da ordem 3 μm), a eficiência do aquecimento dependeu do seu d_{50} , com as partículas a aquecerem individualmente, libertando calor e aquecendo todo o compactado. De notar que os poros existentes no compacto em verde tem um papel no aquecimento do material que não é displicente. Por outro lado, a penetração da radiação micro-ondas depende essencialmente da resistividade ρ e do comprimento da onda (constante) e esta propriedade varia linearmente com a temperatura. No entanto, para temperaturas elevadas (segundo intervalo de temperatura), superiores a 800°C, este comportamento altera-se e a taxa de aquecimento afasta-se da linearidade, resultando numa taxa de aquecimento menor, da ordem dos 0,4°C/s, do que a avaliada para temperaturas inferiores [109, 120, 136, 137, 144-146]. Além disso, este comportamento pode também ser atribuído a uma perda de eficiência do aquecimento devida a uma maior proximidade interpartículas, com o aumento de temperatura. De notar que o aquecimento híbrido com susceptor pode ajudar a diminuir o gradiente de temperatura entre o interior e o exterior do compactado.

Tabela 3.13 – Evolução da temperatura medida nos compactados durante o aquecimento em forno MO

Intervalo de temperatura [°C]	Tempo médio [min]	Taxa média de aquecimento [°C/s]	
		Intervalo [°C/s]	Ciclo [°C/s]
100°C – 800°C	7,5	≈ 1,6	≈ 0,9
800°C – 1100°C	12,0	≈ 0,4	

Numa primeira fase, foram sinterizados em fase sólida os pós de base e as misturas dos dois pós A e B (50:50) sem e com revestimento por aço. Foi ainda utilizado, para evidenciar a influência do tamanho de partículas na sinterização por micro-ondas, um terceiro pó (G) com o mesmo factor de forma do pó B, mas de menor dimensão ($d_{50} = 3 \mu\text{m}$), embora com um teor superior da fase ferrite/martensite, que faz decrescer ligeiramente a sua resistividade. O tamanho de partícula dos pós metálicos por si só influencia o seu aquecimento volúmico [134, 142, 143], aquecendo homoganeamente as partículas com dimensões mais próximas do valor de profundidade de penetração da radiação MO. Quando as partículas são da ordem do valor da profundidade de penetração da radiação a absorção da radiação é efectiva e o aquecimento é rápido [134].

Como já referido, os pós de aço aquecem muito mais rapidamente quando sujeitos à radiação de micro-ondas do que se aquecidos por meios convencionais. Por este facto, encurta-se assim o tempo total do ciclo, sem que tenham sido observadas distorções nos compactados em resultado do aquecimento volumétrico homogéneo promovido pela radiação de micro-ondas. Assim, tal como tinha sido referenciado no estado da arte, fica demonstrado que os pós de aço inoxidável austeníticos aquecem muito mais rapidamente em forno micro-ondas, onde as taxas de aquecimento, sob efeito da radiação, são substancialmente superiores às dos fornos convencionais, resultando em ciclos de menor duração e contribuindo para o aumento da eficiência energética com as vantagens anteriormente enunciadas.

Os ciclos de sinterização em fase sólida em forno micro-ondas foram realizados preliminarmente em atmosfera de N_2 e $\text{N}_2+7\%\text{H}_2$. A difração de raios X dos sinterizados nestas atmosferas (Figura 3.8), revelou a existência de um composto rico em azoto, Cr_2N , considerado indesejável, pois reduz o crómio em solução sólida na matriz de ferro. A sua formação, qualquer que seja a forma de aquecimento em atmosferas de N_2+H_2 , podia ocorrer apenas no arrefecimento, mas tal só poderia ser evitado para taxas de arrefecimento entre os 3 a $7,5^\circ\text{C/s}$ [74, 75] o que foi impossível para as condições de experimentação utilizadas na realização deste estudo. Mesmo para MO, em que os valores das taxas de arrefecimento observadas eram compatíveis com a sua formação, pois o arrefecimento foi realizado no interior do invólucro cerâmico. Contudo, de acordo com os difratogramas (Figura 3.8) é patente que para a maior duração de patamar adotado há maior precipitação de nitreto de crómio. A maior parte da precipitação ocorre durante o patamar de sinterização de 60 minutos a 1000°C , por formação de nitretos que empobrecem a austenite em crómio e favorecem a formação da fase martensítica, como se pode observar pela comparação dos difratogramas a) e b) da Figura 3.8.

A não opção por outra atmosfera em que o azoto fosse substituído por argon, resultou do facto de vários autores [75, 76] afirmarem que este gás estabiliza a porosidade final, pois ao não se dissolver no aço, dificulta a densificação total dos compactados. Em consequência, só quando se recorreu à presença de uma fase

líquida responsável pela consolidação é que a composição da atmosfera de sinterização foi alterada para Ar+7%H₂.

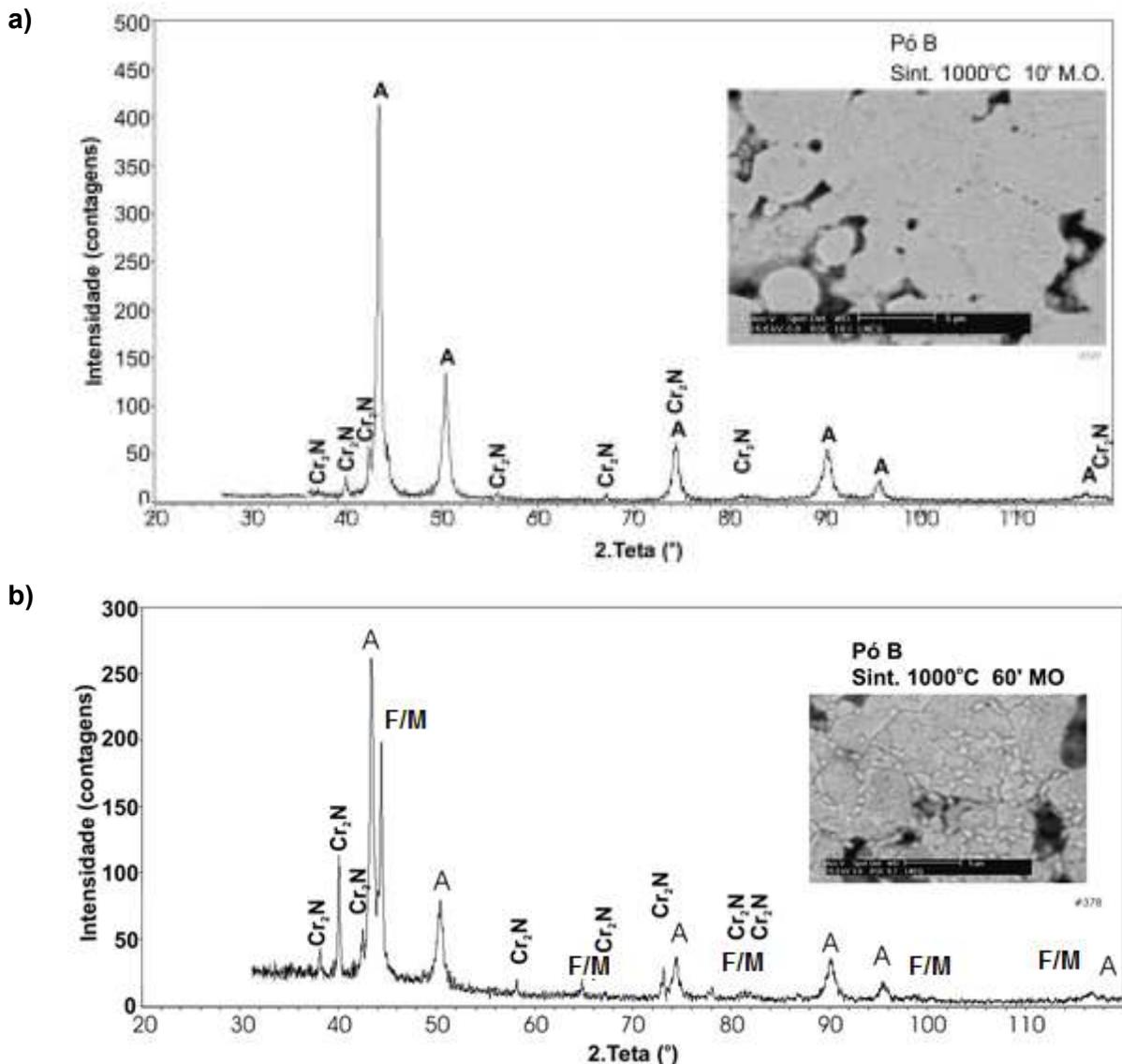


Figura 3.8 – Difração de raios X do pó B sinterizado a 1000°C em MO (N₂+7%H₂)
(A – austenite; F/M – ferrite/martensite)

a) Pó B sint. 1000°C/10min ; b) Pó B sint. 1000°C/60min

Os pós de aço inoxidável 316L utilizados neste trabalho, por não terem uma estrutura completamente austenítica apresentam um comportamento não totalmente paramagnético em particular, os pós com $d_{50} \leq$ pó B apresentaram comportamento magnético, por aproximação de um ímã natural (Figura 3.2). Para evidenciar o possível efeito das condições de sinterização na constituição física dos sinterizados em micro-ondas e em vácuo eles foram testados para aquilatar do seu grau de magnetismo. Após sinterização em fase sólida (vácuo), os sinterizados apresentaram um comportamento magnético residual comparativamente com os resultantes de micro-ondas. Este facto poderá ser explicado como resultado por um lado da formação de nitretos de crómio e, conseqüentemente, como referido da diminuição do teor de crómio na austenite, logo favorece a formação da martensite (cf. Diagrama de Schaeffler).

3.3 Sinterização em fase sólida dos pós 316L

Após definição das condições operatórias da sinterização é intuito da presente secção pôr em evidência o efeito dos 5Ss dos pós, para condições análogas de compactação, pelo uso da radiação de micro-ondas, tendo como padrão a sinterização convencional em vácuo. A presença da fase magnética só ocorre em quantidade significativa nos sinterizados por MO, no entanto, a sua presença não afetará o efeito do MO, uma vez que a martensite/ferrite só se forma durante o arrefecimento.

3.3.1 Compactados de pós 316L (AISI-SAE)

3.3.1.1 Micro-ondas

Na Tabela 3.14 estão compilados os valores médios de porosidade (%) calculados por análise de imagem, na Tabela 3.15 as imagens de morfologia e distribuição dos poros para cada caso e na Tabela 3.16 e Tabela 3.17 as microestruturas dos sinterizados em aço inoxidável 316L, organizados em função da temperatura e tempo de patamar de cada ciclo.

Tabela 3.14 – Valor médio de porosidade (%) nos pós 316L sinterizados em MO (N₂+7%H₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar

Pó	d ₅₀ [μm]	10 min		60 min		
		1000°C	1100°C	950°C	1000°C	1100°C
G	3	3,4 ± 2,0	0,2 ± 0,1	2,7 ± 2,0	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,2
B	7	5,1 ± 1,3	0,7 ± 0,3	4,8 ± 1,5	2,3 ± 0,5	1,3 ± 0,2
A	36	6,0 ± 1,1	3,1 ± 1,6	6,0 ± 1,0	7,4 ± 1,5	3,7 ± 0,9
E (mistura A+B)	21	5,2 ± 1,1	1,4 ± 0,3	5,8 ± 0,9	6,7 ± 1,3	4,7 ± 1,9

Em geral, os pós sinterizados apresentaram níveis de porosidade final relativamente baixos apesar de sinterizados a temperaturas muito inferiores às adotadas na sinterização convencional de pós metálicos equivalentes aos utilizados neste trabalho [198].

No entanto, é de realçar que para ciclos de temperatura/tempo idênticos, a porosidade dos sinterizados decresce com a diminuição do tamanho de partícula, como seria expectável. Assim, o pó G (d₅₀ = 3,0 μm) é o que dá origem a uma maior densificação contrariamente ao pó A (d₅₀ = 35,8 μm), que mesmo para a mais elevada temperatura (1100°C) e maior tempo de manutenção de 60 minutos apresenta valores de porosidade de cerca de 4%. Estes valores são excelentes tendo em consideração que a temperatura máxima de sinterização é muito inferior à adotada em sinterização convencional.

Relativamente aos ciclos de sinterização com duração de 10 minutos, é visível que um aumento de 100°C na temperatura máxima de sinterização implica, em geral, uma diminuição entre 50 a 80% da porosidade. Já para os ciclos mais longos, de 60 minutos de manutenção à temperatura máxima, este aumento do tempo parece ser mais eficiente apenas para os pós com $d_{50} \leq 7 \mu\text{m}$, quando a temperatura de sinterização é de 1000°C. Na verdade, o pó G apresentou um ligeiro aumento da porosidade, quando se aumentou a temperatura de sinterização de 1000°C para 1100°C. A análise da porosidade aos pós mais grosseiros, A e E, revelou que para a mesma temperatura de sinterização, o aumento da duração de patamar de sinterização de 10 para 60 minutos, não só não reduz o valor da porosidade, como o incrementa. Em geral, na mistura designada por pó E, são os pós de maior dimensão que determinaram a densificação, à exceção dos tempos mais curtos de manutenção (10 min) e temperaturas mais elevadas de sinterização (1100°C), para os quais apresenta uma excelente densificação. A não redução da porosidade pelo aumento da temperatura e do tempo de sinterização pode ser atribuído ao efeito de coalescência dos poros, em que os maiores crescem à conta dos mais pequenos (crescimento (*ripening*) de *Ostwald*), com o incremento do tempo. De salientar que a não diminuição da porosidade a partir de um certo tempo de patamar de sinterização pode ser atribuída ao decréscimo da absorção da radiação electromagnética promotora da densificação, ficando então o compactado apenas sob a influência do efeito térmico dos susceptores.

Tabela 3.15 — Porosidade nos pós de aço 316L não revestidos, sinterizados em MO (N₂+7%H₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar

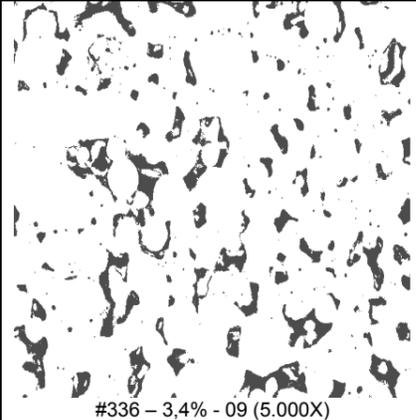
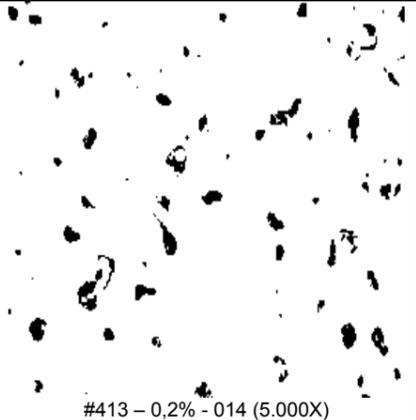
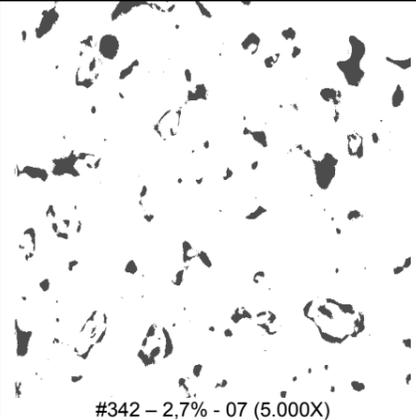
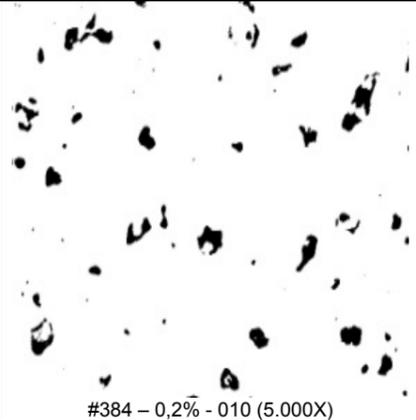
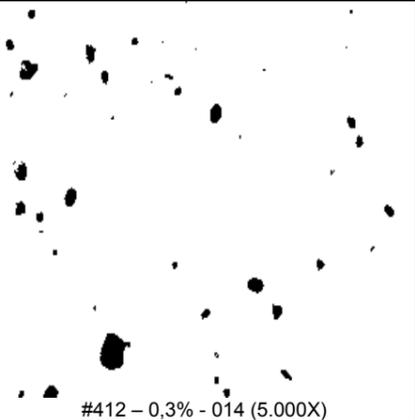
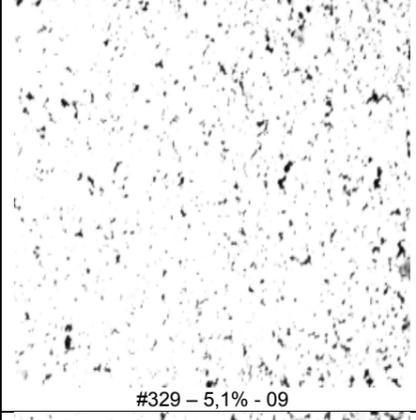
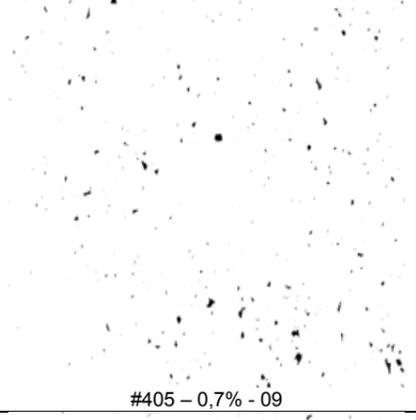
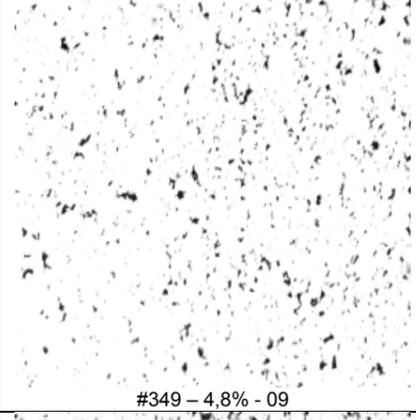
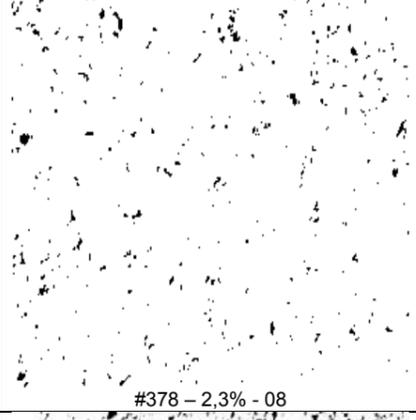
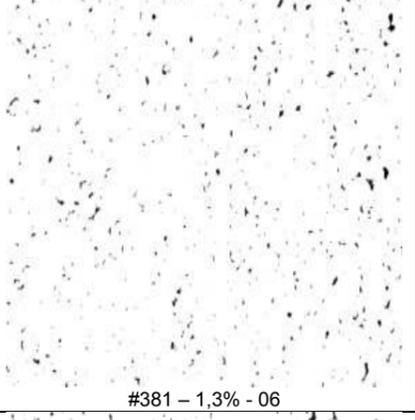
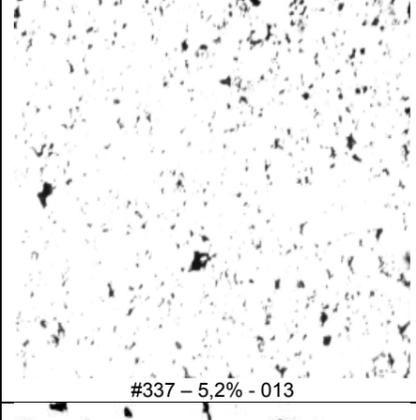
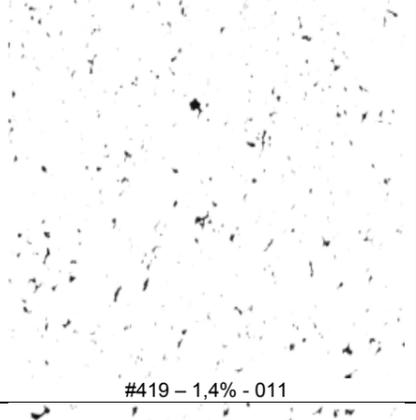
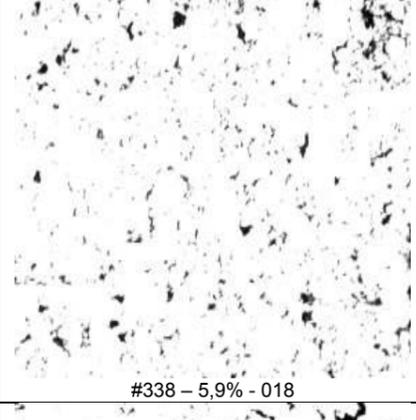
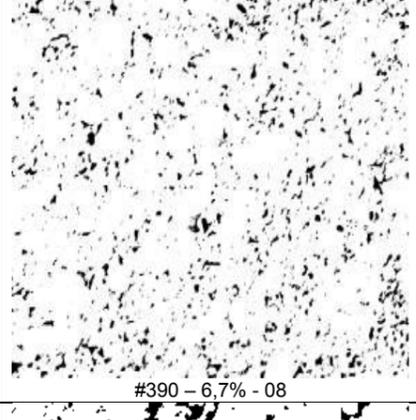
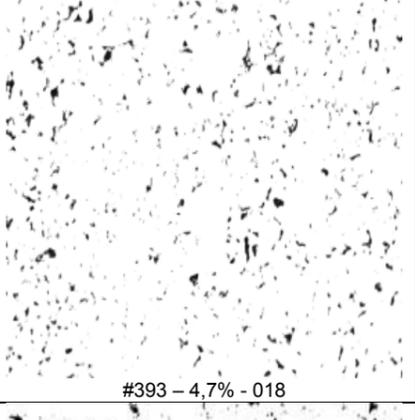
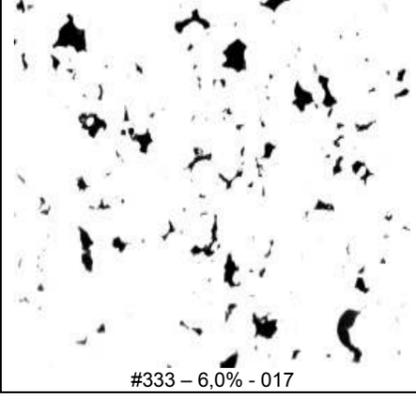
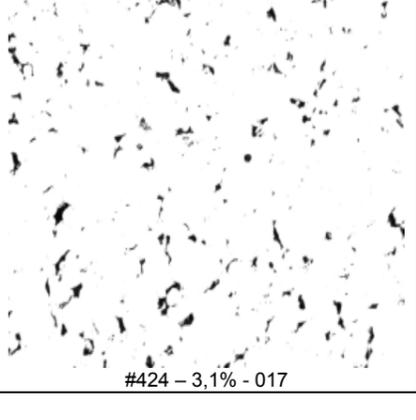
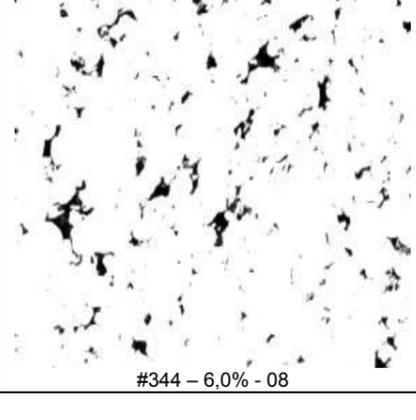
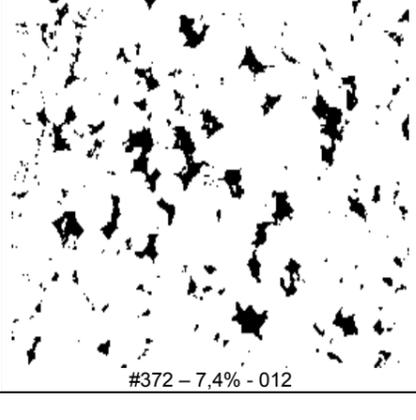
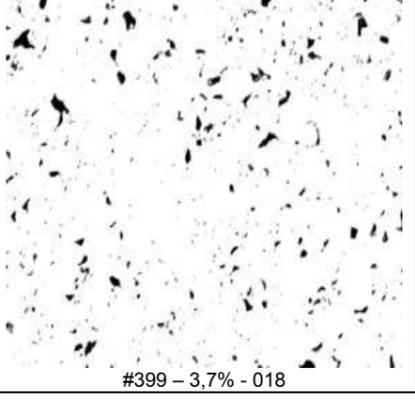
Pó	d ₅₀ μm	10 min		Pó	d ₅₀ μm	60 min		
		1000°C	1100°C			950°C	1000°C	1100°C
G	3 (MEV 5.000X)	 #336 – 3,4% - 09 (5.000X)	 #413 – 0,2% - 014 (5.000X)	G	3 (MEV 5.000X)	 #342 – 2,7% - 07 (5.000X)	 #384 – 0,2% - 010 (5.000X)	 #412 – 0,3% - 014 (5.000X)
B	7	 #329 – 5,1% - 09	 #405 – 0,7% - 09	B	7	 #349 – 4,8% - 09	 #378 – 2,3% - 08	 #381 – 1,3% - 06
E	21	 #337 – 5,2% - 013	 #419 – 1,4% - 011	E	21	 #338 – 5,9% - 018	 #390 – 6,7% - 08	 #393 – 4,7% - 018
A	36	 #333 – 6,0% - 017	 #424 – 3,1% - 017	A	36	 #344 – 6,0% - 08	 #372 – 7,4% - 012	 #399 – 3,7% - 018

Tabela 3.16 – Microestruturas dos pós de aço 316L não revestidos, sinterizados em MO (N₂+7%H₂) – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)

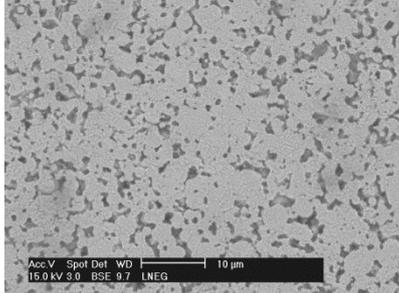
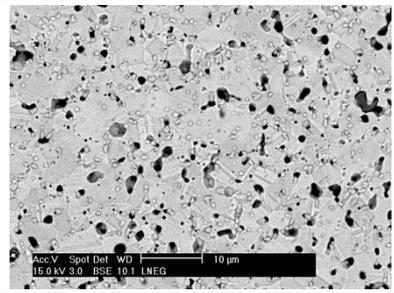
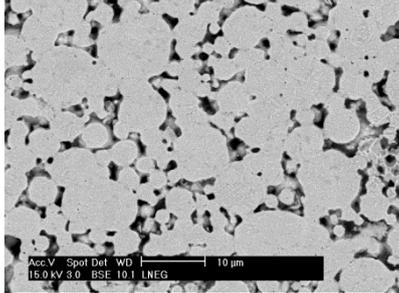
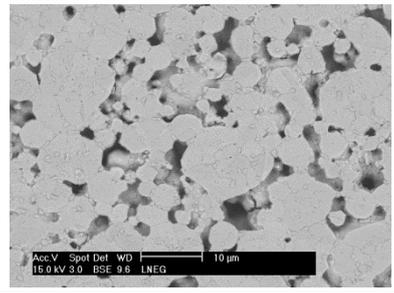
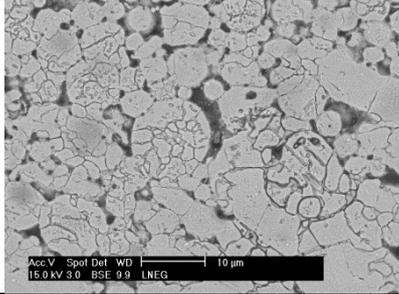
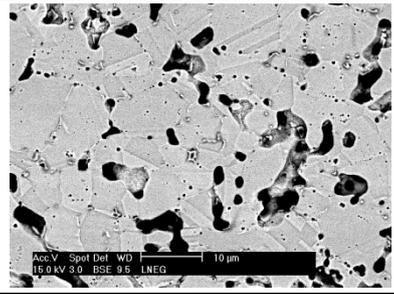
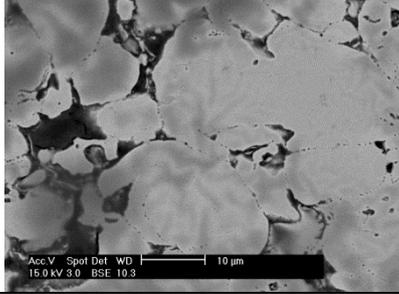
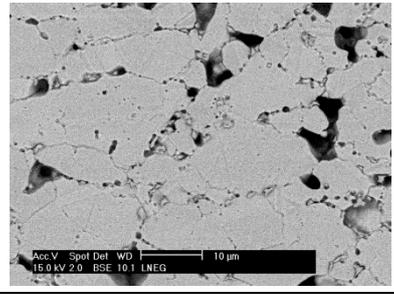
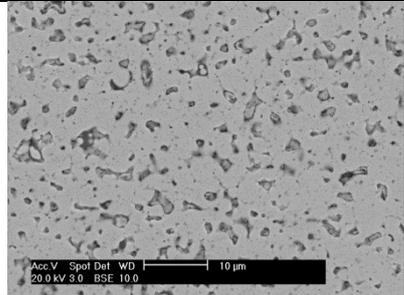
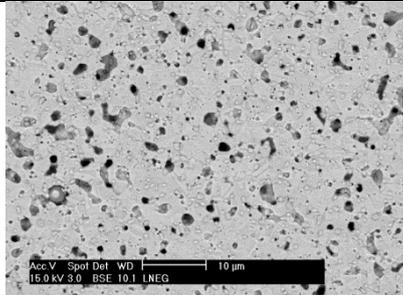
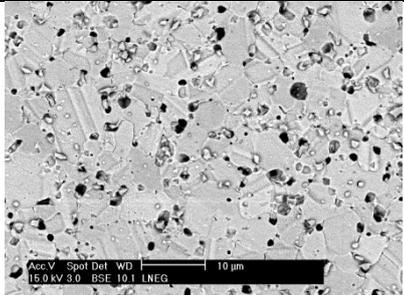
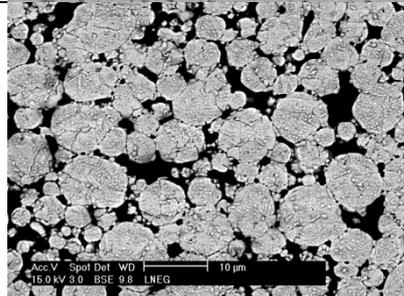
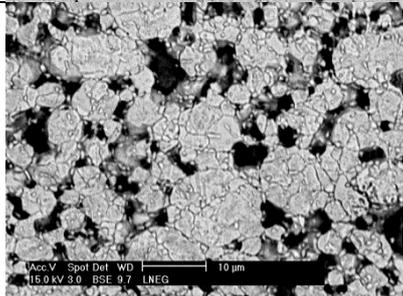
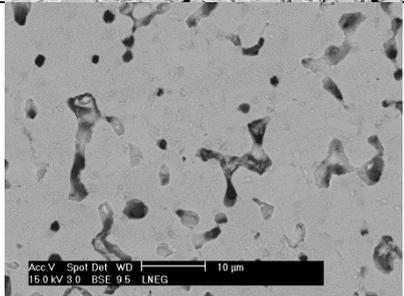
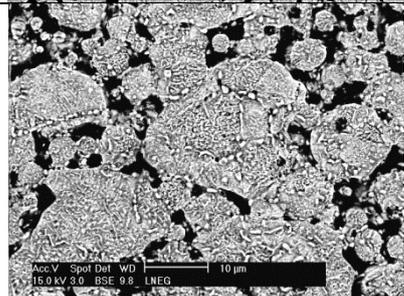
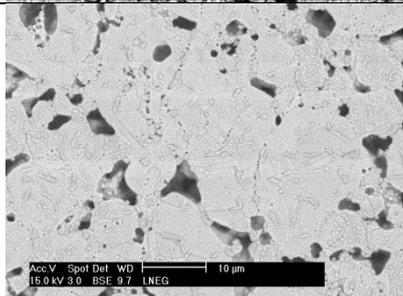
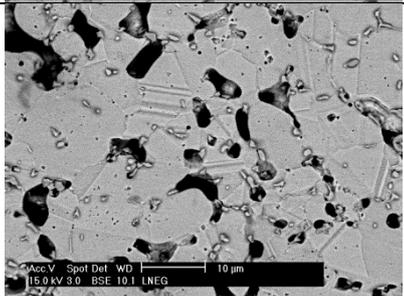
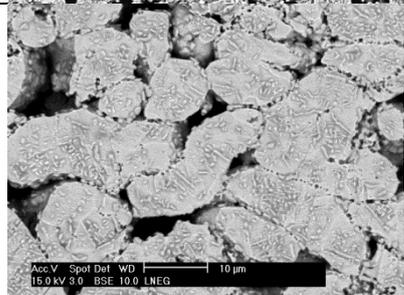
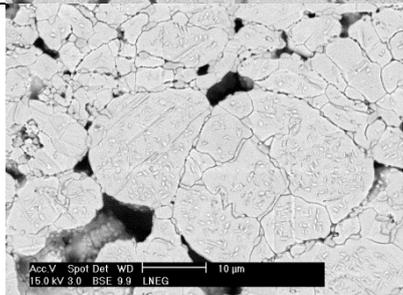
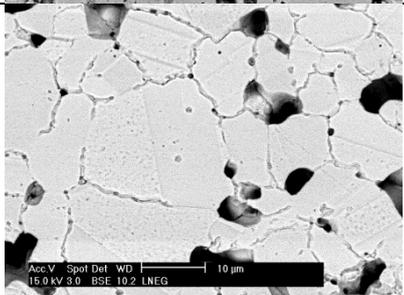
Pó	10 min	
	1000°C	1100°C
G		
B		
E (mistura A+B)		
A		

Tabela 3.17 – Microestruturas dos pós de aço 316L não revestidos, sinterizados em MO (N₂+7%H₂) – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)

Pó	60 min		
	950°C	1000°C	1100°C
G			
B			
E (mistura A+B)			
A			

As microestruturas resultantes da sinterização em micro-ondas dos pós em estudo confirmam a presença de porosidade variável com as condições de deposição e salientam o papel da granulometria micrométrica e factor de forma próximo de 1, dos pós iniciais. De notar que para um tamanho de partícula d_{50} superior a 3 μm é visível não só o seu caráter policristalino, mas também a presença de maclas no interior do grão resultantes da deformação, após consolidação/sinterização. Além disso, é também patente a existência de precipitação que ocorreu durante o processamento, quer nas fronteiras de grão quer no seu interior, de carbonetos e de nitretos de cromo, em particular para os sinterizados a partir de pós de maior dimensão (A e E) e maiores tempos de sinterização. Uma análise mais detalhada da microestrutura dos pós designados por E após sinterização (Figura 3.9) mostra a presença de maclas e

de alguns precipitados. A composição química das heterogeneidades alongadas que se observam no interior dos grãos, de acordo com a análise química e com a forma poder-se-á associá-las a maclas no interior de grãos constitutivos das partículas antes da sinterização.

Após sinterização em micro-ondas, a superfície do sinterizado parece apresentar uma película de óxido apesar da atmosfera protectora utilizada (Figura 3.9 - espectros EDS). Este resultado pode ser consequência do facto de, embora ter sido utilizado um cilindro de sílica, onde a atmosfera protetora está confinada junto ao material, ter havido durante o processo, difusão de oxigénio para o interior do forno, já que este não era suficientemente estanque. A pressão parcial de oxigénio junto aos sinterizados poderá ser menor comparada com a existente no exterior do cilindro, facilitando a difusão do oxigénio da zona de maior para a de menor pressão. Os óxidos aparentam ser essencialmente de silício e de crómio, resultantes da afinidade destes elementos, constituintes da composição química dos pós, para o oxigénio (Figura 3.9). Estes óxidos podem estar localizados principalmente nas fronteiras de grão com influência perversa nas propriedades mecânicas do aço.

A análise comparativa das microestruturas dos sinterizados por micro-ondas e vácuo, aponta para uma diferença nas fronteiras e no tamanho de grão existentes em cada partícula, quando o aquecimento ocorre a temperaturas de 1000°C e 1100°C, em particular para a duração de patamar de sinterização de 60 minutos e o valor de d_{50} superior a 3 µm. A evolução do tamanho de grão permite evidenciar o efeito da radiação de micro-ondas no crescimento do grão propriamente dito, limitando o seu crescimento, como já foi referido por vários autores [1, 127, 155, 199].

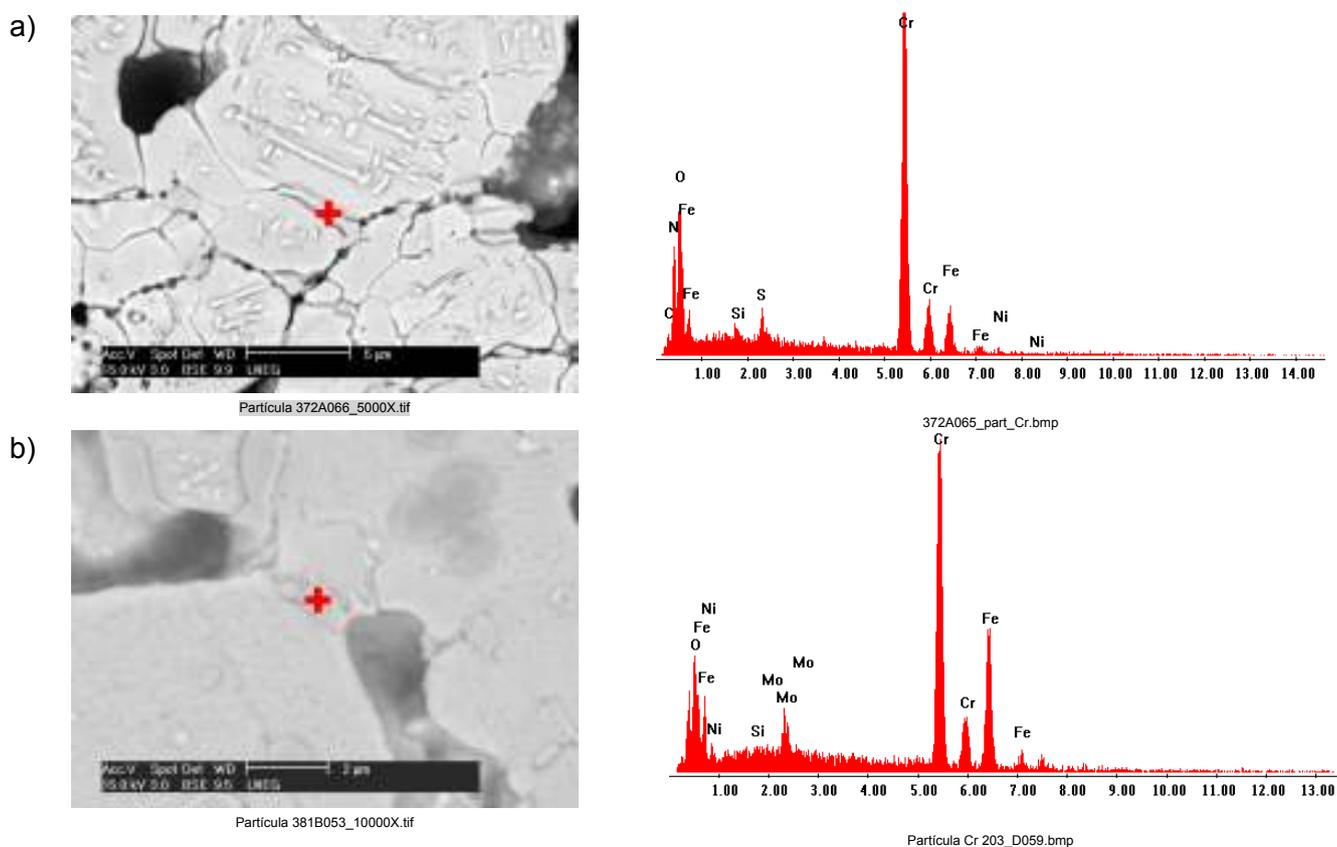


Figura 3.9 – Microestrutura e espectro de dispersão de energia dos pós de aço inoxidável 316L não revestidos, sinterizados em MO

Pó A – 1100°C / 60 min, $N_2+7\%H_2$; b) Pó B – 1100oC / 60 min. $N_2+7\% H_2$

A análise dos difratogramas de raios X (Figura 3.10 e Figura 3.11) torna evidente que o tamanho da partícula tem um papel significativo, nas fases finais presentes após tratamento a 1100°C durante 60 min. Posteriormente à conformação, a relação de (ferrite-martensite)/austenite não é muito diferente, em particular, para os pós A e B. O pó G mantém a sua estrutura preferencialmente ferrítico/martensítica. No entanto, para os pós A e G esta relação mantém-se após sinterização, atenuando-se com o aumento de temperatura, ou seja é visível que a austenite assume um papel dominante com o aumento das condições de aquecimento e manutenção durante o tratamento térmico. Em contrapartida, no caso dos pós de menor dimensão (B e G) (Figura 3.11) observam-se dois comportamentos distintos. No caso do pó B, é claro que a temperatura e o tempo de manutenção contribuem não para formar a fase de equilíbrio austenite mas, em contrapartida, para aumentar a presença da fase ferrítico/martensítica, evidenciando um aumento do estado de tensão resultante do tratamento térmico por MO. Para sinterizados às mesmas temperaturas mas a partir de pós mais finos ou seja $d_{50} = 3 \mu\text{m}$, embora para temperaturas e tempos reduzidos revelem a manutenção de uma estrutura quase totalmente ferrite/martensite, para temperaturas de 1100°C após 10 minutos de patamar de sinterização já ocorre a formação de austenite, que atinge quase 100% nos ciclos para 60 minutos de duração de patamar de sinterização. Este diferente comportamento resulta do facto da penetração da radiação de micro-ondas no caso das partículas de $3 \mu\text{m}$ ser total, não criando qualquer gradiente de temperatura.

Em contrapartida no caso do sinterizado a partir do pó B (Figura 3.11), como a partícula em média é cerca de duas vezes a penetração do MO, é criado um estado de tensões que contribui para o reforço da fase martensítica em detrimento da austenite. Neste caso, que se pode considerar crítico, a dimensão d_{50} da partícula não é suficientemente grande para que a zona não aquecida seja bastante significativa de modo a que não ocorra um estado de tensões considerável, como foi o observado para os sinterizados a partir de pó A, onde a austenite é a fase predominante (Figura 3.10).

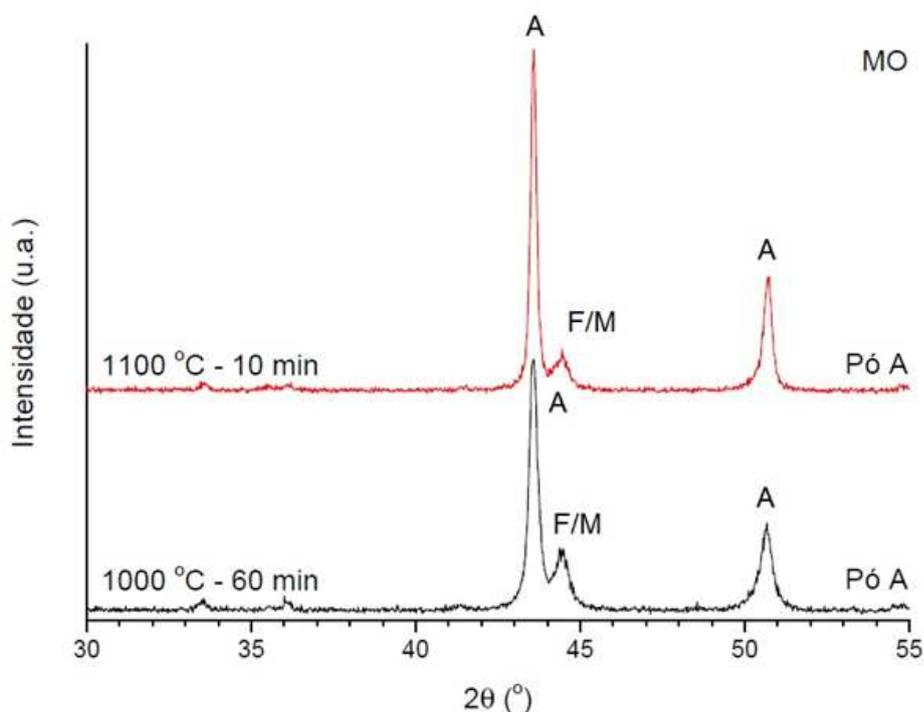


Figura 3.10 – Difratograma do sinterizado de pó A a 1000°C/60 min e 1100°C/10 min em MO ($\text{N}_2+7\%\text{H}_2$) (A – austenite; F/M – ferrite/martensite)

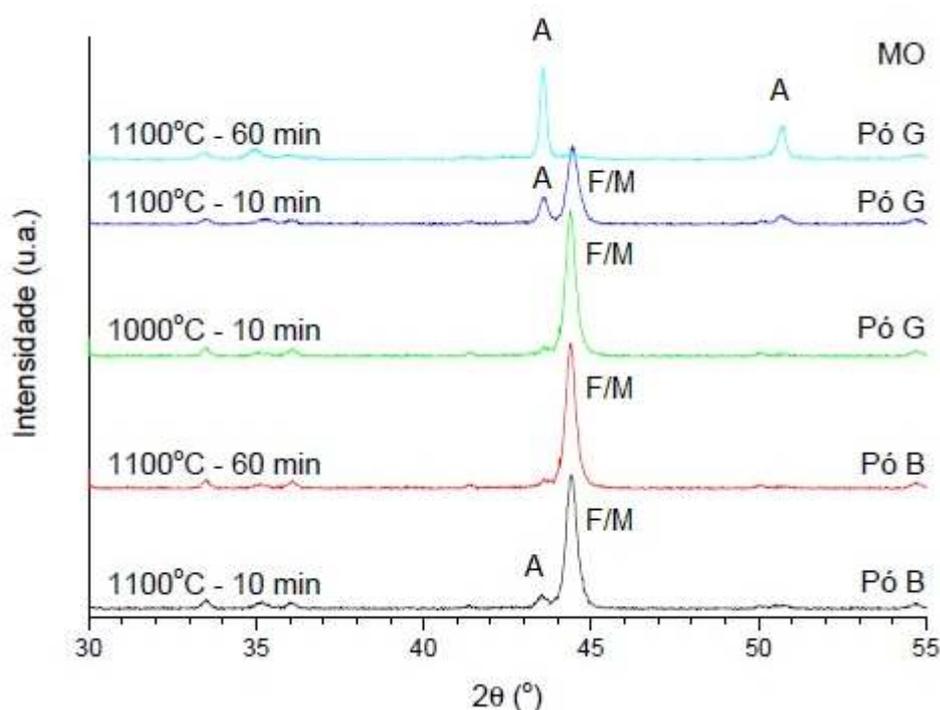


Figura 3.11 – Difratoograma dos sinterizados de pós B e G em MO (N₂+7%H₂) (A – austenite; F/M – ferrite/martensite)

3.3.1.2 Vácuo

Como já referido anteriormente, os ciclos de sinterização realizados em vácuo tiveram como objectivo comparar resultados com os realizados em forno micro-ondas.

Antes de cada ciclo foi realizado vácuo no forno até se atingir a pressão de $1,3 \times 10^{-3}$ Pa ($1,3 \times 10^{-5}$ mbar) e no final de cada ciclo, os sinterizados foram mantidos no interior do forno, em vácuo, arrefecendo naturalmente até à temperatura ambiente.

Na Tabela 3.18 a Tabela 3.20 são apresentados respectivamente os valores médios de porosidade (%) dos pós em estudo sinterizados em vácuo e as imagens de morfologia e distribuição dos poros para cada caso.

Tabela 3.18 – Quadro comparativo de valores médios de porosidade (%) nos pós 316L não revestidos, sinterizados em MO (N₂+7%H₂) /Vácuo – ciclo de 10 minutos de duração de patamar

Pó	d ₅₀ [μm]	MO		Vácuo	
		1000°C	1100°C	1000°C	1100°C
G	3	3,4 ± 2,0	0,5 ± 0,1	3,2 ± 1,7	0,1 ± 0,5
B	7	5,1 ± 1,3	0,7 ± 0,3	6,6 ± 1,1	4,8 ± 0,4
A	36	6,0 ± 1,1	3,1 ± 1,6	9,8 ± 1,6	7,1 ± 1,5
E (mistura A+B)	21	5,2 ± 1,1	1,4 ± 0,3	10,3 ± 1,7	7,9 ± 1,2

Tabela 3.19 – Quadro comparativo de valores médios de porosidade (%) nos pós 316L não revestidos, sinterizados em MO (N₂+7%H₂) /Vácuo – ciclo de 60 minutos de duração de patamar

Pó	d ₅₀ [μm]	MO		Vácuo	
		1000°C	1100°C	1000°C	1100°C
G	3	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,2	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0
B	7	2,3 ± 0,5	1,3 ± 0,2	1,1 ± 0,3	3,6 ± 0,3
A	36	7,4 ± 1,5	3,7 ± 0,9	3,2 ± 0,6	3,7 ± 1,1
E (mistura A+B)	21	6,7 ± 1,3	4,7 ± 1,9	2,1 ± 0,8	4,0 ± 0,8

Da comparação dos pós sinterizados por micro-ondas com os sinterizados em vácuo, pode-se referir o seguinte:

- Quando o tamanho da partícula de pó é da ordem de d₅₀ = 3 μm o ciclo de sinterização e o tipo de sinterização não influenciam a densificação, que atinge os valores máximos;
- Para duração de patamar de sinterização de 10 minutos, em MO a porosidade é inferior para a generalidade dos pós;
- Quando a temperatura é de 1000°C a duração do patamar de sinterização é de 60 minutos e as dimensões do pó inicial superiores a 20 μm, o processamento em vácuo apresenta maior eficiência na densificação que o processamento em micro-ondas. No entanto, para 1100°C a densificação é semelhante, para os dois sistemas.

Contudo, é de salientar que as medições da porosidade são aproximadas e quanto mais pequeno fôr o poro, mais difícil é a sua deteção por métodos de análise de imagem.

As microestruturas dos pós não revestidos, sinterizados em vácuo, estão apresentadas para uma manutenção à temperatura de sinterização de 1000°C e 1100°C, durações de patamar de 10 minutos (Tabela 3.21) e 60 minutos (Tabela 3.22).

As microestruturas dos diversos sinterizados nas condições definidas nos pontos anteriores são maioritariamente constituídas por grãos de austenite bem definidos, quer em vácuo quer em micro-ondas, fronteiras de grão finas e ampla maclagem. No entanto, o tamanho de grão dos sinterizados em vácuo apresenta uma tendência para maior tamanho de grão. Para além da coalescência do grão, há também um aumento da dimensão dos poros por efeito de *Ostwald* dado que a taxa de aquecimento adoptada dificulta a difusão necessária ao fecho dos poros, e que será tanto maior quanto mais o pó se afastar de d₅₀ = 3 μm.

A Figura 3.12 mostra o efeito do tamanho de partícula e das condições de sinterização na microestrutura do aço 316L. É evidente que são os pós com d₅₀ = 3 μm os que mais facilmente apresentam uma microestrutura típica de um aço vazado com idêntica composição.

A análise em MEV das microestruturas revelou, para além de uma estrutura de grão austenítico, a presença de algumas partículas localizadas principalmente nas fronteiras de grão, como anteriormente referido. Recorrendo à espectroscopia de dispersão de energia (EDS) para análise elementar qualitativa, foram identificados picos referentes aos seguintes elementos: oxigénio, silício e crómio (Figura 3.12). Apesar de no decurso da sinterização ser possível eliminar ou reduzir a maior parte dos óxidos, no caso do SiO₂ este óxido é de difícil redução, podendo reduzir-se parcialmente durante a sinterização. Estes precipitados afectam as propriedades finais do aço, como a resistência ao choque, à fadiga e à corrosão. A presença de SiO₂ resulta do processo de atomização, em particular durante o arrefecimento das partículas, permanecendo este óxido na microestrutura do aço [21, 40-43].

Tabela 3.20 – Porosidade nos pós de aço 316L não revestidos, sinterizados em vácuo – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar

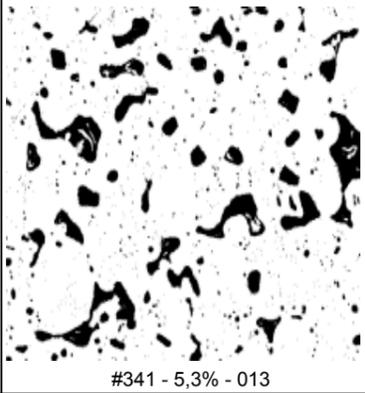
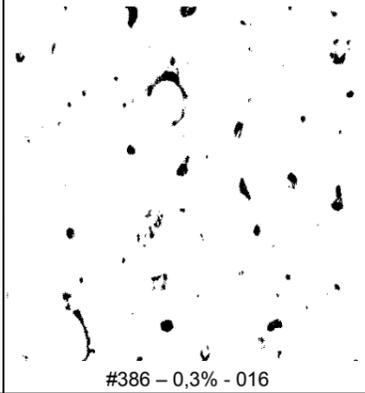
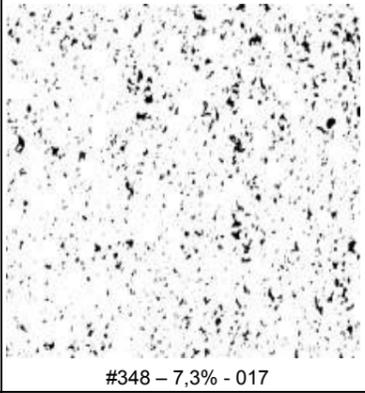
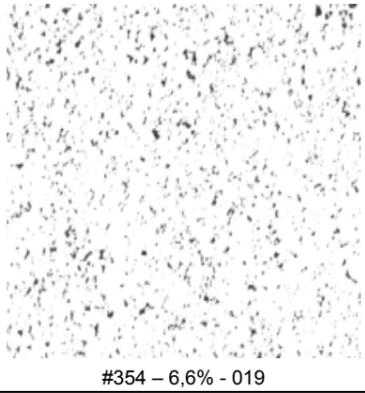
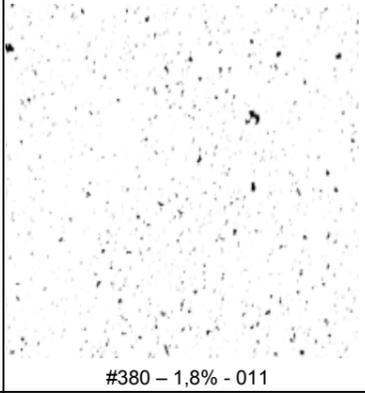
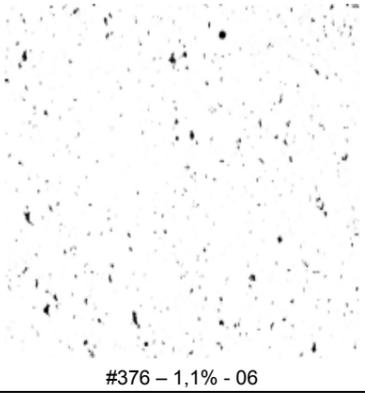
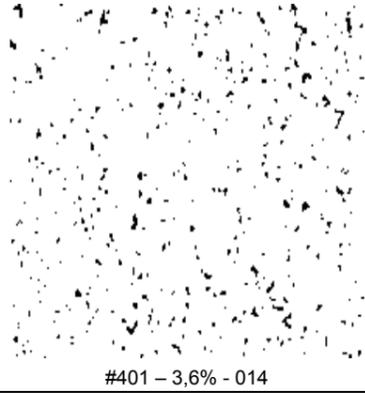
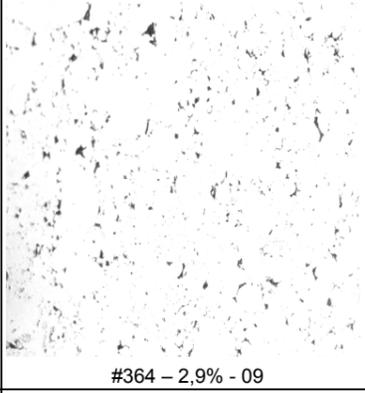
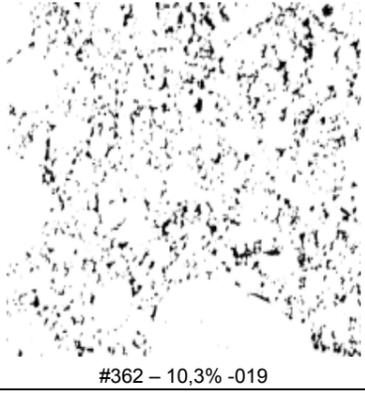
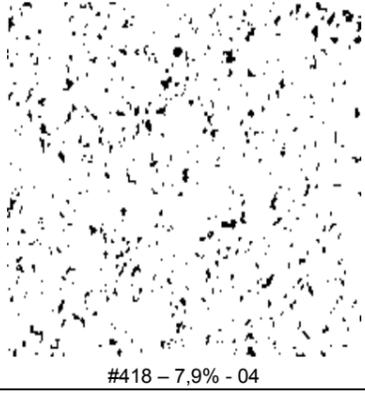
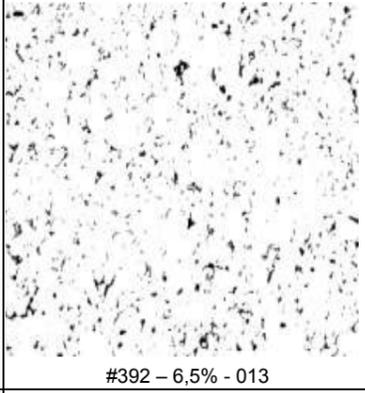
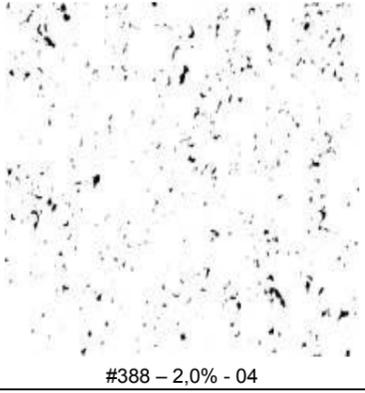
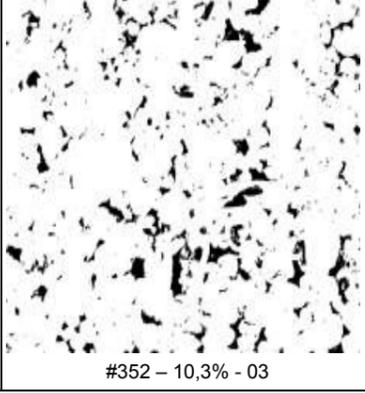
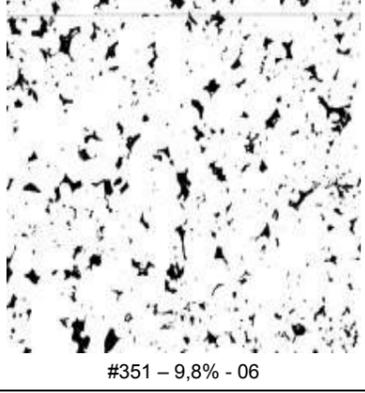
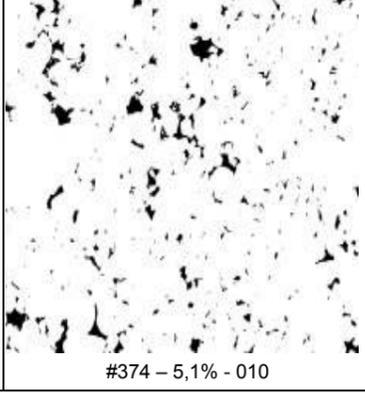
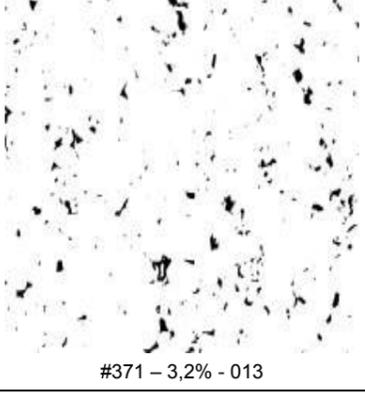
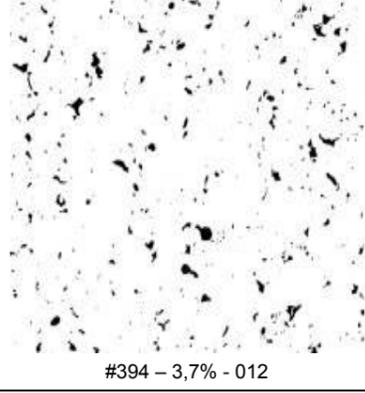
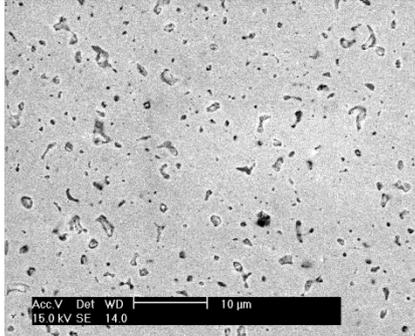
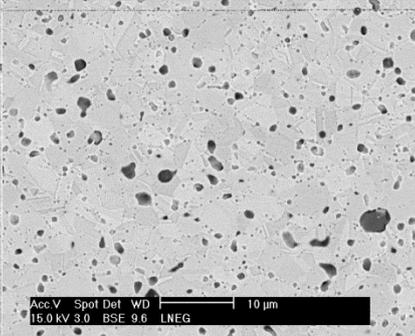
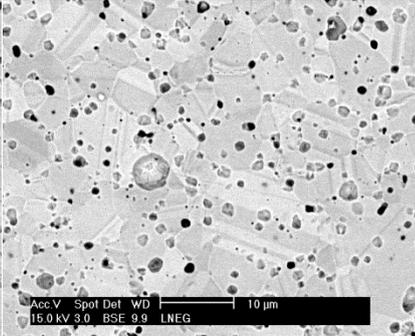
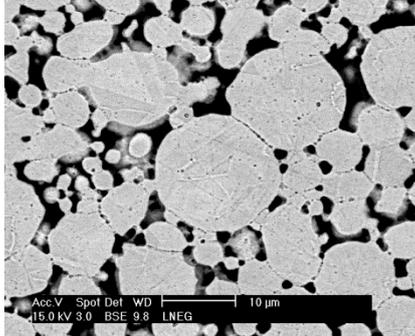
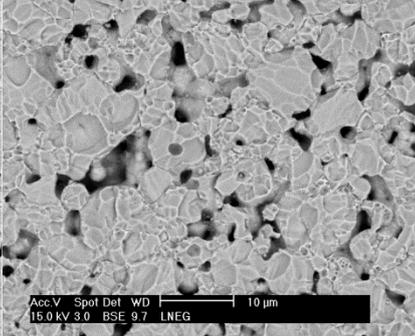
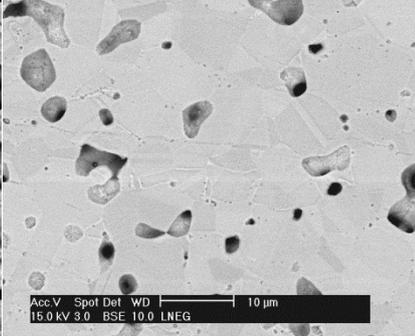
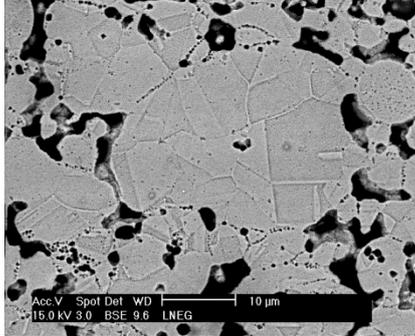
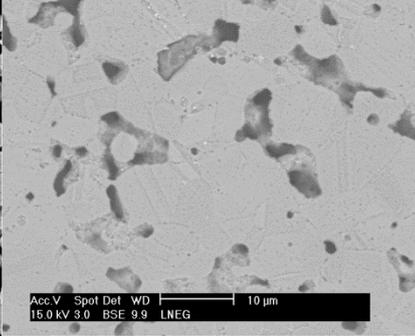
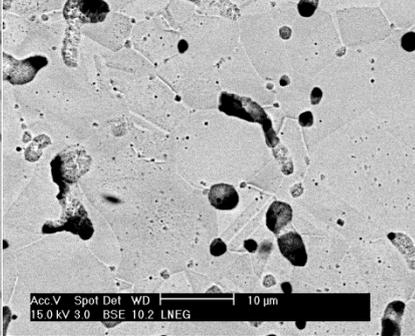
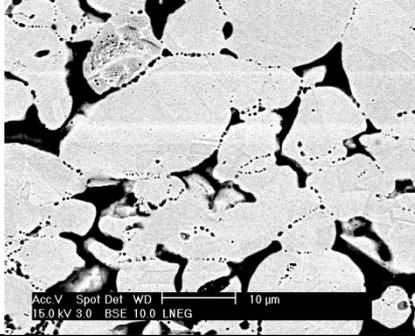
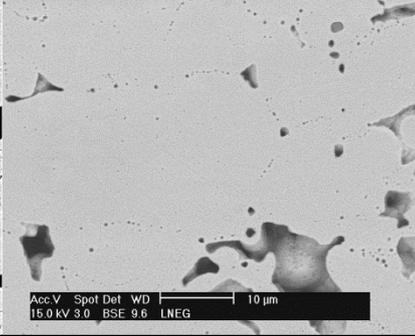
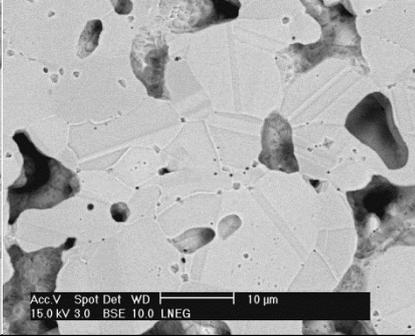
Pó	d ₅₀ μm	10 min			Pó	d ₅₀ μm	60 min		
		950°C	1000°C	1100°C			950°C	1000°C	1100°C
G	3 (MEV 5.000X)	 #341 - 5,3% - 013	 #357 - 3,2% - 011	 #411 - 0,1% - 03	G	3 (MEV 5.000X)	 #386 - 0,3% - 016	 #383 - 0,3% - 017	 #408 - 0,4% - 08
B	7	 #348 - 7,3% - 017	 #354 - 6,6% - 019	 #404 - 4,8% - 010	B	7	 #380 - 1,8% - 011	 #376 - 1,1% - 06	 #401 - 3,6% - 014
E	21	 #364 - 2,9% - 09	 #362 - 10,3% - 019	 #418 - 7,9% - 04	E	21	 #392 - 6,5% - 013	 #388 - 2,0% - 04	 #415 - 4,0% - 02
A	36	 #352 - 10,3% - 03	 #351 - 9,8% - 06	 #397 - 7,1% - 04	A	36	 #374 - 5,1% - 010	 #371 - 3,2% - 013	 #394 - 3,7% - 012

Tabela 3.21 – Microestruturas dos pós de aço 316L não revestidos, sinterizados em vácuo – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)

Pó	10 min		
	950°C	1000°C	1100°C
G			
B			
E (mistura A+B)			
A			

Tabela 3.22 – Microestruturas dos pós de aço 316L não revestidos, sinterizados em vácuo – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)

Pó	60 min		
	950°C	1000°C	1100°C
G			
B			
E (mistura A+B)			
A			

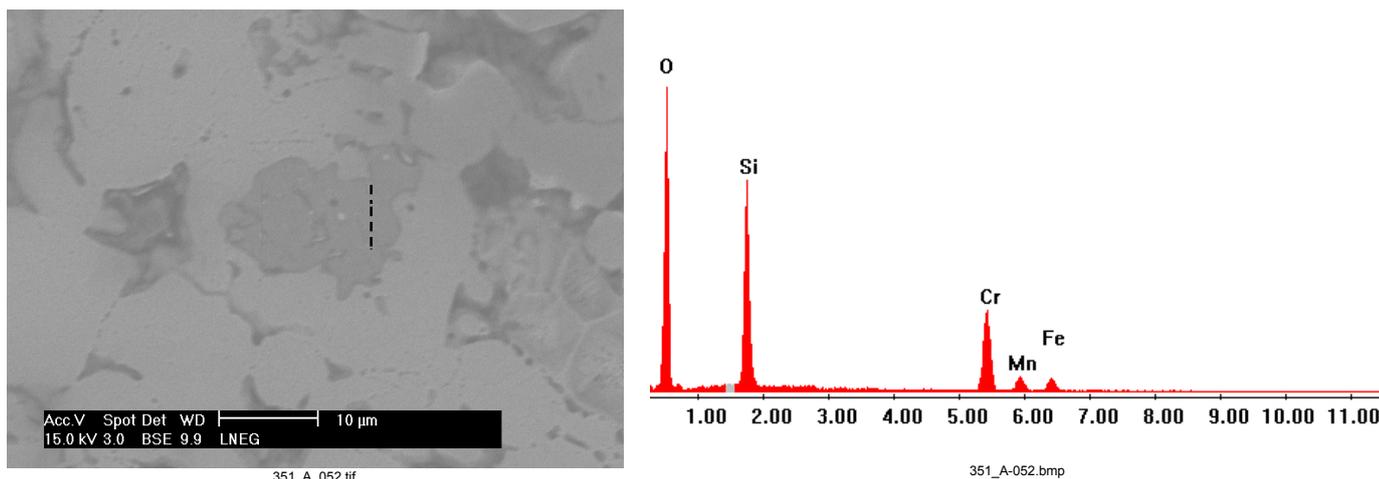


Figura 3.12 – Análise MEV-EDS de partícula contendo Si, O e Cr na amostra de pó A, sinterizado em vácuo a 1000°C/10min

Após estes ciclos de sinterização não foram visíveis deformações nos sinterizados que originassem alterações dimensionais que pudessem resultar da taxa de aquecimento. A contração linear durante a sinterização de pós de composição semelhante aos aqui utilizados, para diferentes taxas de aquecimento, é mostrada na Figura 3.13. A evolução da temperatura, independentemente da taxa de aquecimento, provoca inicialmente uma dilatação dos compactados seguidos de uma contração, tanto mais expressiva quanto menor a taxa de aquecimento. Para a gama de temperaturas e taxa de aquecimento seleccionadas no presente estudo, as condições observadas estão em consonância com a taxa de aquecimento de 0,25°C/s (15°C/min).

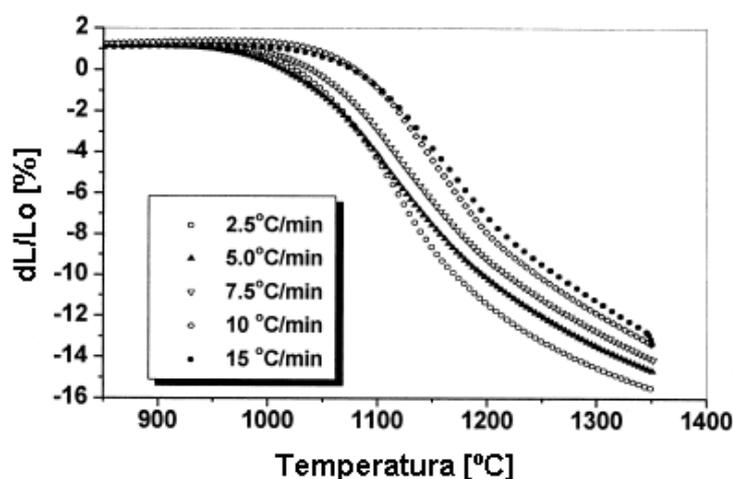


Figura 3.13 – Contração linear de pó de aço 316L, em função da temperatura e para diferentes taxas de aquecimento [78].

De acordo com os difratogramas da Figura 3.14 e Figura 3.15, pode-se concluir que a fase final após sinterização em vácuo para todos os sinterizados, independentemente dos pós que lhe deram origem, quaisquer que sejam as condições de ciclo térmico adotadas, são constituídas apenas por austenite. Esta constatação evidencia o papel do tamanho de partícula na utilização da radiação de micro-ondas. Do estudo realizado pode-se concluir que a dimensão da partícula inicial (d_{50}) deve ser próxima de 3 µm, se o ciclo térmico for o selecionado no presente estudo (1100°C/60 min, arrefecimento no forno) e o objetivo final for obter uma estrutura 100 % austenítica, o que é essencial para diversas aplicações, de entre as quais as biomédicas.

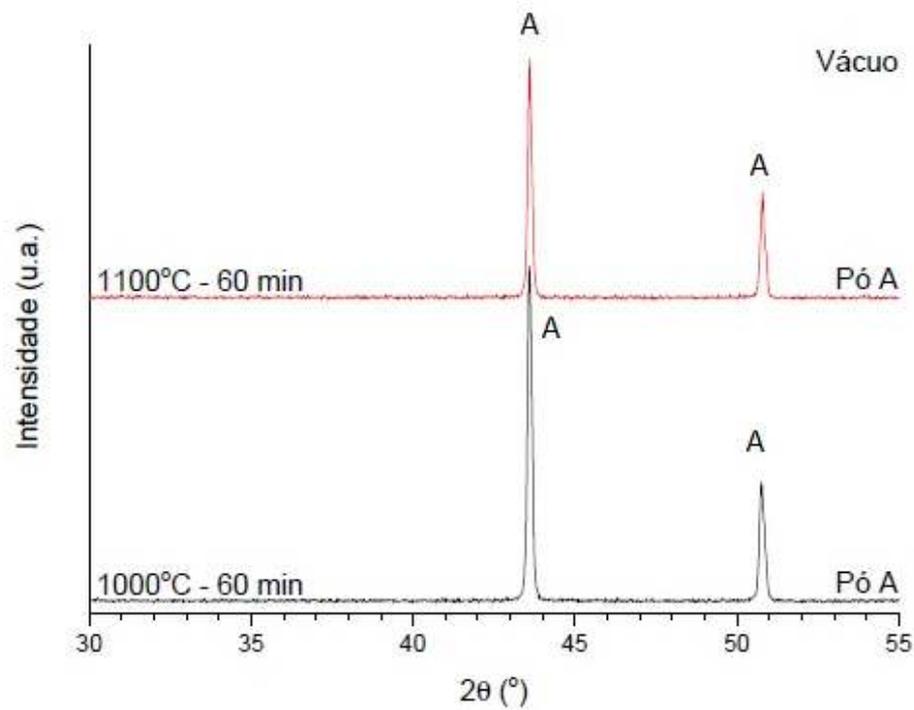


Figura 3.14 – Difratoograma do sinterizado de pó A a 1000°C/60 min e 1100°C/60 min em vácuo (A – austenite)

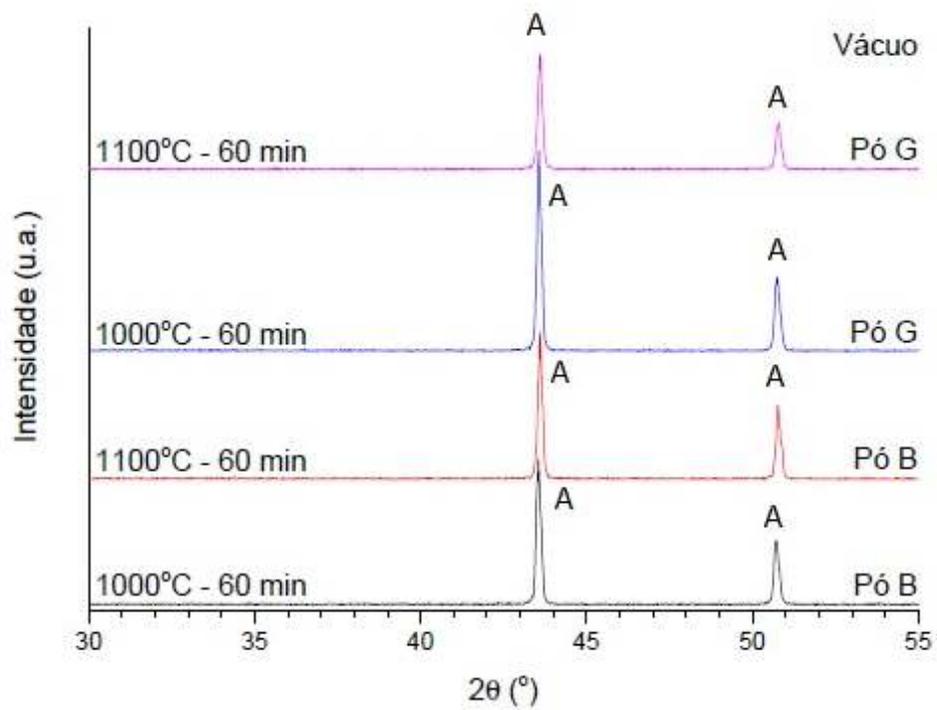


Figura 3.15 – Difratoograma dos sinterizados dos pós B e G a 1000°C/60 min e 1100°C/60 min em vácuo (A – austenite)

3.3.2 Efeito da superfície nanocristalina na sinterização de pós (316L)

3.3.2.1 Micro-ondas

A superfície do pó desempenha um papel tão relevante como o tamanho e a distribuição de tamanhos de grão na sinterização convencional. Na verdade, a presença de nanocristalinidade na superfície de pós tem-se revelado na sinterização convencional em atmosfera de argon sem e com hidrogénio como um facilitador, não só na conformação, mas essencialmente na sinterização [99, 112].

Na modificação da superfície dos pós por pulverização catódica de aços inoxidáveis austeníticos, o filme fino depositado é não só nanométrico como também nanocristalino. A difração de raios-X do revestimento é apresentada na Figura 3.16.

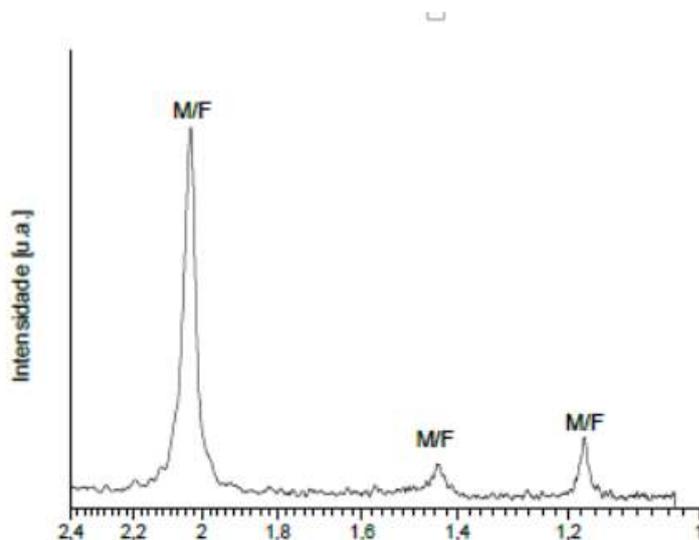


Figura 3.16 – Difratograma do revestimento nanocristalino [200]

Após sinterização em micro-ondas é patente no difratograma da Figura 3.17 que não houve, em relação ao sinterizado nas mesmas condições, a partir de pós não revestidos uma alteração quer da relação (ferrite+martensite)/austenite quer de outros constituintes, para além dos nitretos de crómio, resultantes da atmosfera utilizada.

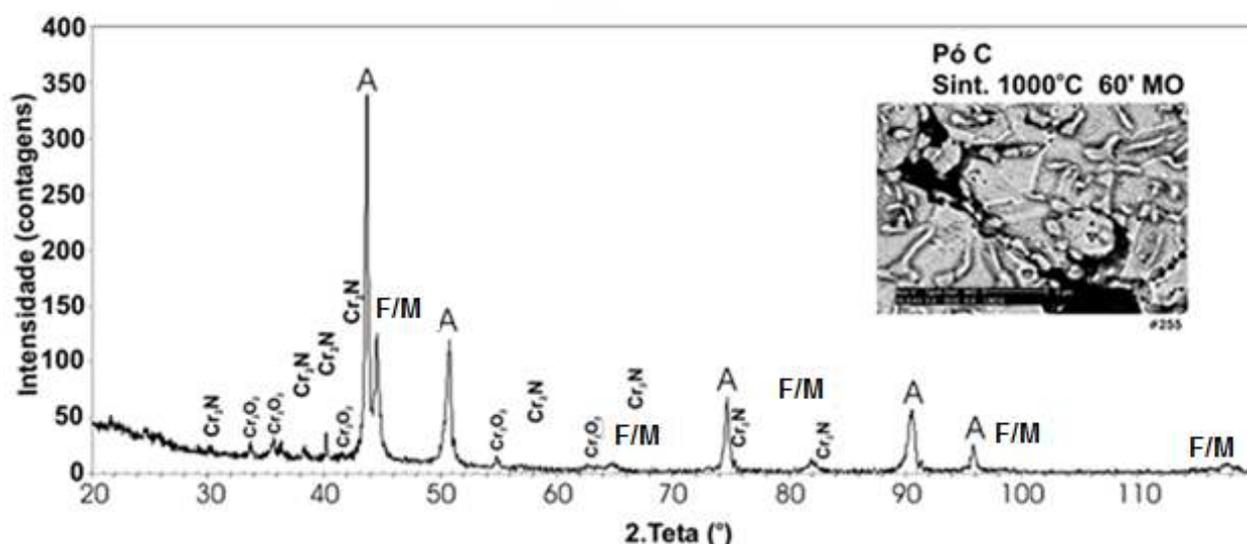


Figura 3.17 – Difratograma do sinterizado de pó C após conformação ($T_{\text{máx}} = 1000^{\circ}\text{C}$ e tempo 60 min) (A – austenite; F/M – ferrite/martensite)

Na Tabela 3.23 e na Tabela 3.24 são apresentados respetivamente os valores, morfologia e distribuição da porosidade nos compactados dos pós revestidos com aço, sinterizados em micro-ondas. Considerando cada pó sinterizado à mesma temperatura, observa-se que um aumento do tempo de sinterização favorece a diminuição da porosidade, como seria expectável. No entanto, é visível que para a temperatura de 1000°C e duração de patamar de 60 min (Tabela 3.24) o pó D (B revestido) apresenta uma porosidade reduzida, semelhante à de partículas sinterizadas de pó $d_{50} = 3 \mu\text{m}$ sem revestimento, afastando a hipótese do mau comportamento observado para o pó C (A revestido) possa ser atribuído a um aumento de reatividade da superfície dos pós pela presença do revestimento nanométrico, pois nesse caso seria o pó B o mais afetado. Na maior parte das condições de sinterização estudadas a presença de revestimento conduz não a uma diminuição de densificação mas a um aumento em relação às não revestidas, como era expectável tendo em consideração o que ocorre quando a sinterização é realizada em forno convencional com atmosfera inerte (argon). O aumento de porosidade é mais significativo para os pós com maior d_{50} e baixos tempos de sinterização.

Em conclusão, o revestimento das partículas de pó só é eficiente, quando se utiliza a radiação de micro-ondas se a temperatura de sinterização for de 1000°C e os tempos da ordem de 60 min

A análise dos pós tratados termicamente não revela qualquer particularidade resultante da presença do revestimento dos pós, à excepção do que ocorre no sinterizado resultante do pó C (A revestido) a 1000°C durante 60 min, onde pode ser observada uma “segunda” fase na superfície da partícula/grão sinterizado. Esta particularidade pode ser atribuída ao anterior revestimento dos pós.

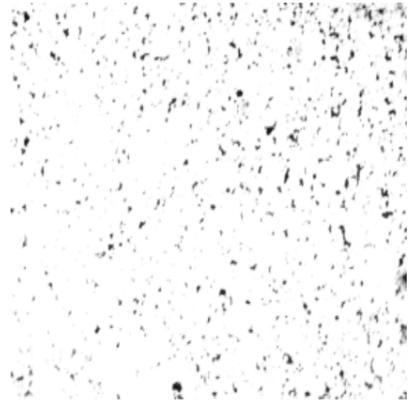
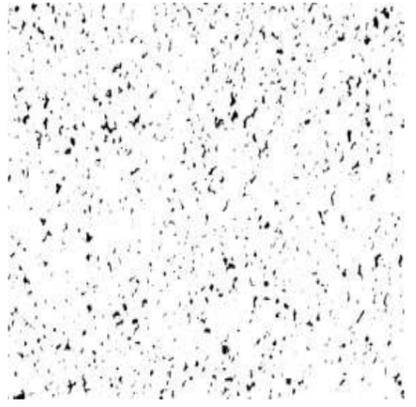
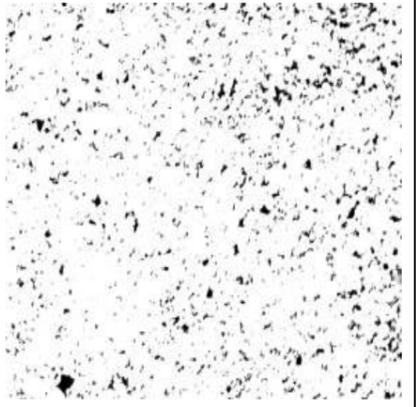
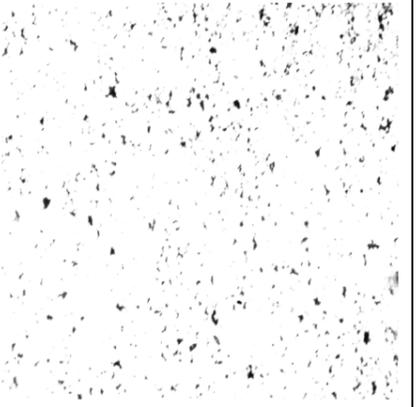
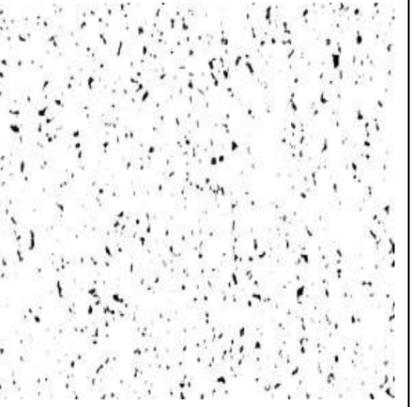
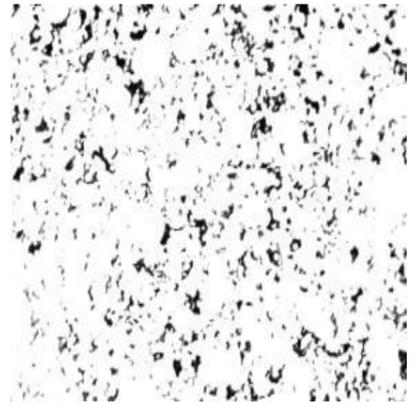
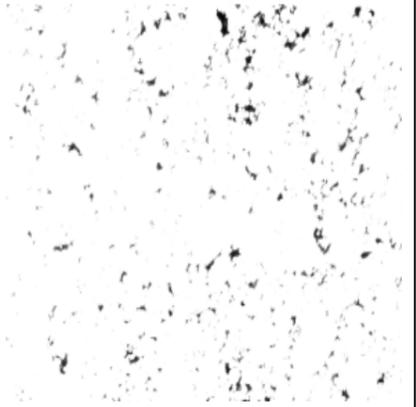
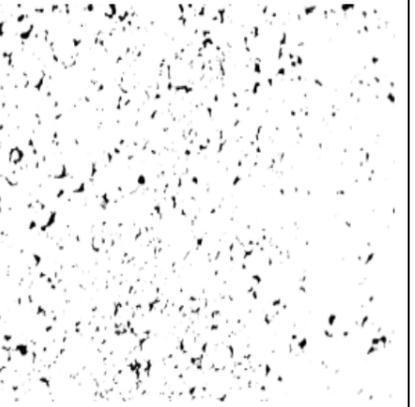
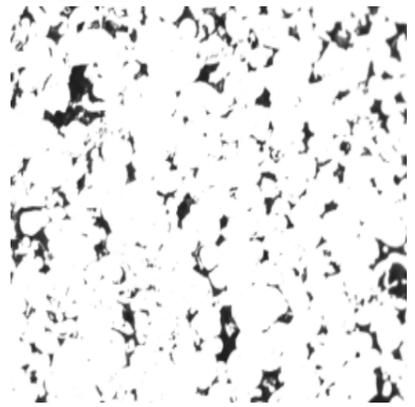
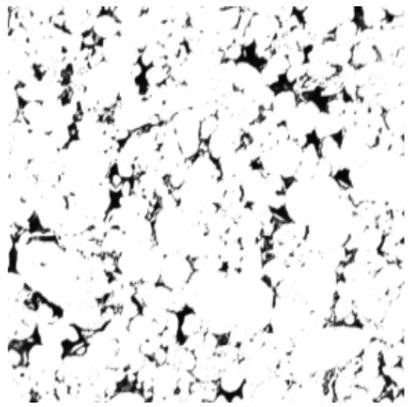
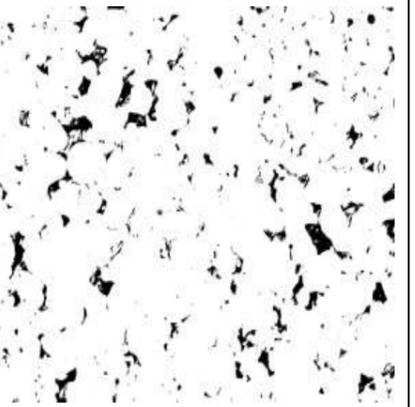
Tabela 3.23 – Comparação de valores médios de porosidade – sinterização em MO ($\text{N}_2+7\%\text{H}_2$) – pós 316L revestidos e não revestidos – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar

Pó	d_{50} [μm]	10 min		60 min	
		1000°C	1100°C	1000°C	1100°C
D (B _{rev})	8	4,3 ± 0,8	5,1 ± 1,2	0,4 ± 0,2	4,0 ± 1,1
C (A _{rev})	37	12,1 ± 1,1	10,1 ± 0,8	5,8 ± 1,0	6,3 ± 0,8
B	7	5,1 ± 1,3	0,7 ± 0,3	2,3 ± 0,5	1,3 ± 0,2
A	36	6,0 ± 1,1	3,1 ± 1,6	7,4 ± 1,5	3,7 ± 0,9

As microestruturas dos pós revestidos sinterizados em micro-ondas para os ciclos de 10 minutos (Tabela 3.25) e para os ciclos de 60 minutos (Tabela 3.26), apresentam uma estrutura de partículas constituídas essencialmente por grãos austeníticos, com presença de ferrite/martensite, onde se podem observar alguns precipitados ricos em crómio nas juntas e interior dos grãos, semelhantes ao que já ocorria. Estes precipitados foram formados durante a sinterização, já que não eram detectados na análise de DRX efectuada aos pós originais.

Após sinterização em micro-ondas e à semelhança do que já ocorria para pós não revestidos nos fornos de vácuo (Figura 3.12), foi detetada por difração de raios X a presença à superfície de óxidos, em consequência da reacção com a atmosfera envolvente que era a mesma da utilizada para os pós não revestidos. Tal evidencia o carácter reactivo do revestimento com a atmosfera envolvente, como já era esperado (Figura 1.16). Dada a grande reactividade da superfície destes pós devido ao revestimento nanocristalino, ela reage com a atmosfera [99], apesar de diferente, e continua a possuir algum oxigénio já existente ou proveniente do exterior da câmara do forno.

Tabela 3.24 – Porosidade nos pós de aço 316L revestidos, sinterizados em MO (N₂+7%H₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar

Pó	d ₅₀ μm	10 min		Pó	d ₅₀ μm	60 min		
		1000°C	1100°C			950°C	1000°C	1100°C
D	8	 #202 – 4,3% - 015	 #246 – 5,1% - 04	D	8	 #203 – 8,1% - 011	 #232 – 0,4% - 08	 #235 – 4,0% - 04
F	23	 #205 – 12,2% - 017	 #261 – 0,9% - 08	F	23	 #206 – 3,4% - 02	 #238 – 4,1% - 08	 #260 – 4,0% - 05
C	37	 #229 – 12,1% - 019	 #254 – 10,2% - 016	C	37	 #201 – 4,5% - 07	 #255 – 5,8% - 013	 #253 – 6,3% - 020

Aquando da sinterização destes pós em forno micro-ondas, a presença de óxidos possuindo características dieléctricas fazem com que eles aqueçam inicialmente pela acção do campo eléctrico da radiação de micro-ondas. Tal até poderia ser uma vantagem contribuindo de forma efectiva para o seu aquecimento volumétrico. Assim, enquanto na sinterização em vácuo, a redução destes óxidos superficiais é realizada durante o ciclo térmico, na sinterização realizada no forno micro-ondas, e dado que este não é hermético, a presença permanente de oxigénio na atmosfera faz com que esses óxidos não sejam reduzidos, e inclusivamente a oxidação seja uma evidência. Em consequência, a presença de óxidos nas superfícies das partículas de pó dificulta a sua sinterização, sendo esta dificuldade mais evidente nos ciclos mais longos, como foi constatado nos estudos anteriormente apresentados sobre porosidade.

Tabela 3.25 – Microestruturas dos pós de aço 316L revestidos, sinterizados em MO (N₂+7%H₂) – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)

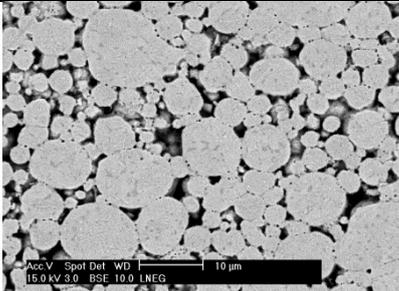
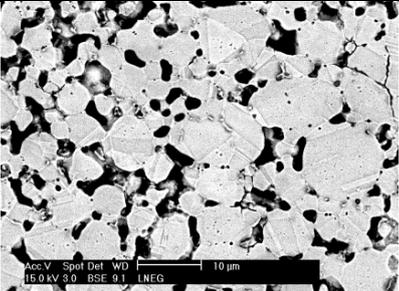
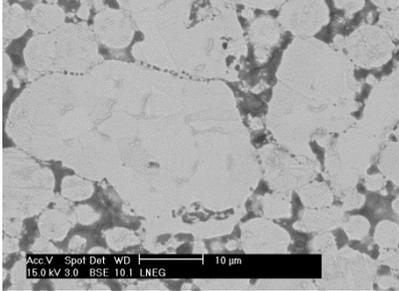
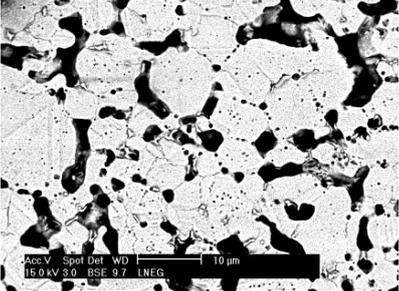
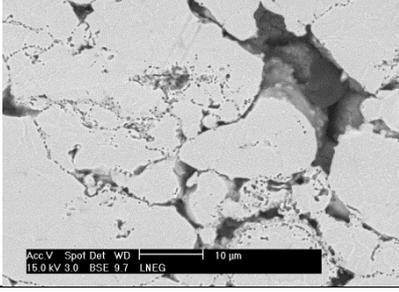
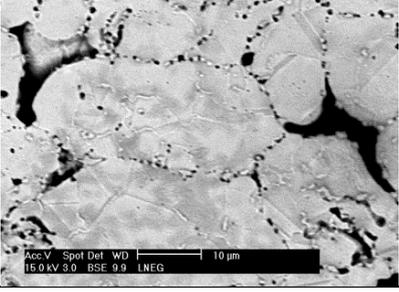
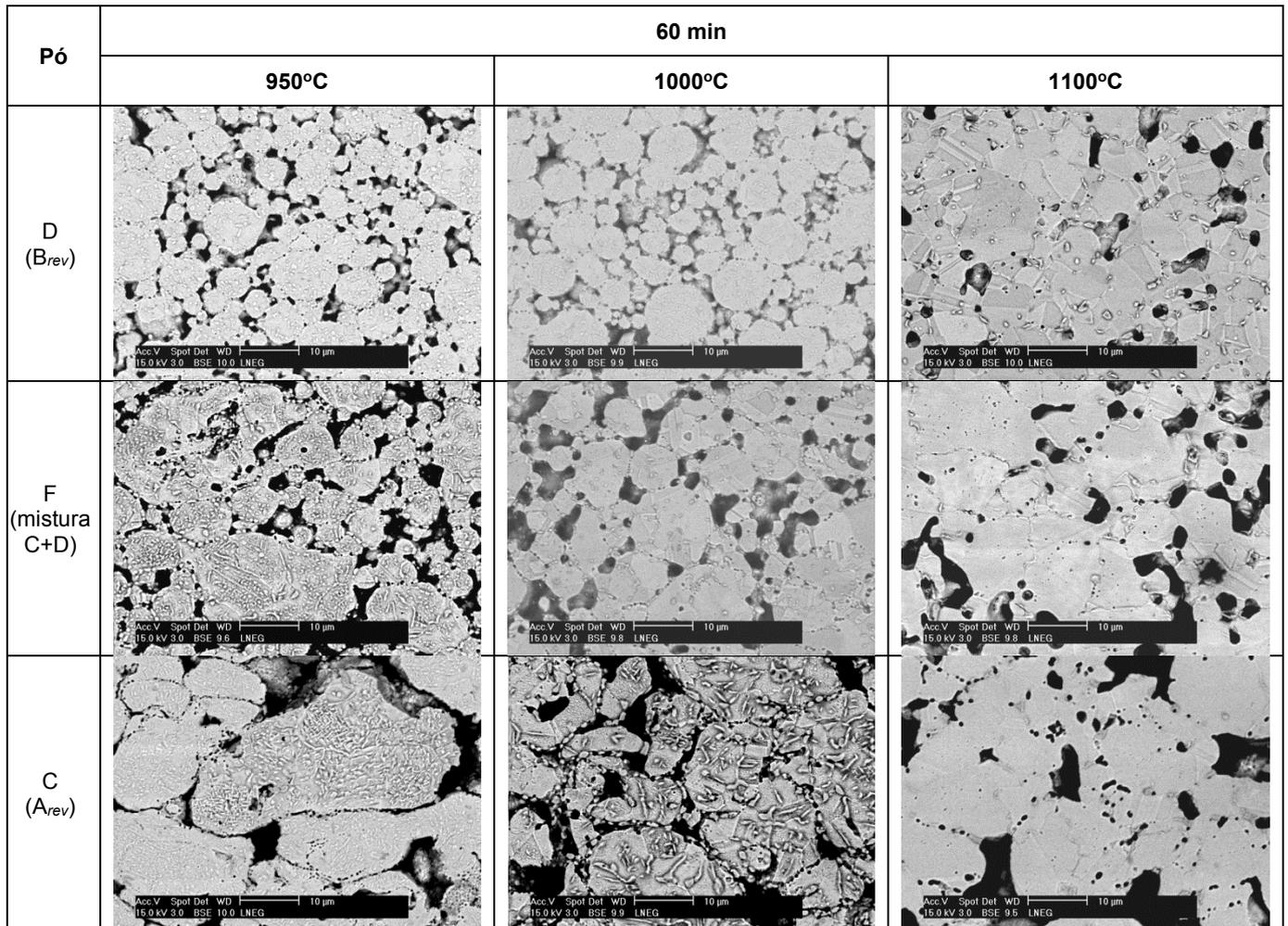
Pó	10 min	
	1000°C	1100°C
D (B _{rev})		
F (mistura C+D)		
C (A _{rev})		

Tabela 3.26 – Microestruturas dos pós de aço 316L revestidos, sinterizados em MO (N₂+7%H₂) – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)



Nas microestruturas dos sinterizados dos pós revestidos com aço podem ser observados dois tipos de precipitação no interior do grão: granulares (Figura 3.18 a) e b)) e na fronteira de grão (Figura 3.18 c)). Estes precipitados foram identificados pela análise DRX como nitretos de cromo, Cr₂N e óxidos de Cr (Cr₂O₃) (Figura 3.19) resultantes da interação da atmosfera rica em azoto com o cromo presente na liga, de acordo com a reacção $\gamma + N_2 \rightarrow \gamma + Cr_2N$. Embora não tenha sido realizada uma avaliação quantitativa destes precipitados, observa-se pelas fotos da Tabela 3.25 e Tabela 3.26 que a quantidade destes precipitados é superior para os ciclos de sinterização de 60 minutos. De igual forma há precipitação para os tempos de sinterização de 10 minutos mas neste caso, como era de esperar, os precipitados localizam-se sobretudo nas fronteiras de grão, enquanto para o tempo de 60 minutos estão essencialmente no interior do grão. Na verdade, mais uma vez pode constatar-se o papel do revestimento no aumento da reatividade da superfície das partículas.

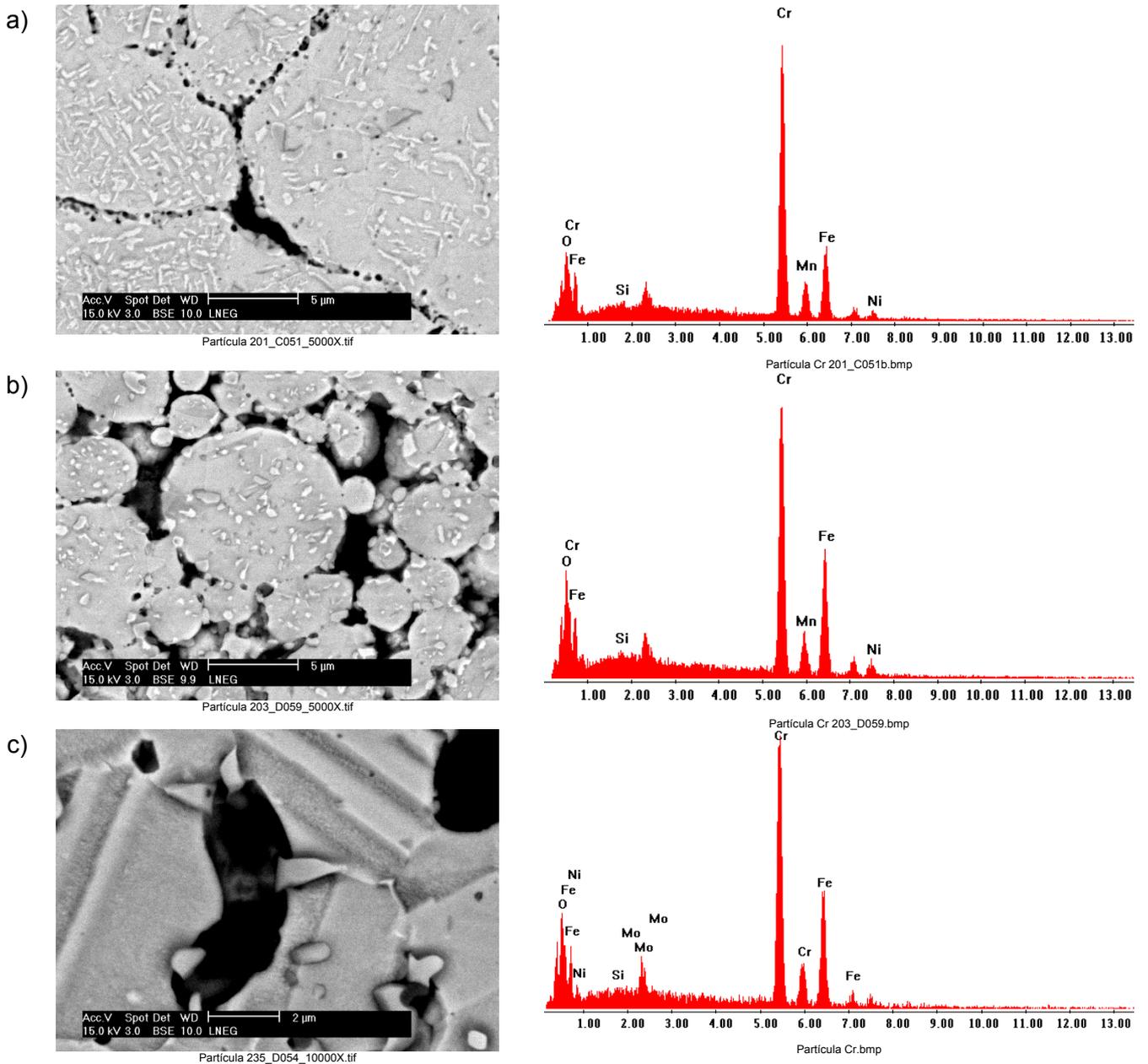


Figura 3.18 – Microestrutura e espectro de dispersão de energia (partículas)–pós base 316L revestidos em aço 304L a) pó C sint. a 950°C/60 min (MO); b) pó D sint. a 950°C/60 min (MO); c) pó D sint. a 1100°C/60 min MO

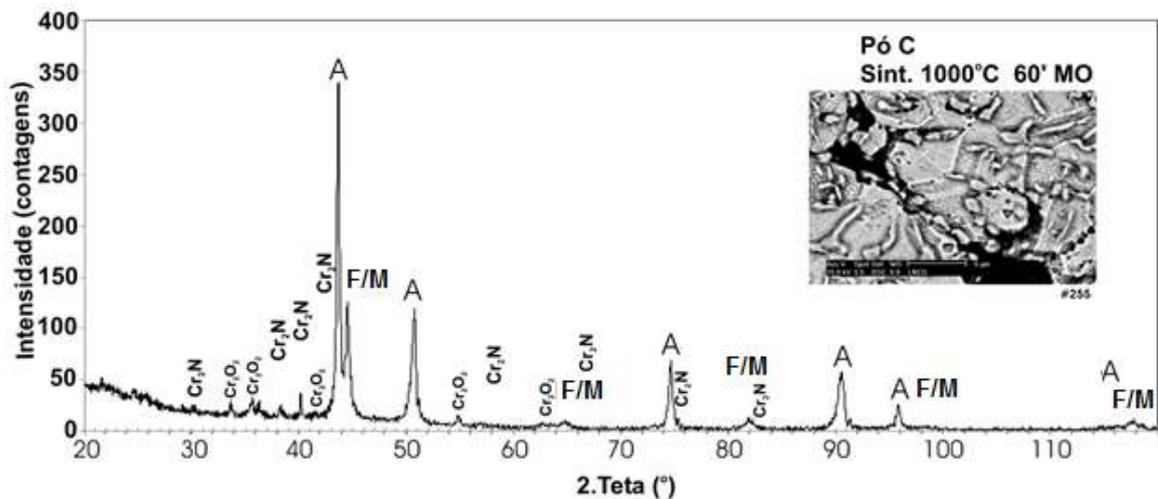


Figura 3.19 – Difração de Raios X do pó C (A_{rev}) sinterizado por MO (1000°C/60 min)

3.3.2.2 Vácuo

Como referido anteriormente, os ciclos de sinterização realizados em vácuo tiveram como objectivo comparar resultados com os realizados em forno micro-ondas. Antes de cada ciclo realizou-se vácuo no forno até se atingir a pressão de $1,3 \times 10^{-3}$ Pa ($1,3 \times 10^{-5}$ mbar) e no final de cada ciclo, os sinterizados foram mantidos no interior do forno, em vácuo, arrefecendo naturalmente até à temperatura ambiente.

Nas tabelas seguintes são apresentados os valores médios de porosidade (%) dos pós revestidos e sinterizados em vácuo para os ciclos de 10 minutos (Tabela 3.27), de 60 minutos (Tabela 3.28) e as imagens de morfologia e distribuição dos poros para cada caso (Tabela 3.29).

Tabela 3.27 – Quadro comparativo de valores médios de porosidade (%) nos pós 316L revestidos, sinterizados em MO (N₂+7%H₂) /Vácuo – ciclo de 10 minutos de duração de patamar

Pó	d ₅₀ [μm]	MO		Vácuo	
		1000°C	1100°C	1000°C	1100°C
D (Brev.)	8	4,3 ± 0,8	5,1 ± 1,2	4,2 ± 1,3	9,5 ± 0,9
C (Arev.)	37	12,1 ± 1,1	10,1 ± 0,8	6,2 ± 1,7	8,8 ± 1,3
F (Mistura C+D)	23	12,2 ± 1,3	0,9 ± 0,3	8,1 ± 1,4	5,1 ± 0,5

Tabela 3.28 – Quadro comparativo de valores médios de porosidade (%) nos pós 316L revestidos, sinterizados em MO (N₂+7%H₂) /Vácuo – ciclo de 60 minutos de duração de patamar

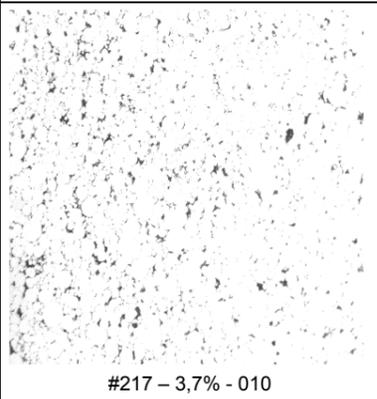
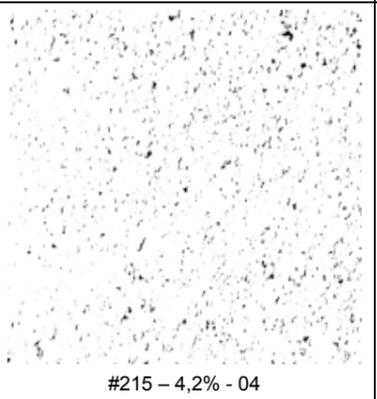
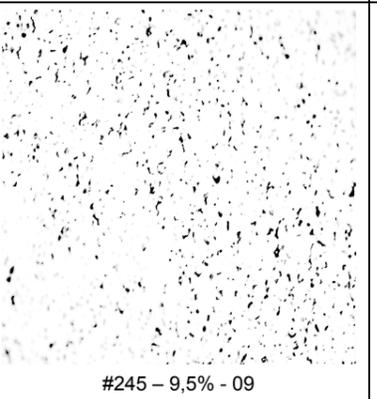
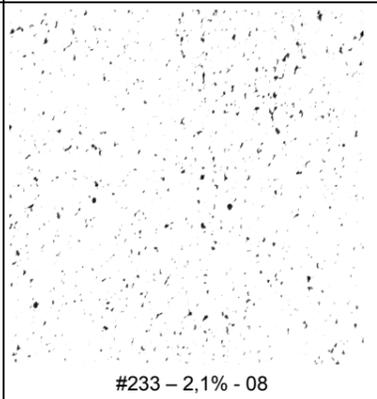
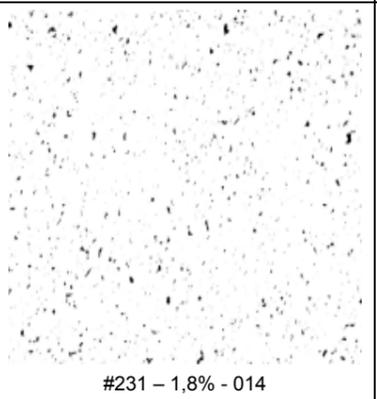
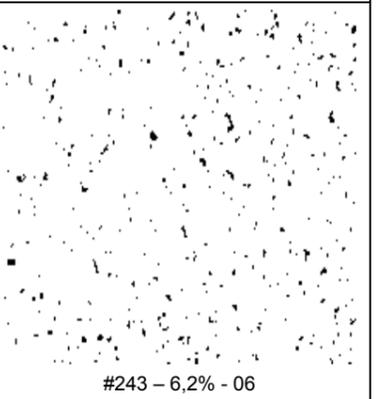
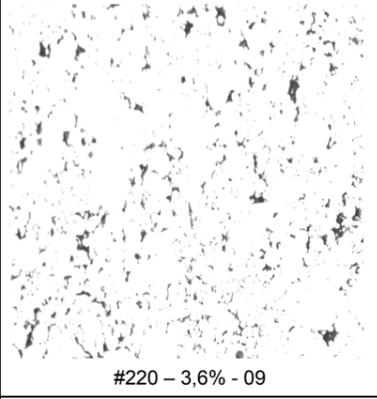
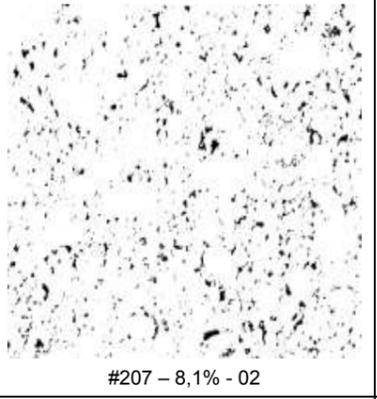
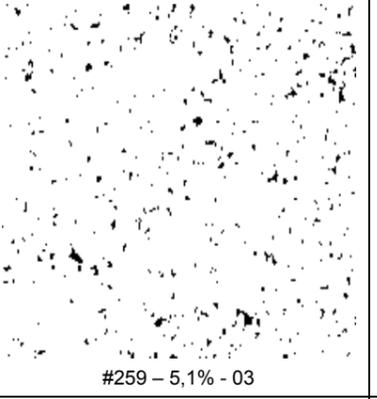
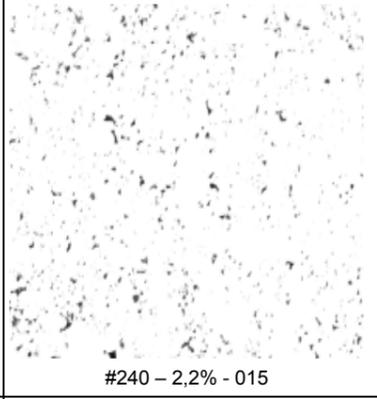
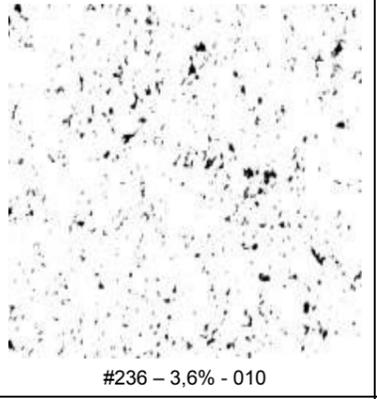
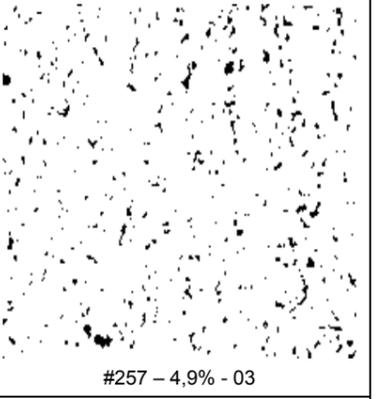
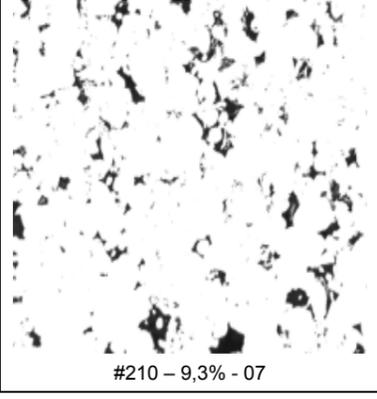
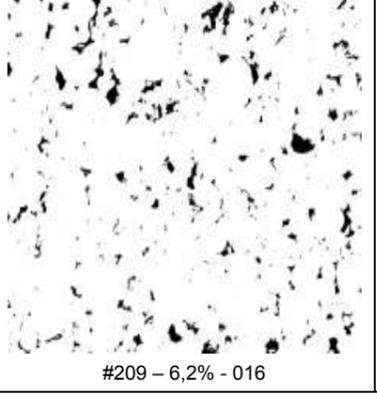
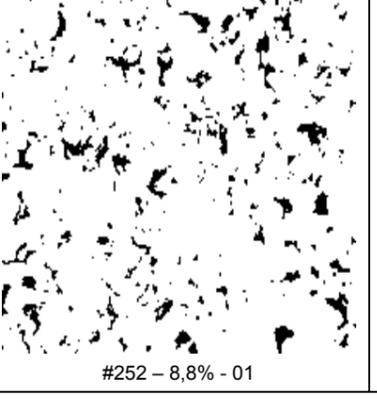
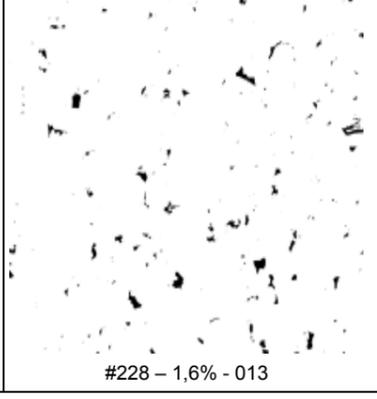
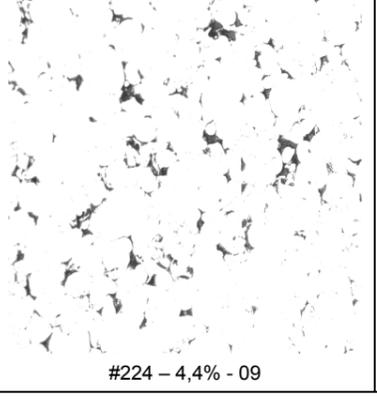
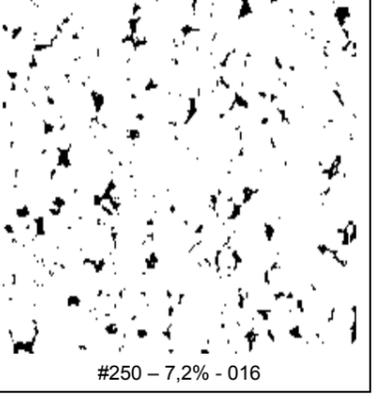
Pó	d ₅₀ [μm]	MO		Vácuo	
		1000°C	1100°C	1000°C	1100°C
D (Brev.)	8	0,4 ± 0,2	4,0 ± 1,1	1,8 ± 0,4	6,2 ± 1,3
C (Arev.)	37	5,8 ± 1,0	6,3 ± 0,8	4,4 ± 0,6	7,2 ± 2,3
F (Mistura C+D)	23	4,0 ± 1,5	4,0 ± 1,0	3,6 ± 0,8	4,9 ± 0,7

Comparando os pós revestidos sinterizados por micro-ondas com os sinterizados em vácuo, pode-se referir o seguinte:

- Quando o tamanho da partícula de pó é da ordem de $d_{50} = 8 \mu\text{m}$, o ciclo de sinterização e o tipo de sinterização influenciam a densificação, que atinge valores máximos para os ciclos de duração 60 minutos.
- Para tempos de manutenção de 10 minutos na sinterização em MO a porosidade é superior para generalidade dos pós, com excepção do verificado no pó F (mistura C+D) onde se verifica o valor de densificação mais elevado para a temperatura de 1100°C.
- Quando a temperatura é de 1000°C, o tempo de manutenção é de 60 minutos e as dimensões do pó inicial superiores a 20 μm, o vácuo apresenta uma eficiência na densificação ligeiramente maior que o micro-ondas; no entanto, para 1100°C a densificação é ligeiramente superior em MO.
- Comparativamente com os valores de porosidade dos pós não revestidos, para os mesmos ciclos de sinterização (temperatura e tempo), observa-se que os valores da porosidade são maiores no caso dos revestidos, independentemente do tipo de sinterização (MO e vácuo), o que aponta para um pior desempenho no revestimento na densificação dos pós apesar da superfície do revestimento ser bastante reactiva.

Tal como já referido, as medições da porosidade são aproximadas e quanto mais pequeno for o poro, mais difícil é a sua deteção por métodos de análise de imagem.

Tabela 3.29 – Porosidade nos pós de aço 316L revestidos, sinterizados em vácuo – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar

Pó	d ₅₀ [μm]	10 min			Pó	d ₅₀ [μm]	60 min		
		950°C	1000°C	1100°C			950°C	1000°C	1100°C
D	8	 #217 – 3,7% - 010	 #215 – 4,2% - 04	 #245 – 9,5% - 09	D	8	 #233 – 2,1% - 08	 #231 – 1,8% - 014	 #243 – 6,2% - 06
F	23	 #220 – 3,6% - 09	 #207 – 8,1% - 02	 #259 – 5,1% - 03	F	23	 #240 – 2,2% - 015	 #236 – 3,6% - 010	 #257 – 4,9% - 03
C	37	 #210 – 9,3% - 07	 #209 – 6,2% - 016	 #252 – 8,8% - 01	C	37	 #228 – 1,6% - 013	 #224 – 4,4% - 09	 #250 – 7,2% - 016

As microestruturas dos pós revestidos sinterizados em vácuo estão apresentadas na Tabela 3.30, para o ciclo de 10 minutos e na Tabela 3.31 para o ciclo de 60 minutos. As microestruturas aqui visualizadas são constituídas por grãos essencialmente austeníticos, como é característica destes materiais e semelhantes. Contudo, através da observação dos difratogramas da Figura 3.20 a), b) e Figura 3.21 a), b), podem ser identificadas outras fases, para além da ferrite/martensite. Além da austenite, são visíveis os picos de difração característicos de compostos resultantes da reação do crómio com a atmosfera envolvente, que embora em vácuo, contém ainda oxigénio e azoto.

Tabela 3.30 – Microestruturas dos pós de aço 316L revestidos, sinterizados em vácuo – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)

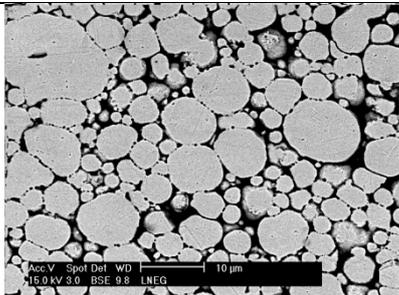
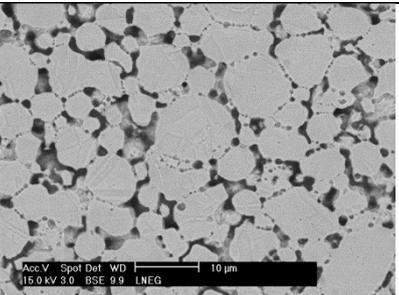
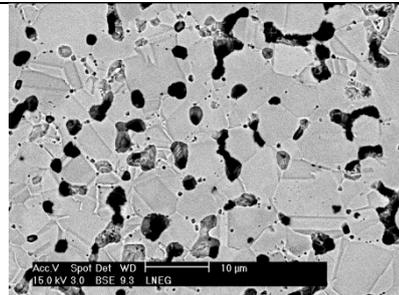
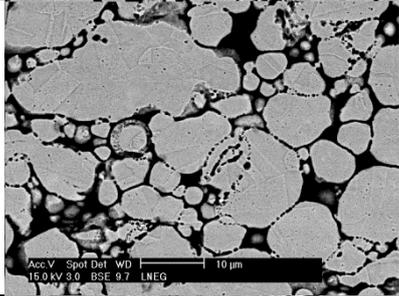
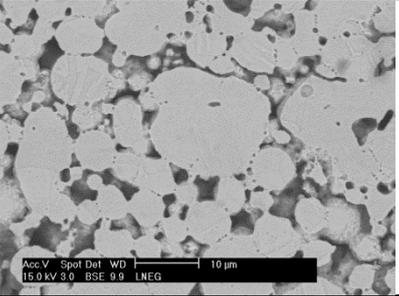
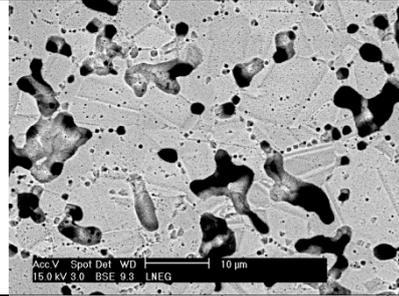
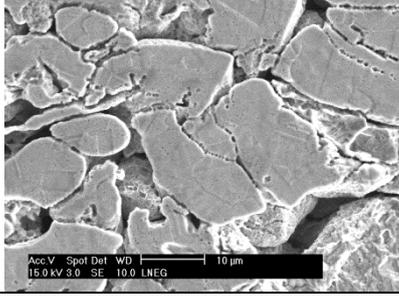
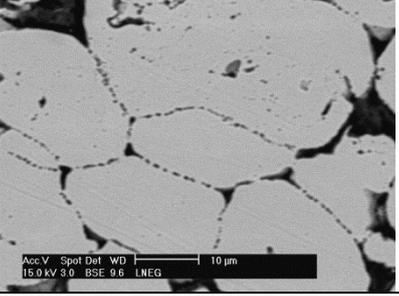
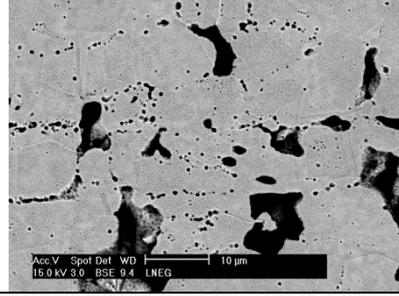
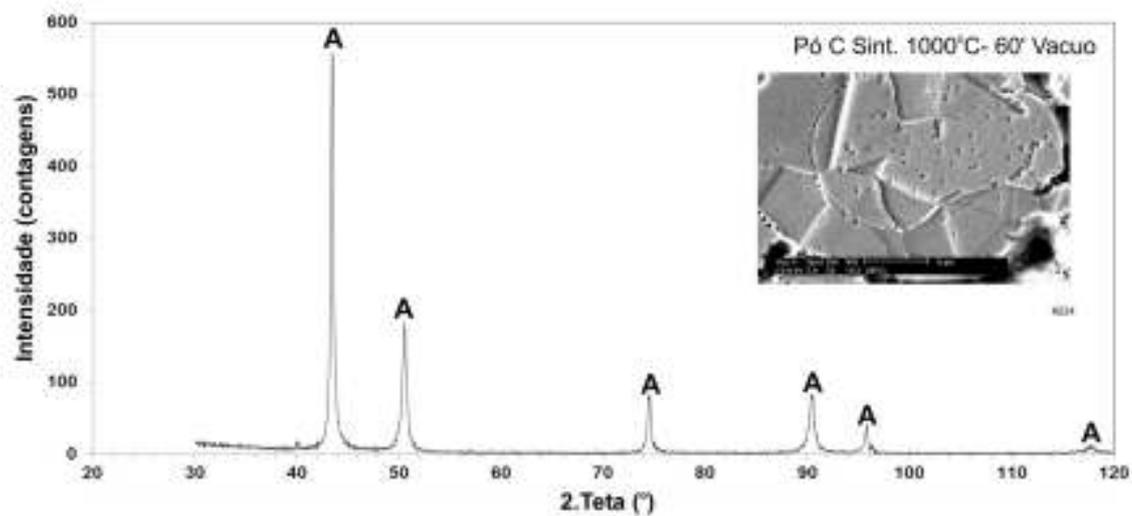
Pó	10 min		
	950°C	1000°C	1100°C
D (B _{rev})			
F (mistura C+D)			
C (A _{rev})			

Tabela 3.31 – Microestruturas dos pós de aço 316L revestidos, sinterizados em vácuo – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)

Pó	60 min		
	950°C	1000°C	1100°C
D (Brev)			
F (mistura C+D)			
C (Arev)			

a)



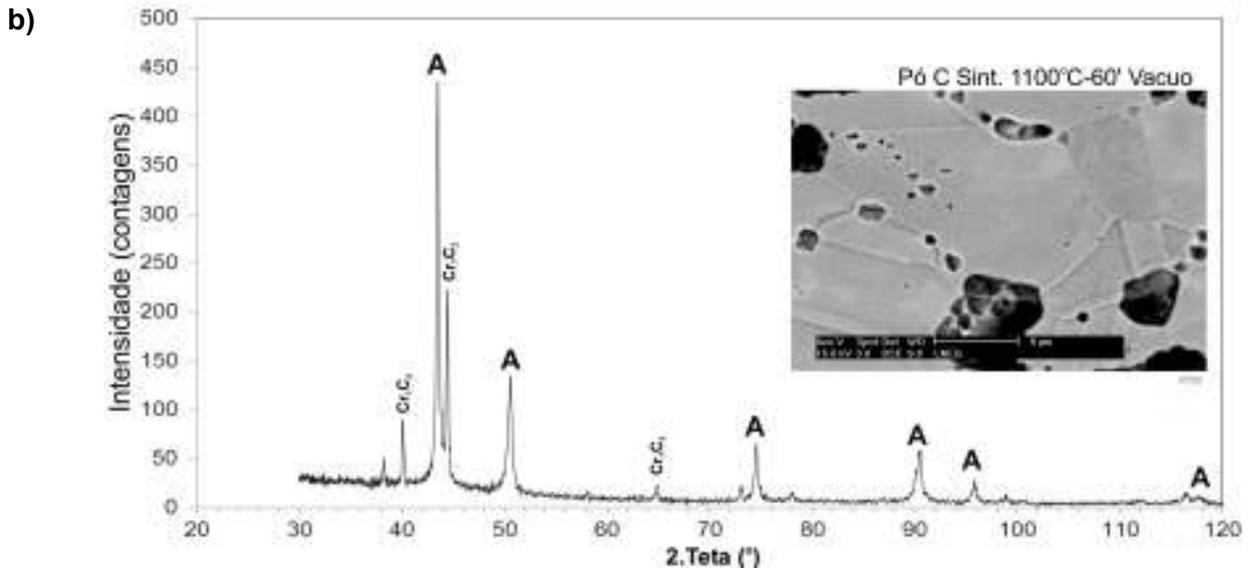


Figura 3.20 – Difração de raios X do pó C sinterizado em vácuo
 a) Pó C sint. 1000°C/60min ; b) Pó C sint. 1100°C/60min

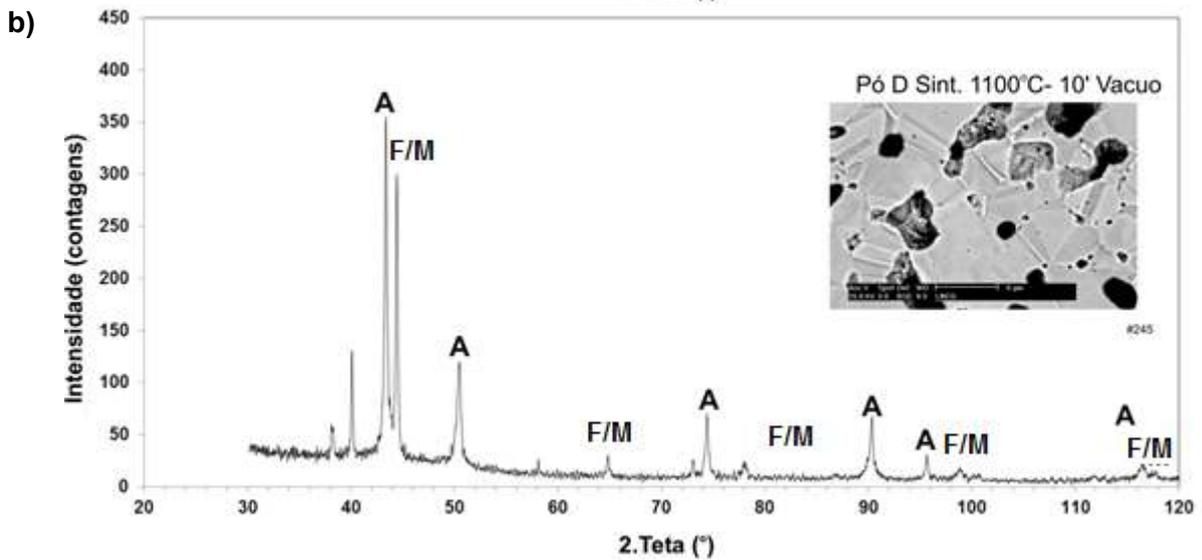
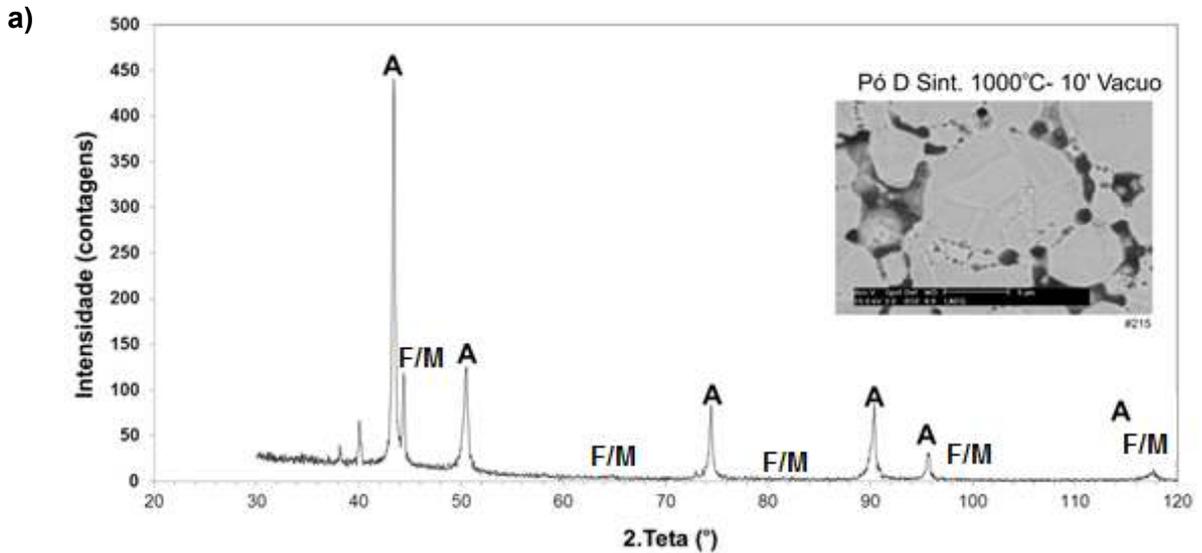


Figura 3.21 – Difração de raios X do pó D sinterizado em vácuo
 a) Pó D sint. 1000°C/10min ; b) Pó D sint. 1100°C/10min

3.4 Sinterização em fase líquida dos pós 316L com adição de pó de estanho

3.4.1 Sinterização em fase líquida dos pós 316L

Nesta segunda etapa foram sinterizados em fase líquida os pós base sem e com revestimento em aço, pela adição de pó de estanho, metal que a baixa temperatura (232°C) forma uma fase líquida. Os pós sinterizados em micro-ondas tinham teores de 5 e 10% (pd) de Sn e para os pós tratados em vácuo só foi testado o teor de 10% de Sn. A seleção destas percentagens de estanho tiveram em consideração a solubilidade do Sn no ferro, conforme a relação da(s) fase(s) CCC (ferrite- δ + martensite)/ austenite (CFC) presente em cada caso. Com efeito, de acordo com o diagrama de equilíbrio, a solubilidade do Sn no Fe (Figura 3.22) é variável conforme se trate de austenite ($\approx 10\%$ pd.) ou ferrite/martensite ($\approx 20\%$ pd).

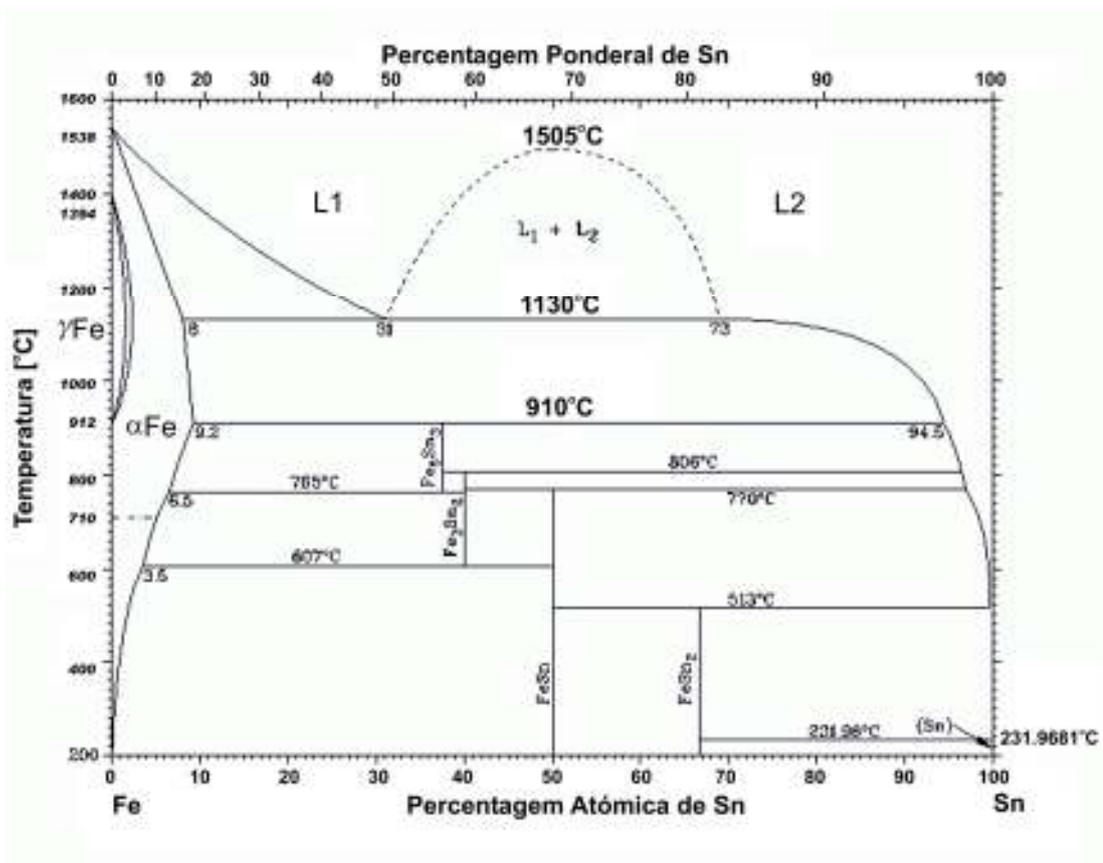


Figura 3.22 – Diagrama de equilíbrio Fe-Sn

As características relacionadas com o tamanho e distribuição das partículas de pó de estanho estão patentes na Tabela 3.6 e na Figura 3.23.

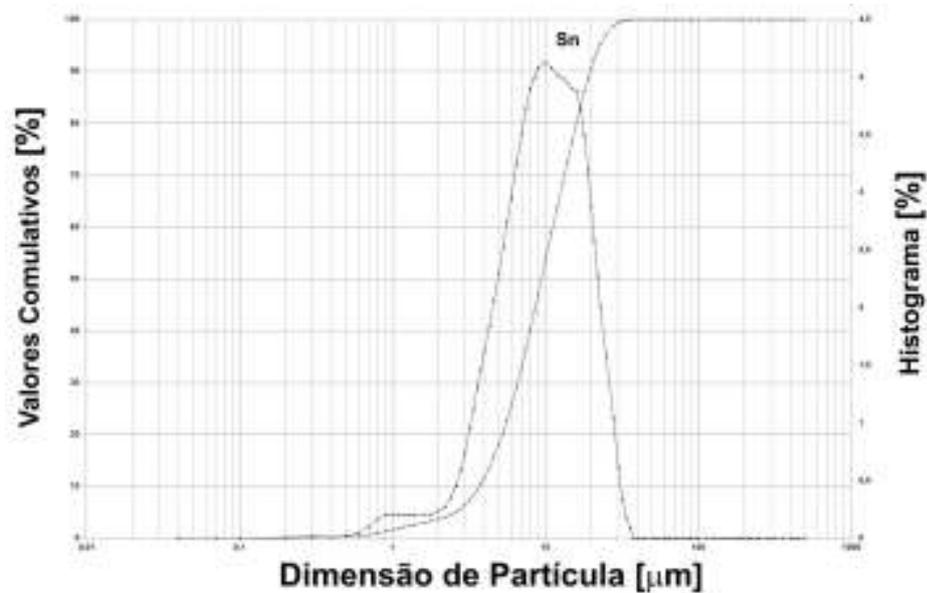


Figura 3.23 – Gráfico da distribuição do tamanho de partícula e curva cumulativa do pó de estanho (Sn)

As condições de consolidação das misturas de pós de aço com estanho foram similares às usadas para os pós tal qual, ou seja foram sujeitos a ação de uma pressão uniaxial de 860 MPa. A densidade resultante, denominada densidade em verde, aumentou com o incremento de estanho na mistura (Figura 3.24). Com efeito, uma vez que a densidade do estanho é ligeiramente inferior à dos pós selecionados, qualquer que seja a sua composição física, o aumento de densificação só pode ser atribuído às características de deformabilidade do estanho comparativamente com a dos pós de aço inoxidável. A sua deformação permite uma ocupação mais efetiva dos espaços interparticulares. A presença de revestimento nos pós primordiais não tem relevância neste comportamento.

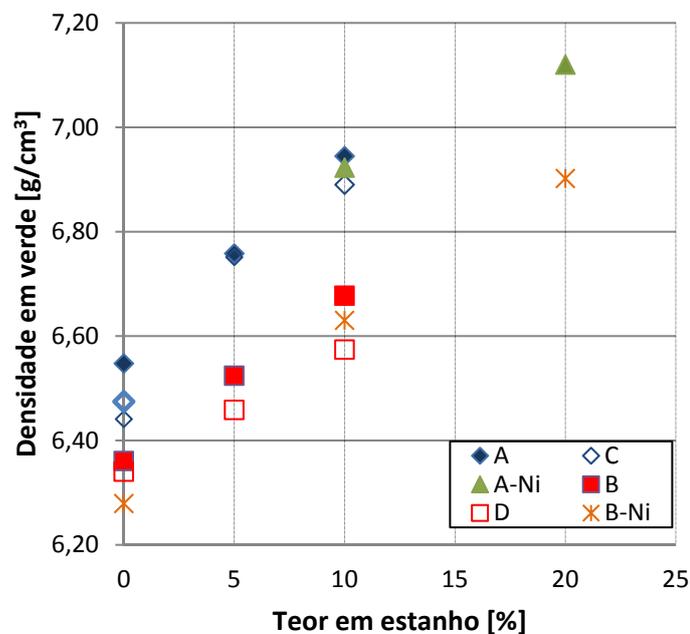


Figura 3.24 – Variação da densidade em verde com o teor em estanho

Em conclusão, os pós conformados na presença de estanho permitem partir para a sinterização com uma densidade tanto mais significativa quanto maior fôr o teor de estanho adicionado.

3.4.2 Compactados de pós 316L (AISI-SAE)

3.4.2.1 Micro-ondas

As curvas típicas do ciclo de sinterização (aquecimento, patamar de sinterização e arrefecimento) em forno micro-ondas para os pós A e B com adição de estanho (frações ponderais de 5% Sn e 10% Sn), considerando o ciclo térmico de 1100°C/10min com arrefecimento no interior do forno, são apresentadas a título ilustrativo na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** De notar que a atmosfera neste caso é Ar+7%H₂, pois devido á presença de uma fase líquida já não haverá problemas com a retenção de Ar nos poros, como anteriormente referido. Assim, é esperada a ausência da formação de nitretos de crómio aquando do tratamento térmico. Consequentemente, haverá na matriz uma quantidade de crómio semelhante à da composição química inicial do aço com uma maior tendência à ocorrência de alguma ferrite-δ (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**), para o mesmo teor em níquel considerando as taxas de arrefecimento adotadas no estudo.

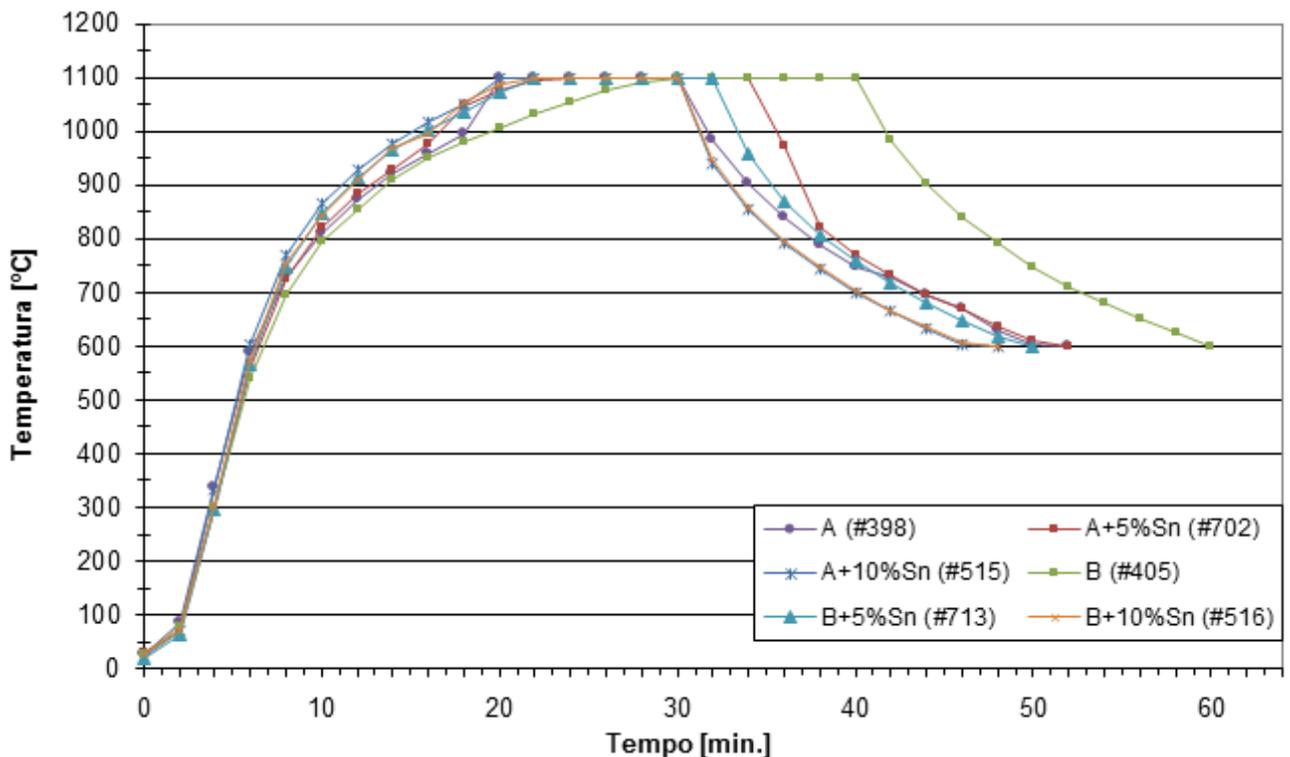


Figura 3.25 – Curvas típicas de sinterização em forno MO – ciclo 1100°C/10min – Pós A e B de aço 316L e com adições de 5 e 10% de estanho

Na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**, para efeitos comparativos, são mostrados os ciclos térmicos resultantes do aquecimento e arrefecimento no forno de micro-ondas dos pós A e B sem e com mistura com estanho. Como pode ser observado, a taxa de aquecimento de cada pó é ligeiramente diferente, principalmente acima dos 600°C onde, segundo alguns autores, a temperatura é atingida mais por efeito térmico, do que por efeito não-térmico. Este comportamento pode ser atribuído não apenas a diferenças do valor da densidade do compacto em verde, mas também à presença ou não de uma fase líquida. A diminuição de andamento da curva de $T = f(t)$ em pós tem sido atribuída à alteração significativa de resistividade dos materiais, mais do que ao seu tamanho. Na verdade, o comportamento linear de ρ com a temperatura, só

existe como já referido até temperaturas próximas da fusão do material, onde assume uma alteração da linearidade, diminuindo com o aumento de temperatura.

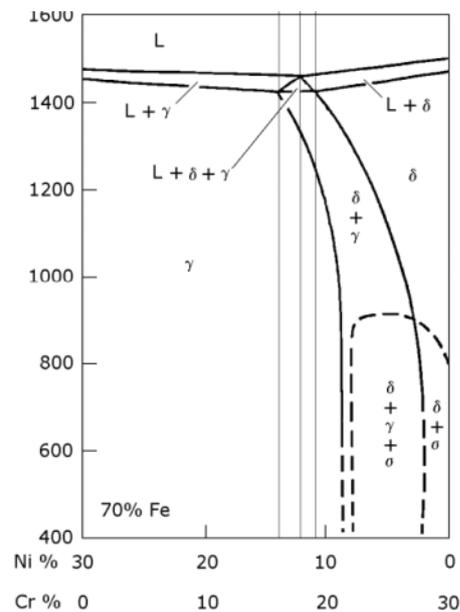


Figura 3.26 – Diagrama de equilíbrio Cr-Ni para 70% de Fe

Contudo, no presente estudo, o comportamento observado para os pós A e B demonstra que o papel do tamanho de partícula é fundamental. De facto, o pó que possui valor de d_{50} inferior à dezena de micrómetro, pó B, é o que aquece mais lentamente o que implica que o ciclo total para este pó a esta temperatura tenha cerca de mais 15 minutos do que o pó A. No entanto, não pode ser deixado de referir que por um lado as suas composições físicas após conformação são similares, com tendência a ocorrer maior teor de fase magnética (ferrite/martensite) no pó A. Neste caso, seria então este pó e não o B a apresentar maior taxa de aquecimento. Ora o observado foi o oposto, reforçando a conclusão que a dimensão do pó é determinante. Como já foi discutido anteriormente, uma dimensão de partícula com grandeza equivalente à profundidade de penetração das micro-ondas para este tipo de material favorece o seu aquecimento nas fases iniciais de sinterização, quando ainda não existe pré-sinterização. Assim, as partículas mais finas aquecendo rapidamente diminuem mais rapidamente de superfície específica e deixam de se comportar como partículas individualizadas passando a ser um sólido metálico poroso, reduzindo a interação com as micro-ondas. O consolidado passa a aquecer sobretudo através da irradiação térmica proveniente dos susceptores, normalmente usados para a diminuição do gradiente exterior – interior, criado pelo aquecimento insuficiente das micro-ondas que se realiza de dentro para fora.

No que concerne ao pó de estanho, este apresenta uma profundidade de penetração das MO de $d = 3,5 \mu\text{m}$, e possui um valor de $d_{50} = 9 \mu\text{m}$. Assim, este pó aquecerá também inicialmente pelo efeito não térmico das micro-ondas e fundirá a 232°C , absorvendo cada vez mais a radiação de micro-ondas apresentando um comportamento diverso quando não é adicionado Sn. Na verdade, neste caso é o pó B com estanho que apresenta melhor desempenho térmico e que se atenua com o aumento do teor de estanho.

De notar que as taxas de arrefecimento no forno de micro-ondas são similares para $\Delta T = 1100 - 600^\circ\text{C}$ de 0,25 a $0,34^\circ\text{C/s}$ (15 a 20°C/min).

É patente no difratograma correspondente ao pó B (Figura 3.27) que a presença de Sn contribui para o alívio de tensões instaladas aquando da sinterização no estado designado por sólido. Na verdade, apenas 5% de Sn é suficiente para evitar a formação quase total da martensite. Além disso, torna-se claro que só para teores superiores a 5% de Sn é detetável a presença de uma fase rica em Sn.

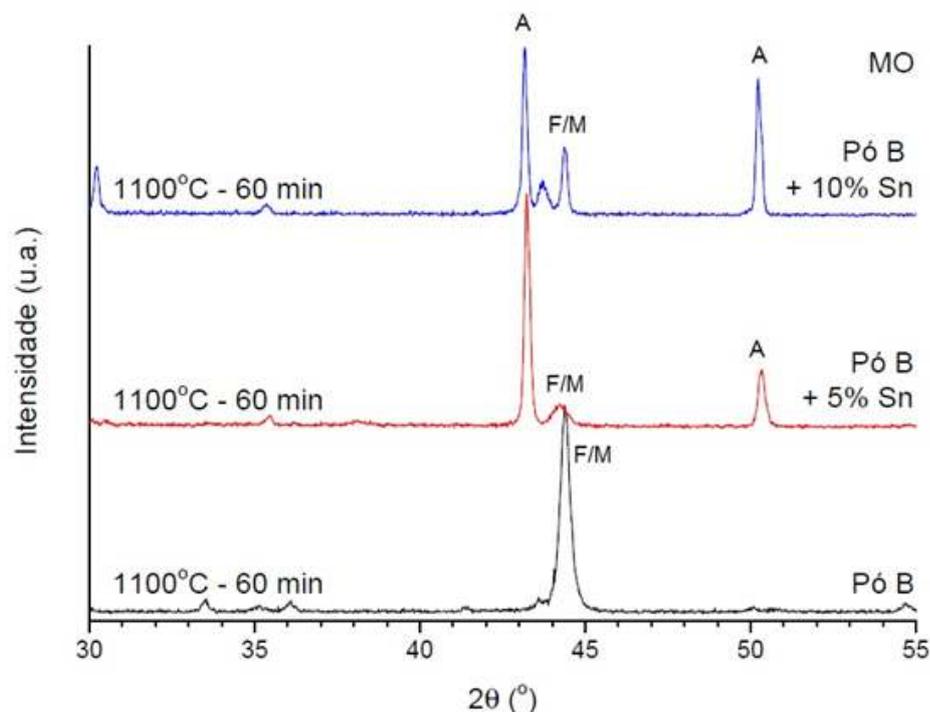


Figura 3.27 – Difratograma dos sinterizados dos pós B+5% Sn e B+10% Sn a 1100°C/60 min em MO (Ar+7% H_2)
(A – austenite; F/M – ferrite/martensite)

Na Figura 3.28 está representado o difratograma do pó B com adição de 10% de estanho e sinterizado em MO a 1000°C/10min Neste difratograma pode constatar-se ainda a presença de uma fase rica em estanho, para composições de mistura de 10% de Sn.

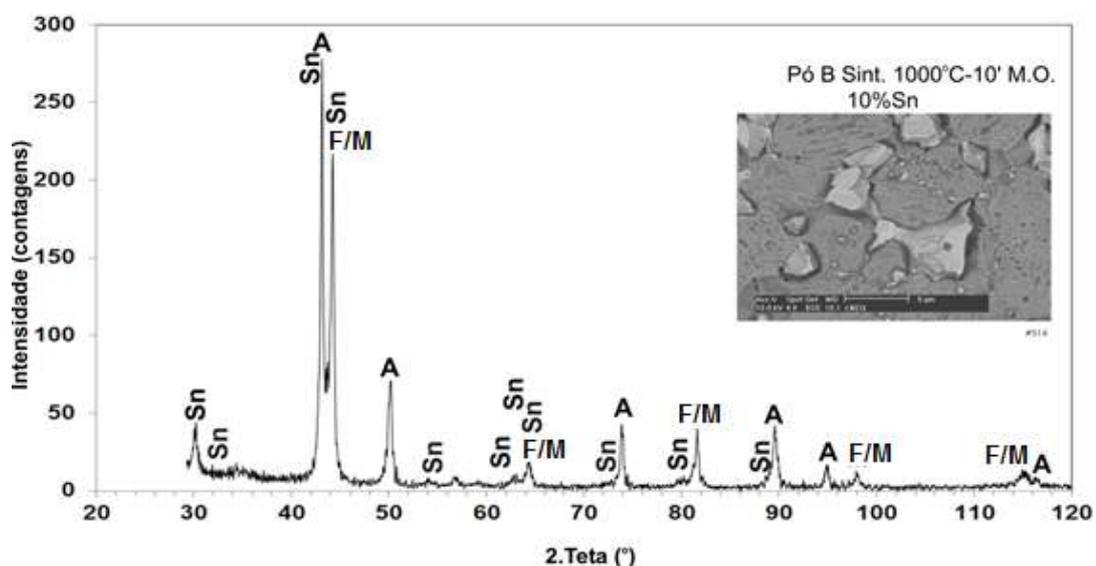


Figura 3.28 – Difração de raios X do pó B+10% Sn sinterizado a 1000°C/10min em MO (Ar+7% H_2)
(A – austenite; F/M – ferrite/martensite)

Na Tabela 3.32 apresentam-se os valores de porosidade dos pós sinterizados não revestidos, em presença de fase líquida por adição de 5% (pd.) e 10 % (pd.) de estanho e as imagens de morfologia e distribuição dos poros (Tabela 3.33 e Tabela 3.34). Como se pode observar, para o pó de menor granulometria, pó B, a um aumento do tempo de sinterização de 10 para 60 minutos, corresponde uma estabilização do valor da porosidade. No caso do pó A, mais grosseiro, quer o aumento de tempo quer de temperatura corresponde sempre a uma perda de densificação. No ciclo de 60 minutos de sinterização mesmo para a temperatura mais elevada de tratamento, a porosidade ronda os 11% qualquer que seja o teor de estanho contra os 3% sem estanho. Contudo, é de notar neste caso que os valores de porosidade para T_{sint} de 1000°C com um teor de estanho de 5% a densificação é muito superior às do sinterizado a partir do pó tal qual, qualquer que seja o ciclo térmico.

Tabela 3.32 – Valores médios de porosidade – sinterização em MO (Ar+7% H_2) – pós 316L não revestidos com adição de 5% Sn e 10% Sn – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar

Pó	d_{50} [μm]	10 min				60 min			
		1000°C		1100°C		1000°C		1100°C	
		5% Sn	10% Sn	5% Sn	10% Sn	5% Sn	10% Sn	5% Sn	10% Sn
B	7	1,1 ± 1,2	4,9 ± 1,6	1,3 ± 0,3	3,5 ± 1,2	1,1 ± 0,2	3,6 ± 1,4	1,5 ± 0,5	3,1 ± 1,0
A	36	1,6 ± 0,8	14,0 ± 2,0	11,7 ± 1,9	4,6 ± 2,0	3,5 ± 0,8	14,3 ± 2,6	11,6 ± 4,0	9,5 ± 4,4

Pó	d_{50} [μm]	10 min		60 min	
		1000°C	1100°C	1000°C	1100°C
		B	7	5,1 ± 1,3	0,7 ± 0,3
A	36	6,0 ± 1,1	3,1 ± 1,6	7,4 ± 1,5	3,7 ± 0,9

Na Tabela 3.35, Tabela 3.36 e Tabela 3.37 estão compiladas as microestruturas resultantes da sinterização em diferentes condições e para diferentes misturas, assim como a distribuição dos elementos na microestrutura.

Tabela 3.33 – Porosidade nos pós de aço 316L + 5% Sn não revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar

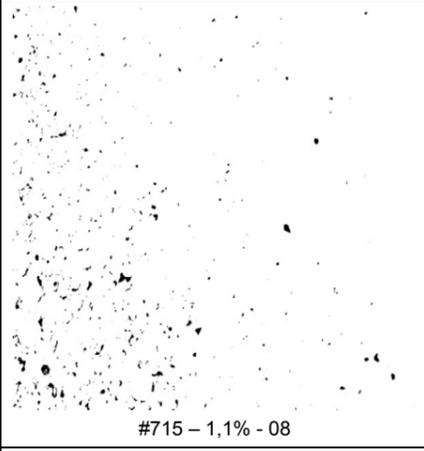
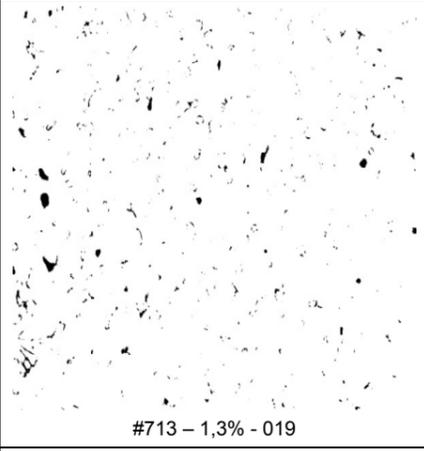
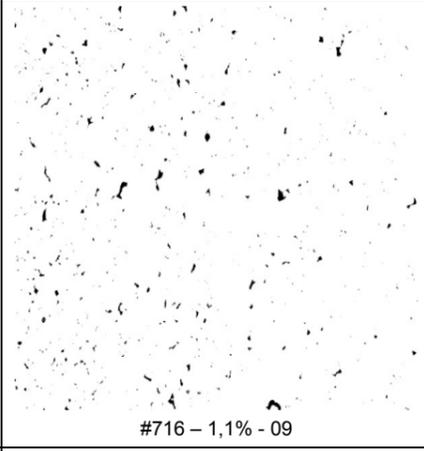
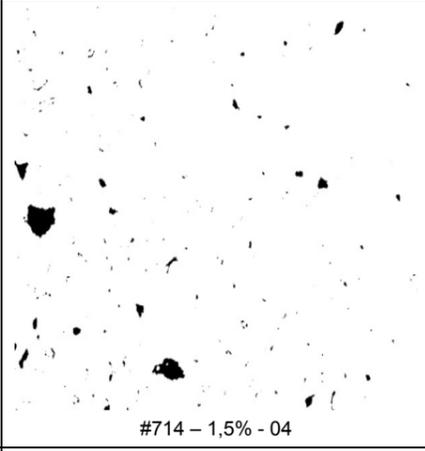
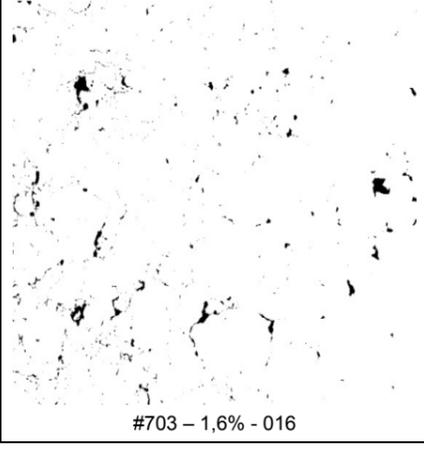
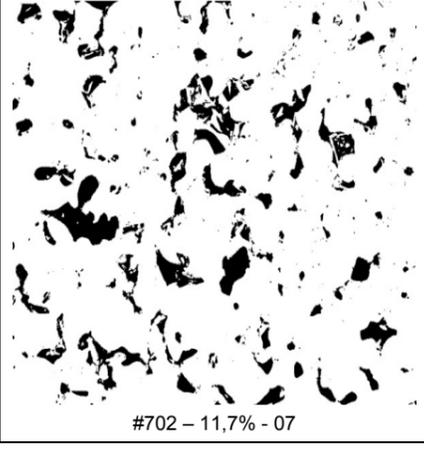
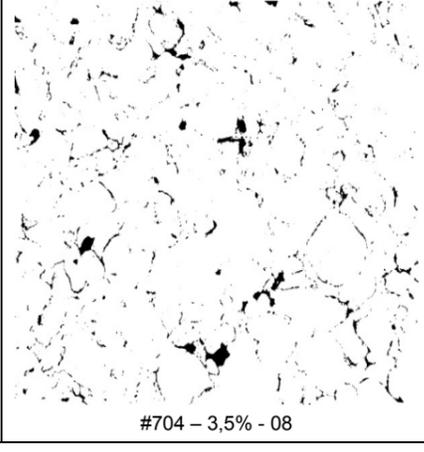
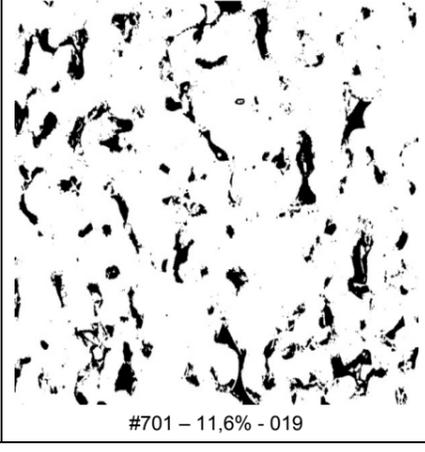
Pó	d ₅₀ [μm]	10 min		Pó	d ₅₀ [μm]	60 min	
		1000°C	1100°C			1000°C	1100°C
B	7	 #715 – 1,1% - 08	 #713 – 1,3% - 019	B	7	 #716 – 1,1% - 09	 #714 – 1,5% - 04
A	36	 #703 – 1,6% - 016	 #702 – 11,7% - 07	A	36	 #704 – 3,5% - 08	 #701 – 11,6% - 019

Tabela 3.34 – Porosidade nos pós de aço 316L + 10% Sn não revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar

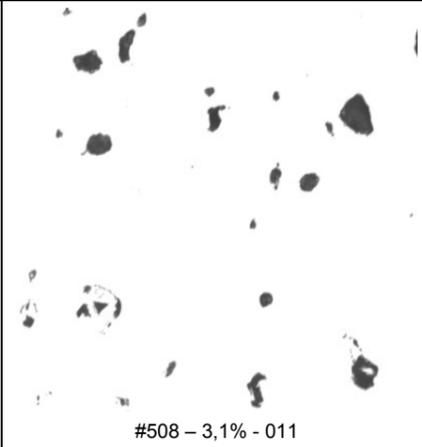
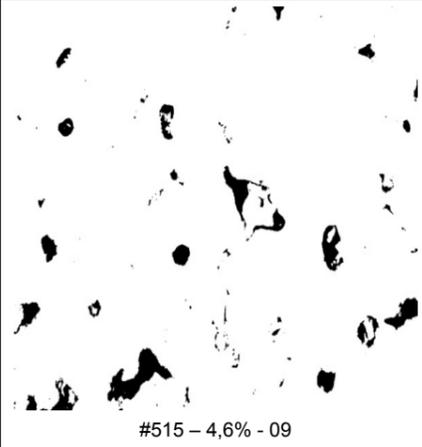
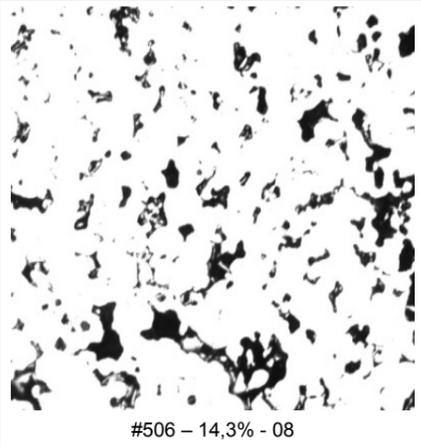
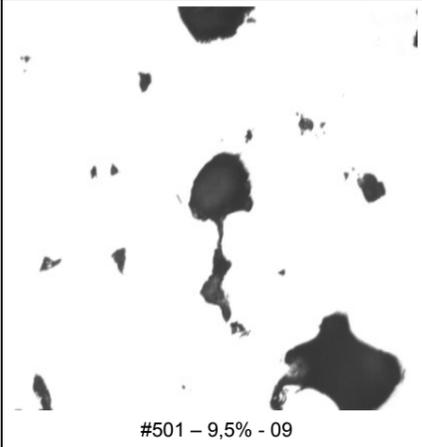
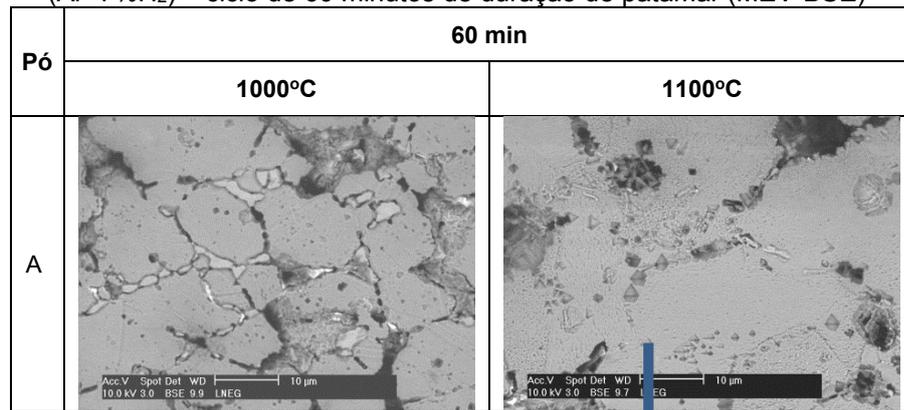
Pó	d ₅₀ [μm]	10 min		Pó	d ₅₀ [μm]	60 min	
		1000°C	1100°C			1000°C	1100°C
B	7	 #514 – 4,9% - 01	 #516 – 3,5% - 016	B	7	 #513 – 3,6% - 05	 #508 – 3,1% - 011
A	36	 #507 – 14,0% - 016	 #515 – 4,6% - 09	A	36	 #506 – 14,3% - 08	 #501 – 9,5% - 09

Tabela 3.35 – Microestruturas dos pós de aço 316L + 5% Sn não revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H₂) – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)



Pó	Sn [%]	Sint.	Cr	Sn	Ni
A	5	1100°C 60min			



Tabela 3.36 – Microestruturas dos pós de aço 316L + 10% Sn (pd.) não revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H₂) – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)

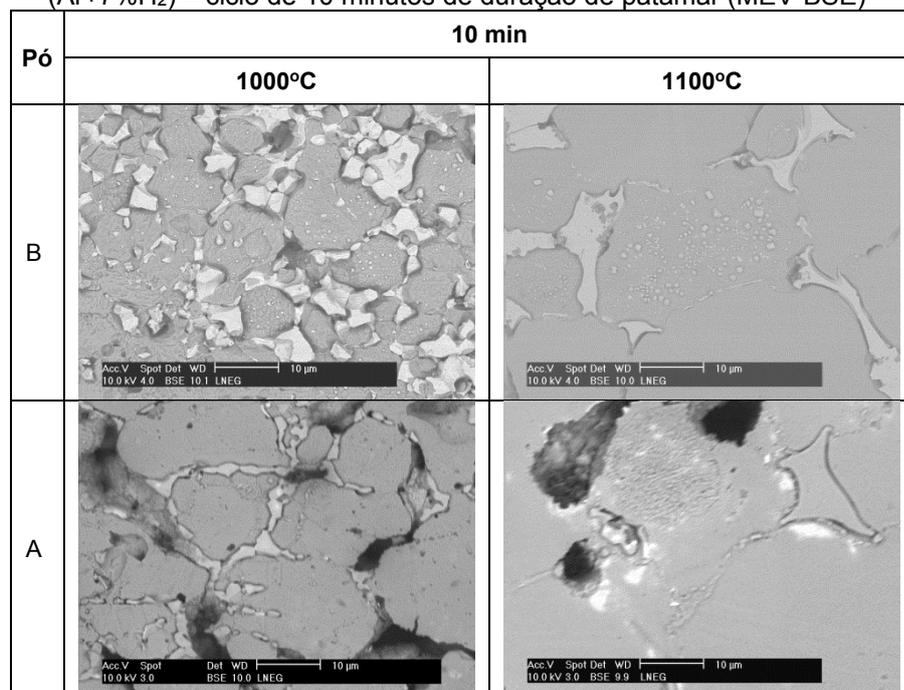
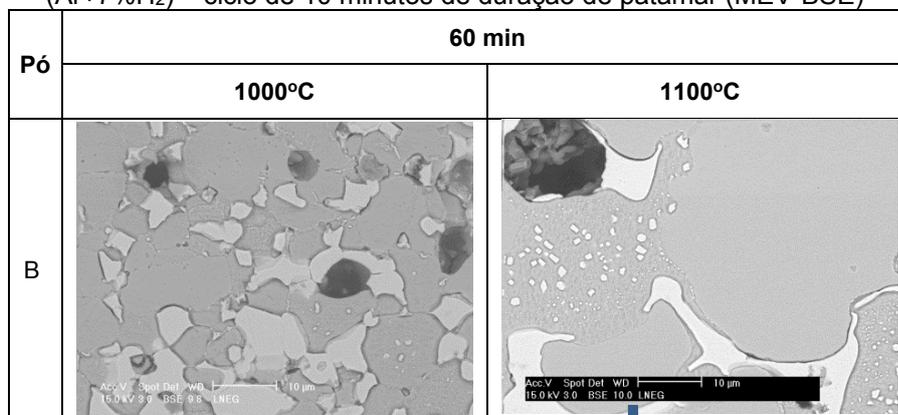


Tabela 3.37 – Microestruturas e mapa de distribuição elemental do pó B + 10% Sn (pd.), sinterizado em MO (Ar+7%H₂) – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)



Pó	Sn [%]	Sint.	Cr	Sn	Ni
B	10	1100°C 60min			



3.4.2.2 Vácuo

Na Tabela 3.38 estão compilados os teores de porosidade, após os ciclos de sinterização realizados em vácuo com adição de 10% estanho, aos pós não revestidos, A e B e na Tabela 3.39 as imagens de morfologia e distribuição dos poros para cada caso. A presença de estanho contribui também para um aumento da porosidade no caso dos sinterizados resultantes do pó A, todavia não tão acentuado como o avaliado no caso da sinterização em forno de micro-ondas. Para o pó B, as alterações na densificação são pouco significativas mas tendencialmente favoráveis à presença de Sn. Assim, como era expectável, com a diminuição do tamanho de partícula obtêm-se os menores valores de porosidade após tratamento. Neste caso, poder-se-á atribuir a diferença ao tamanho da partícula associado à diferença de fator de forma.

Os valores da porosidade em vácuo são sem dúvida inferiores aos conseguidos por micro-ondas para o mesmo compacto e condições de sinterização similares, pelo que a fraca densificação terá de ser atribuída a outros fatores, diferentes das características dimensionais das partículas, como seja a superfície e a estrutura física.

Tabela 3.38 – Comparação de valores médios de porosidade – sinterização em vácuo – pós 316L não revestidos com adição de 10% Sn – ciclo de 60 minutos de duração de patamar

Pó	d ₅₀ [μm]	1000°C		1100°C	
		0% Sn	10% Sn	0% Sn	10% Sn
B	7	1,1 ± 0,3	1,5 ± 0,6	3,6 ± 0,3	1,2 ± 1,6
A	36	3,2 ± 0,6	5,0 ± 1,1	3,7 ± 1,7	6,3 ± 2,2

As microestruturas dos compactados dos pós não revestidos com adição de 10% Sn, sinterizados em vácuo, são apresentadas na tabela 3.40, para as duas temperaturas em estudo e duração de patamar de 60 minutos. O tamanho de grão confunde-se com o tamanho de partícula, quando a temperatura assume o valor de 1100°C. Da análise da microestrutura em BSE (*Back Scatter Eletron Detector*) dos consolidados a partir de pós B pode concluir-se que o estanho (fase mais clara) se encontra essencialmente nas juntas triplas de partículas e em fronteiras de grão, constituindo uma zona muito fina ao longo da partícula consolidada. De realçar a presença no interior da partícula de uma dispersão de estanho, provavelmente devido à difusão do Sn para o interior do grão. Este comportamento está ausente para temperaturas de tratamento térmico mais baixas (1000°C). O pó A, após compactação seguida de sinterização, apresenta uma maior quantidade de estanho livre localizado essencialmente nas fronteiras das partículas, apenas uma pequena percentagem muito fina de estanho ocorre junto à fronteira mas no interior da partícula/grão o que, devido à sua cor clara, se atribui à difusão de Sn para o interior de grão.

Tabela 3.39 – Porosidade nos pós de aço 316L + 10% Sn não revestidos, sinterizados em vácuo – ciclo de 60 minutos de duração de patamar

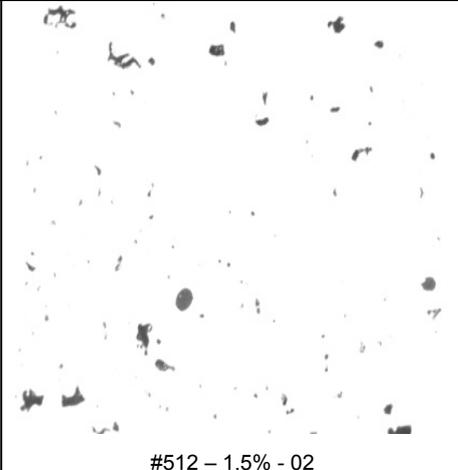
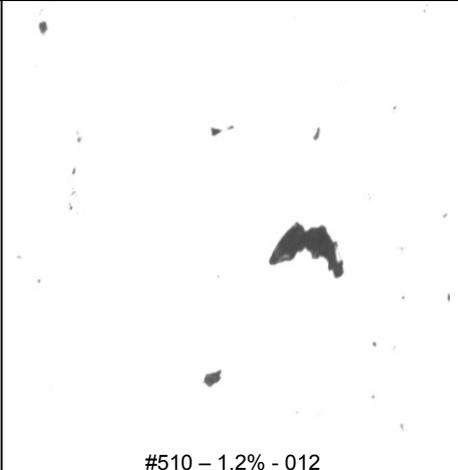
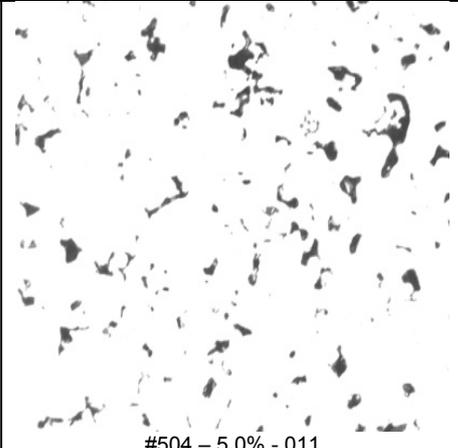
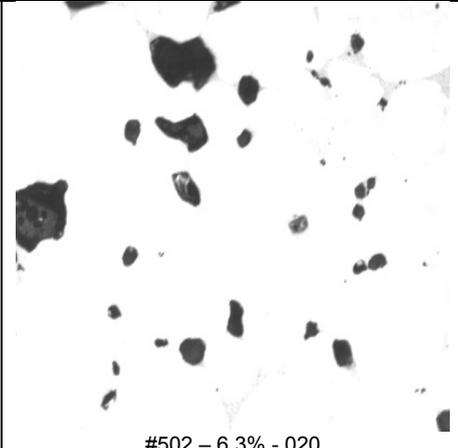
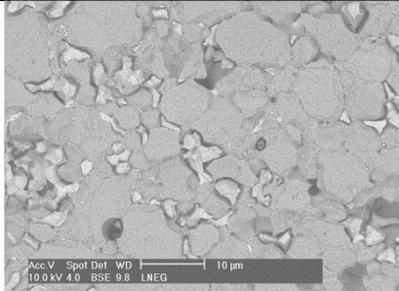
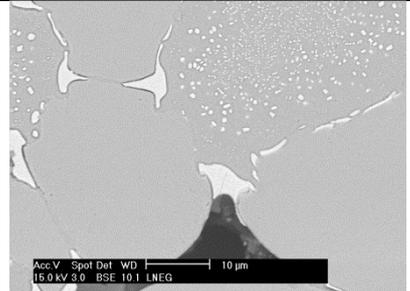
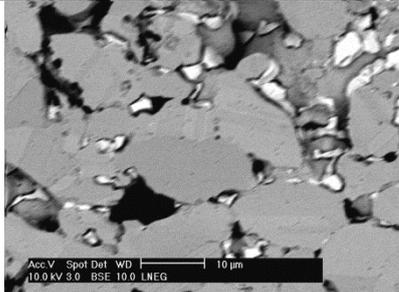
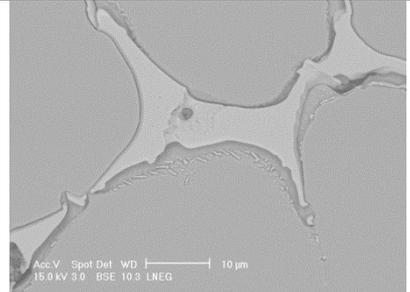
Pó	d ₅₀ [μm]	60 min	
		1000°C	1100°C
B	7	 #512 – 1,5% - 02	 #510 – 1,2% - 012
A	36	 #504 – 5,0% - 011	 #502 – 6,3% - 020

Tabela 3.40– Microestruturas dos pós de aço 316L + 10% Sn (pd.) não revestidos, sinterizados em MO vácuo – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)

Pó	60 min	
	1000°C	1100°C
B	 Acc.V Spot Det. WD 10.0 kV 4.0 BSE 9.8 LNEG 10 μm	 Acc.V Spot Det. WD 15.0 kV 3.0 BSE 10.1 LNEG 10 μm
A	 Acc.V Spot Det. WD 10.0 kV 3.0 BSE 10.0 LNEG 10 μm	 Acc.V Spot Det. WD 15.0 kV 3.0 BSE 10.3 LNEG 10 μm

Compactados de pós 316L (AISI-SAE) revestidos com aço 304L

3.4.2.1 Micro-ondas

Uma análise similar foi realizada usando os pós A e B revestidos (pós C e D respectivamente) com adição de 5% e 10% de Sn. O resultado revelou que para os sinterizados a partir dos pós de maior dimensão a porosidade é muito elevada e aleatória, não dependendo do teor adicionado de estanho (Tabela 3.41).

Tabela 3.41 – Comparação de valores médios de porosidade – sinterização em MO (Ar+7%H₂) – pós 316L revestidos com adição de 5% Sn e 10% Sn – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar

Pó	d ₅₀ [μm]	10 min				60 min			
		1000°C		1100°C		1000°C		1100°C	
		5% Sn	10% Sn	5% Sn	10% Sn	5% Sn	10% Sn	5% Sn	10% Sn
D (B _{rev})	8	2,5 ± 1,2	5,0 ± 1,3	6,4 ± 2,2	4,0 ± 1,4	3,5 ± 0,9	3,8 ± 1,4	2,6 ± 0,6	5,9 ± 1,3
C (A _{rev})	37	5,5 ± 2,1	16,3 ± 2,8	8,6 ± 2,3	4,0 ± 0,9	5,7 ± 2,0	18,0 ± 2,3	18,3 ± 4,1	10,2 ± 6,0

No caso dos pós revestidos, em geral o efeito da presença de revestimento aquando da adição de 5% de Sn é contribuir para um aumento de porosidade, assim como a temperatura ou o tempo relacionados com o tamanho de grão da partícula de pó inicial. No entanto, nas partículas maiores o efeito é catastrófico para o ciclo de sinterização mais longo, 1100°C e 60 minutos, em que o valor da porosidade atinge 18,3%. Para o mesmo ciclo de sinterização do não revestido, o valor de porosidade de 11,6%. De facto, todos os pós revestidos e com 5% de adição de estanho apresentaram valores da porosidade substancialmente superiores aos equivalentes não revestidos, quando sinterizados em micro-ondas, conforme se pode ver na Tabela 3.42. Estes resultados podem ser atribuídos aos efeitos já anteriormente referidos, a saber, uma menor densidade em verde dos pós revestidos devido à sua maior dureza superficial que dificulta a sua deformabilidade e compactação e também ao facto do revestimento, sendo nanocristalino, promover uma superior reactividade da superfície. Este facto, que poderia ser considerado um benefício na sinterização convencional, no caso da sinterização em micro-ondas irá dificultar a absorção da radiação, principalmente nos ciclos com maior duração, já foi anteriormente discutido.

Em relação aos valores da porosidade resultante da sinterização dos compactados com adição de 10% de estanho (Tabela 3.34 e Tabela 3.43) é também aqui evidente o efeito mais relevante da dimensão de partícula. Assim, os pós B e D, de menor d₅₀, apresentaram porosidades após sinterização entre ≈ 3 e 5% enquanto para os pós mais grosseiros, A e C, os valores se situaram entre ≈ 4 e 18%. Neste último caso, os valores mais baixos da porosidade foram registados para os ciclos de sinterização de 1100°C e 10 minutos. No que concerne aos pós revestidos, quando comparados com os não revestidos sinterizados às mesmas temperaturas e tempos, é notório que os valores das porosidades são, de uma forma geral, superiores para os primeiros. Estes resultados podem ser atribuídos, tal como foram já acima discutidos para os pós com adição de 5% de estanho, aos efeitos conjugados da dureza superficial, do efeito da sinterização em micro-ondas e da reactividade da superfície resultante da nanocristalinidade introduzida pela presença do revestimento.

Tabela 3.42 – Porosidade nos pós de aço 316L + 5% Sn revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar

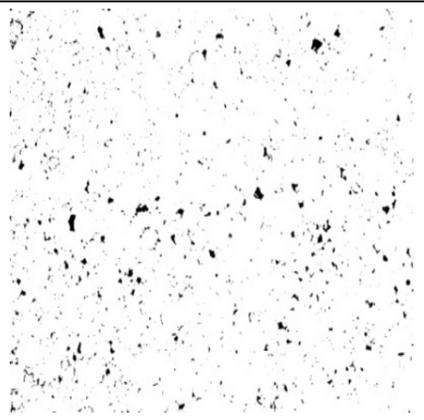
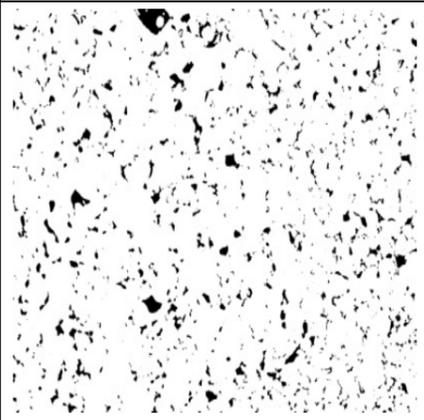
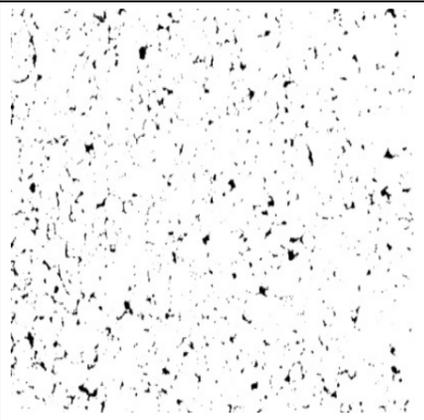
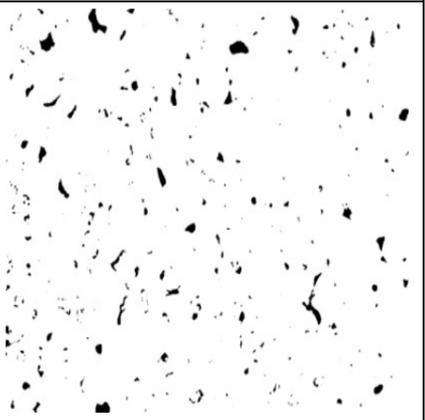
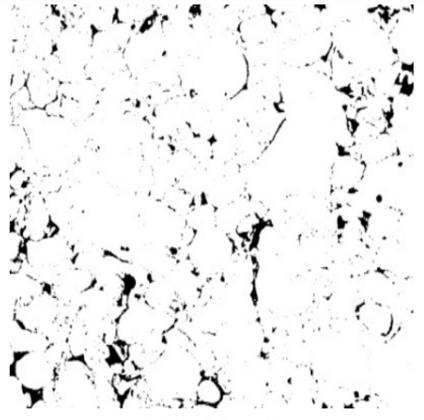
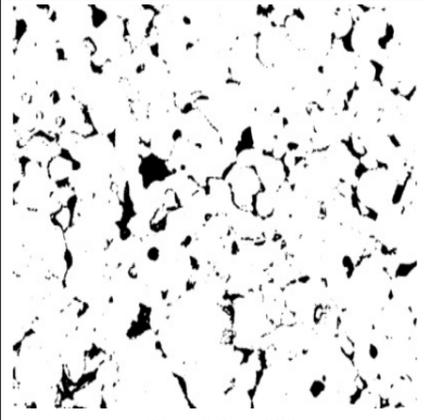
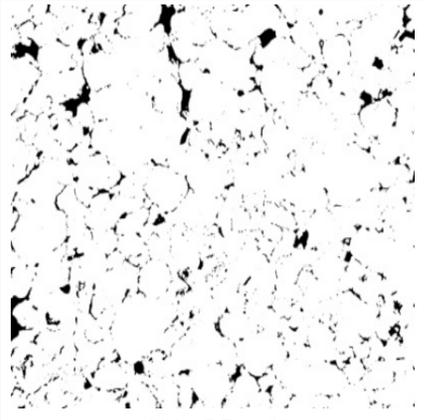
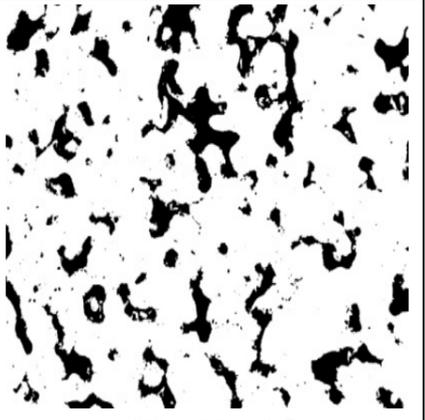
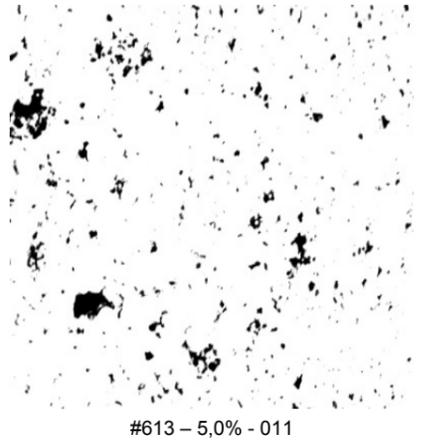
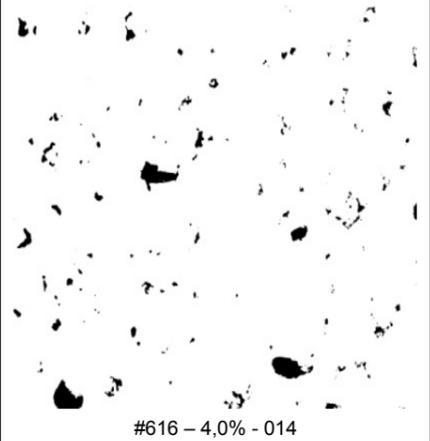
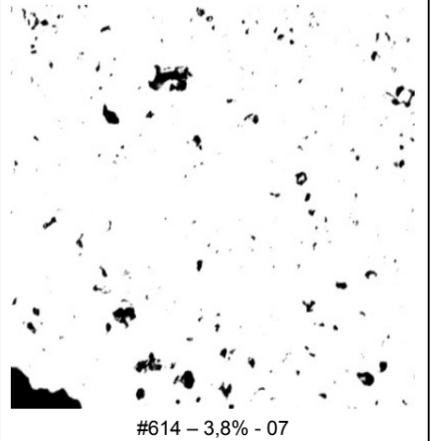
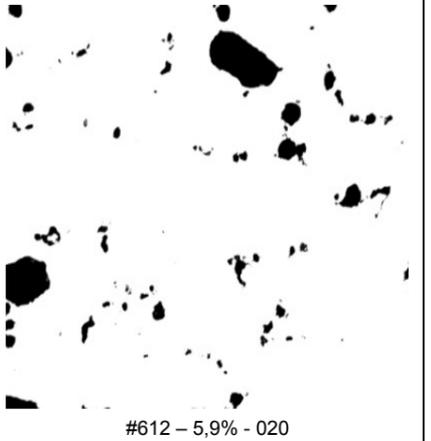
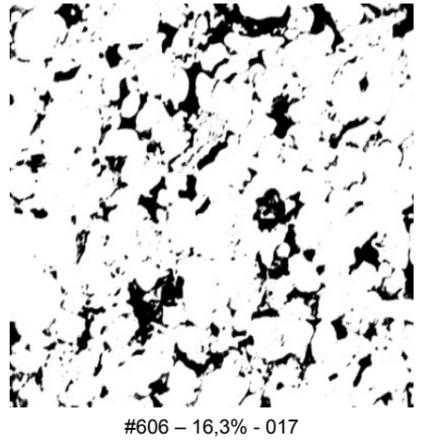
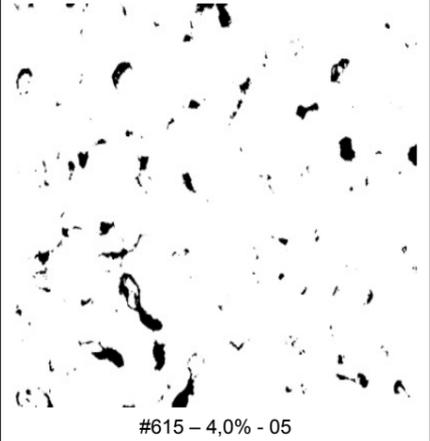
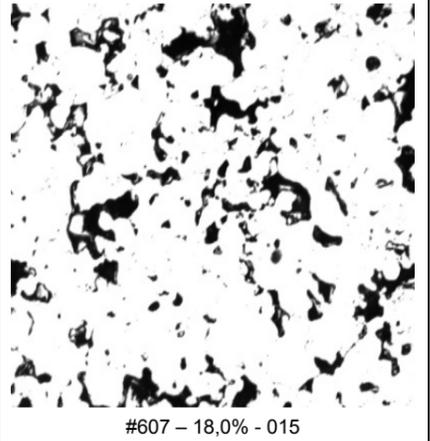
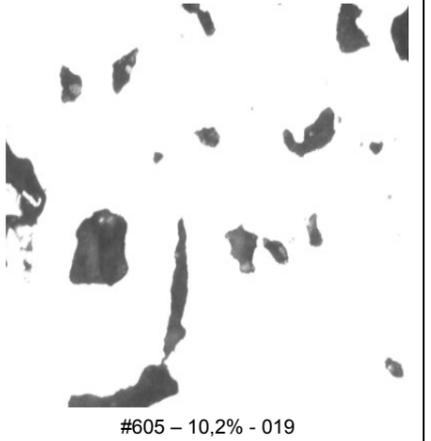
Pó	d ₅₀ [μm]	10 min		Pó	d ₅₀ [μm]	60 min	
		1000°C	1100°C			1000°C	1100°C
D	8	 #815 – 2,5% - 03	 #813 – 6,4% - 04	D	8	 #816 – 3,5% - 08	 #814 – 2,6% - 014
C	37	 #803 – 5,5% - 01	 #801 – 8,6% - 020	C	37	 #804 – 5,7% - 08	 #802 – 18,3% - 017

Tabela 3.43 – Porosidade nos pós de aço 316L + 10% Sn não revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar

Pó	d ₅₀ [μm]	10 min		Pó	d ₅₀ [μm]	60 min	
		1000°C	1100°C			1000°C	1100°C
D	8	 #613 – 5,0% - 011	 #616 – 4,0% - 014	D	8	 #614 – 3,8% - 07	 #612 – 5,9% - 020
C	37	 #606 – 16,3% - 017	 #615 – 4,0% - 05	C	37	 #607 – 18,0% - 015	 #605 – 10,2% - 019

No entanto, a Tabela 3.44 e a Tabela 3.45 revelam que o estanho quando presente a 5% no sinterizado a partir de pós revestidos C e D não apresentam quase estanho individualizado como fase, ao contrário do que ocorria nos pós A sem revestimento. Nestes pós mesmo ao fim de 60 minutos era visível nas fronteiras de grão para mais baixas temperaturas de sinterização (junto à fronteira de grão mas já no interior do grão), a fase rica em estanho. A presença do revestimento nanométrico em particular no caso de partículas de grande dimensão e de baixa superfície específica são facilitadoras de difusão, mas para o ciclo de aquecimento selecionado ainda não suficiente para se atingirem densificações semelhantes aos pós sem qualquer adição.

As micrografias correspondentes aos maiores teores de adição de Sn (Tabela 3.46 e Tabela 3.47) mostram que quer para os ciclos de 10 minutos de patamar de sinterização quer para os de 60 minutos, a presença de estanho livre é uma realidade, sendo de notar que a difusão do estanho para o interior da partícula é dificultada pelo seu tamanho nos sinterizados a partir de pós A. Observa-se como que uma zona em forma de círculo, não contínuo de Sn, permitindo concluir que o tempo para a difusão foi insuficiente ou então houve um enriquecimento na fronteira de partícula facilitadora de difusão e com a progressão para o interior da partícula a composição química retoma a sua composição e torna a sua difusão mais dificultada.

Tabela 3.44 – Microestruturas dos pós de aço 316L + 5% Sn (pd.) revestidos, sinterizados em MO (Ar+7% H_2) – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)

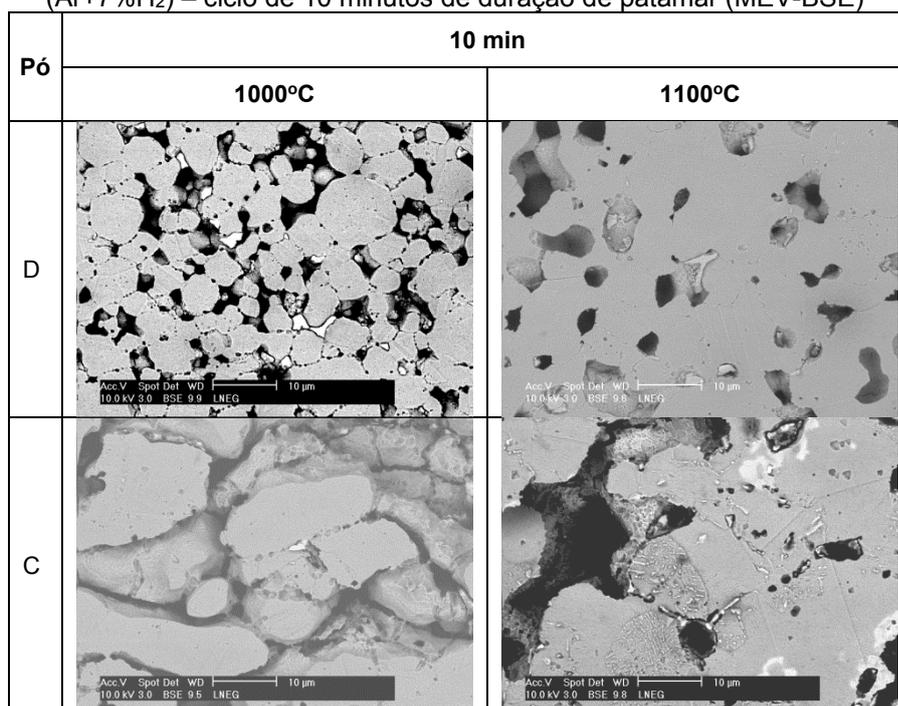


Tabela 3.45 – Microestruturas dos pós de aço 316L + 5% Sn (pd.) revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H₂) – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)

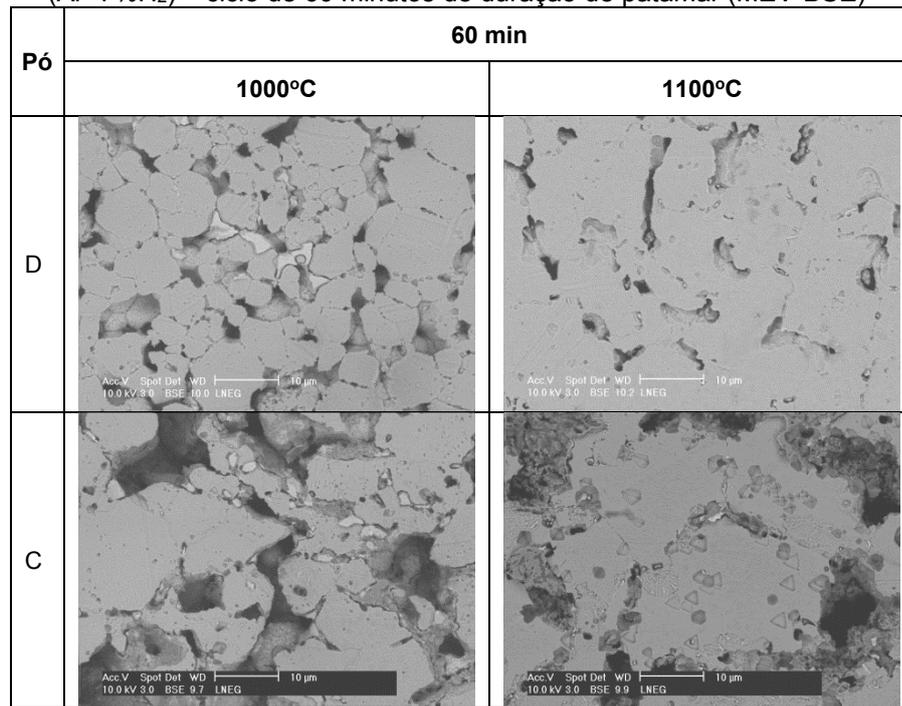


Tabela 3.46 – Microestruturas dos pós de aço 316L + 10% Sn (pd.) revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H₂) – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)

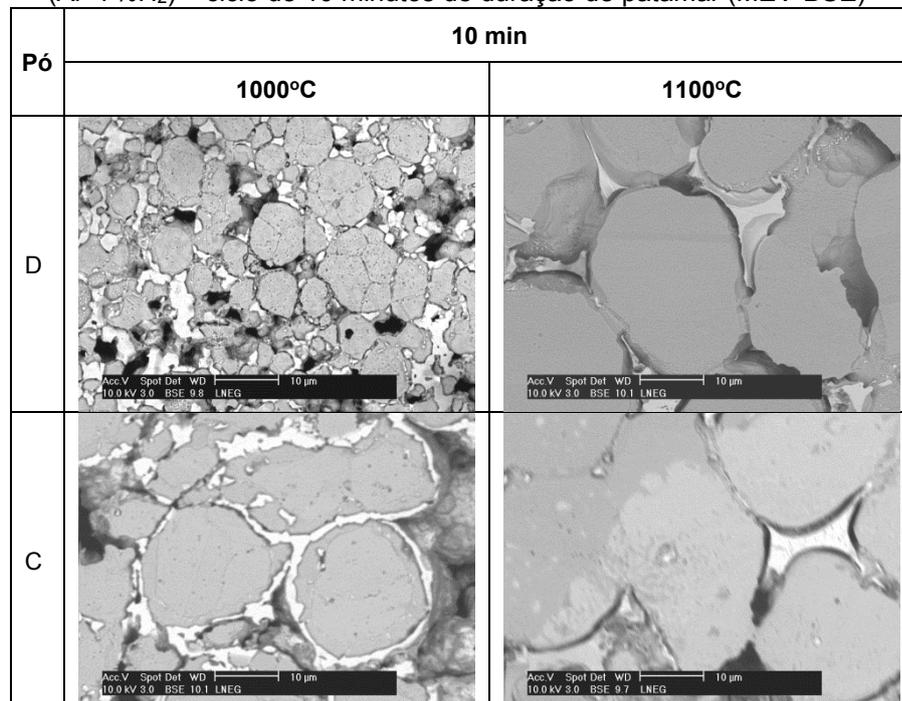
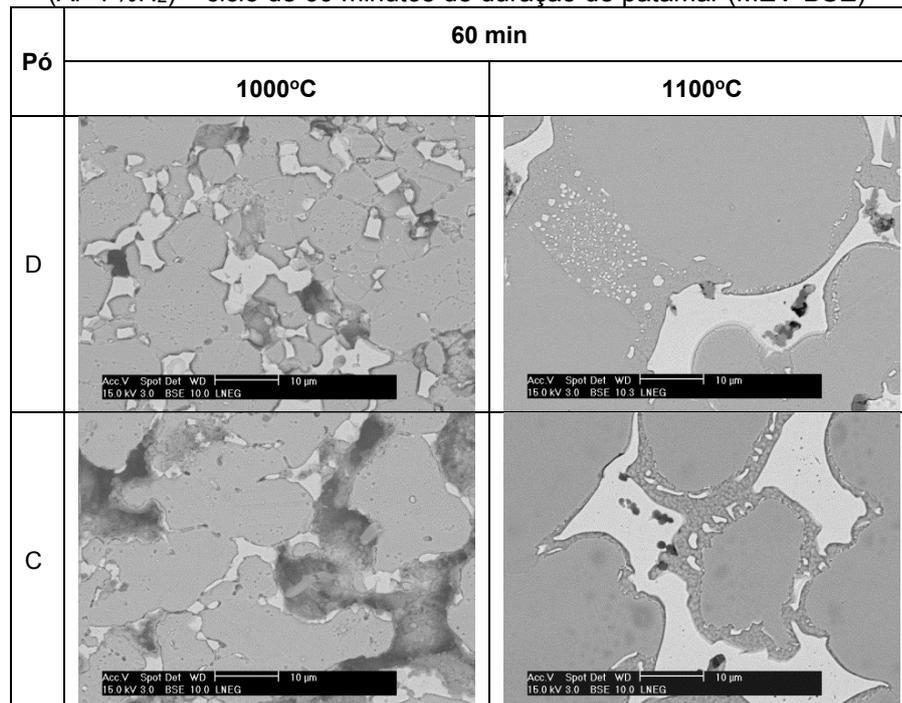
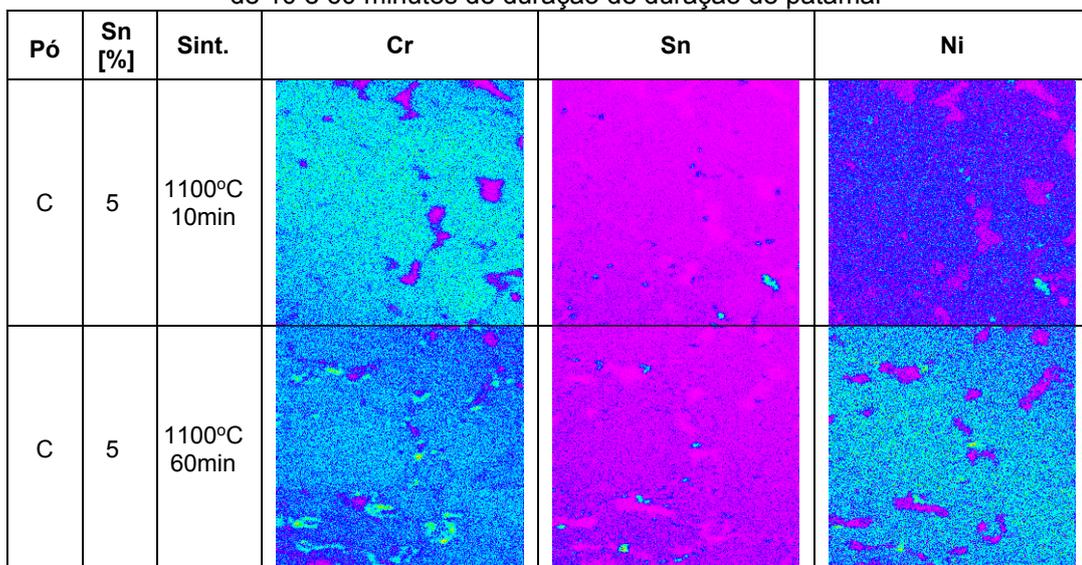


Tabela 3.47 – Microestruturas dos pós de aço 316L + 10% Sn (pd.) revestidos, sinterizados em MO (Ar+7%H₂) – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)



A distribuição elementar dos pós tal qual (Tabela 3.35 e Tabela 3.37) e dos pós revestidos com adição de 5% Sn (Tabela 3.48) mostram que o Sn e Ni aparecem juntos e que há um reforço de Cr/Fe nas interfaces das partículas, como se o Cr fosse o facilitador da difusão do estanho. Na verdade, o Sn e Cr tem uma solubilidade quase total, como está patente no digrama de equilíbrio Cr-Sn (Figura 3.29).

Tabela 3.48 – Mapa de distribuição elementar do pó C + 5% Sn (pd.), sinterizado em MO (Ar+7%H₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar



A presença de revestimento de aço nas partículas de maior dimensão (pó C) mostram que o Cr se encontra em maior concentração na fronteira da partícula, em zonas periféricas das partículas; o estanho existe em toda a partícula exceto nas zonas onde o crómio está presente. Em contrapartida o níquel está onde há estanho.

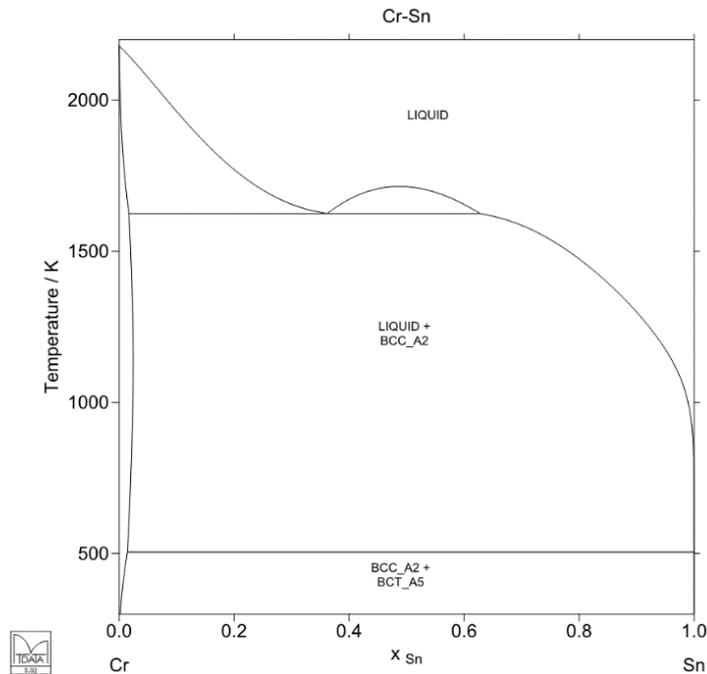


Figura 3.29 – Diagrama de equilíbrio Cr-Sn

A sinterização com formação de fase líquida foi obtida a partir da mistura de pós de aço 316L não revestido e revestido com aço 304L aos quais se adicionaram pós de estanho. Embora as conclusões de outros investigadores apontem para um teor máximo em estanho que não exceda os 4 – 5% (pd.) [201], adequado para assegurar uma rápida densificação, neste trabalho adoptaram-se os teores de 5% e 10% sabendo-se que com uma fase líquida abundante poderia originar distorções nos compactados [202] e criar um ligante com características diferenciadas do aço inoxidável em estudo. Contudo, o objetivo foi analisar em detalhe a interacção do estanho com as micro-ondas, em particular no que concerne à distribuição do estanho nas fronteiras interpartículas e o efeito na redução da porosidade/densificação, para além da sua reatividade com os elementos constitutivos dos pós, com destaque para o crómio e o níquel. De salientar que de acordo com o diagramas de equilíbrio Sn-Ni (Figura 3.30), ao contrário do que ocorre para Cr-Sn (Figura 3.29), poderá haver formação de intermetálicos nas fronteiras de partícula, que seria catastrófico para as propriedades finais dos sinterizados.

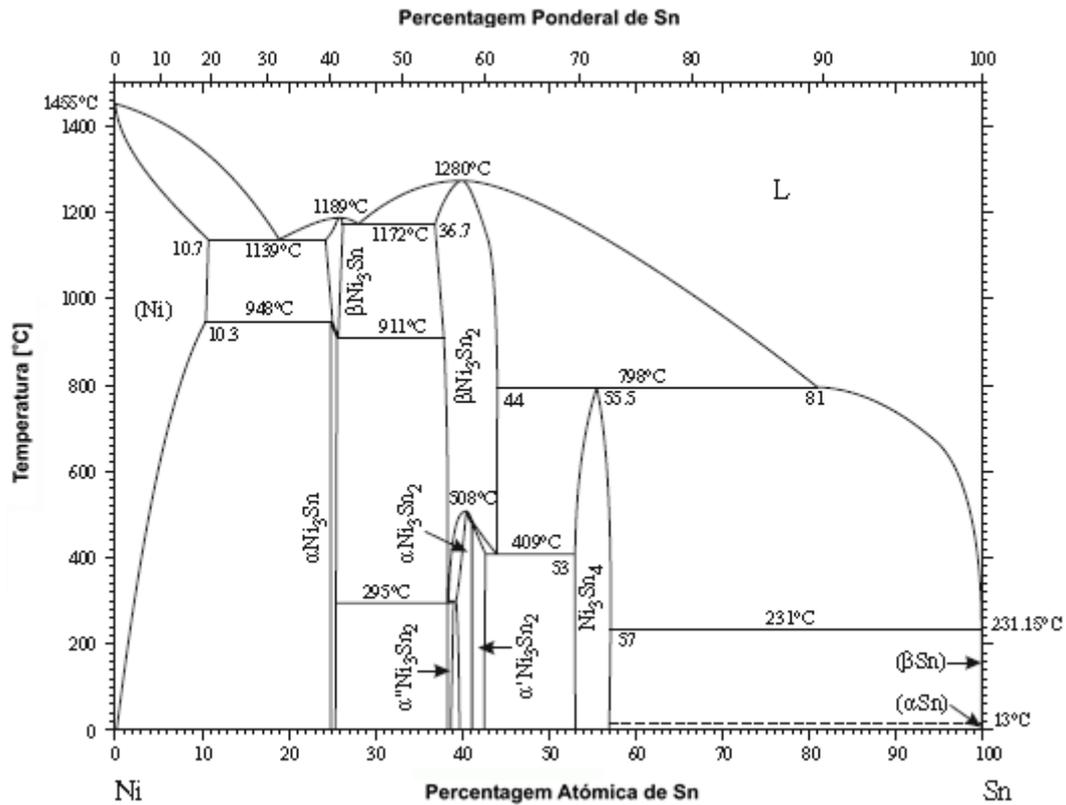


Figura 3.30 – Diagrama de equilíbrio Ni-Sn

Da análise das micrografias pode ser de imediato constatado que os poros localizados nas fronteiras de partícula estão preenchidos com a fase líquida, onde por efeito da capilaridade o líquido preenche preferencialmente os poros de menor dimensão. À temperatura de sinterização a viscosidade é baixa, a molhabilidade do estanho nos pós de aço elevada, donde a fase líquida de estanho pode penetrar nos pequenos interstícios e poros entre as partículas, promovendo a contracção e densificação dos compactos [203].

A dimensão dos poros aumenta e a quantidade de poros reduz-se, conforme pode ser observado na Tabela 3.37 para o pó B, ciclo 1000°C/60 min [202]. Neste caso, em vez de preencher o poro o líquido difundiu-se para a sua periferia ficando este encapsulado.

Para o teor em estanho de 5% (pd.) encontram-se nas microestruturas bolsas (*poules*) de estanho que resultaram da fusão completa e que estão localizadas principalmente nas fronteiras de partícula. Estas zonas de estanho são mais visíveis nas microestruturas dos ciclos de sinterização de 1000°C/10 min, embora se observem também no ciclo 1000°C/60 min. Com o aumento da temperatura para 1100°C deixam de ser visíveis e no ciclo mais longo desaparecem. Esta evolução nas microestruturas deve-se ao facto de que com o aumento da temperatura máxima e de duração de patamar a maior parte da fase líquida de estanho difundiu-se para o interior da matriz reduzindo significativamente ou mesmo desaparecendo completamente como fase distinta. Esta ocorrência já tinha sido observada em compactados de aço 316L com adição de estanho, sinterizados convencionalmente [88] para temperaturas máximas, no entanto mais elevadas (1150°C) e durante um tempo muito mais lato (10 horas). Este efeito foi também observado por outros autores que atribuíram o desaparecimento de uma fase distinta de estanho à sua difusão na matriz, de aço [79, 88]. Quanto às

microestruturas apresentadas na Tabela 3.44 e na Tabela 3.45, o efeito da temperatura sobre a difusão do estanho para a matriz, como seria de esperar, é mais determinante do que a duração de patamar. O estanho tem uma temperatura de fusão relativamente baixa e a viscosidade desta fase líquida decresce exponencialmente com a temperatura, acima do ponto de fusão.

3.4.2.2 Vácuo

Também para os pós de aço 316L revestidos com adição de estanho, os ciclos de sinterização realizados em vácuo tiveram como objectivo comparar resultados com os efectuados nas mesmas condições referidas anteriormente.

Para os pós revestidos e para efeito de comparação de resultados com os ciclos em MO, apenas foi considerada a fracção de 10%Sn (pd.). Na Tabela 3.49 estão compilados os valores de porosidade após sinterização em vácuo dos compactados em aço inoxidável 316L, sem e com adição de estanho, para a duração de patamar de 60 minutos. Para comparação do efeito do revestimento, apresentam-se para os mesmos ciclos as porosidades dos pós não revestidos, A e B, na Tabela 3.39, as imagens de morfologia e distribuição dos poros para cada caso.

Tabela 3.49 – Comparação de valores médios de porosidade – sinterização em vácuo – pós 316L revestidos e não revestidos sem e com adição de 10% Sn – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar

Pó	d ₅₀ [μm]	60 min			
		1000°C		1100°C	
		0% Sn	10% Sn	0% Sn	10% Sn
D (B _{rev})	8	1,8 ± 0,4	2,2 ± 1,0	6,2 ± 1,3	1,6 ± 1,0
C (A _{rev})	37	4,4 ± 0,6	7,8 ± 1,4	7,2 ± 2,3	6,2 ± 1,0
B	7	1,1 ± 0,3	1,5 ± 0,6	3,6 ± 0,3	1,2 ± 1,6
A	36	3,2 ± 0,6	5,0 ± 1,1	3,7 ± 1,7	6,3 ± 2,2

Em relação ao efeito do revestimento, de uma forma geral pode-se observar que os valores da porosidade são mais elevados no caso dos pós revestidos. A exceção é para o ciclo mais longo, 1100°C/ 60 min, em que para os pós de maior granulometria, C e A, têm valores da porosidade similares. No entanto, também neste caso, é de realçar em geral que a sinterização em vácuo conduz a maior densificação do que em MO.

Na Tabela 3.50 são apresentados os valores médios de porosidade (%) dos pós revestidos com adição de 10% Sn (pd.), sinterizados em vácuo e em MO, para o ciclo de 60 min.

Tabela 3.50 – Quadro comparativo de valores médios de porosidade (%) – sinterização em MO (Ar+7% H_2)/vácuo – pós 316L revestidos sem e com adição de 10% Sn – ciclo de 60 min de duração de patamar

Vácuo					
Pó D (B Rev.) [8 μ m]	60 min		Pó C (A Rev.) [37 μ m]	60 min	
	1000°C	1100°C		1000°C	1100°C
0% Sn	1,8 \pm 0,4	6,2 \pm 1,3	0% Sn	4,4 \pm 0,6	7,2 \pm 2,3
10% Sn	2,2 \pm 1,0	1,6 \pm 1,0	10% Sn	7,8 \pm 1,4	6,2 \pm 1,0

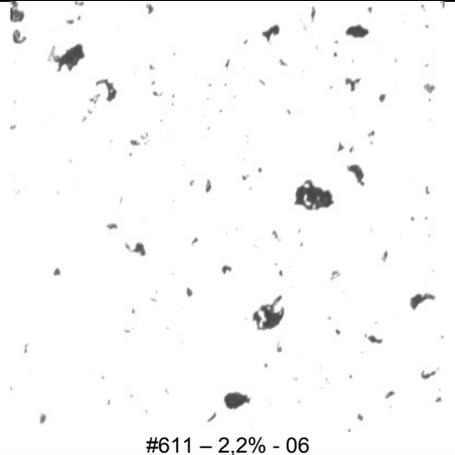
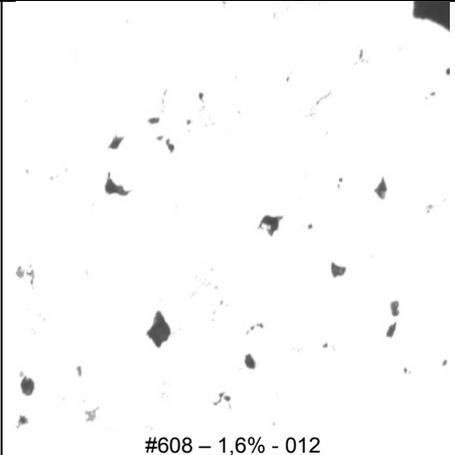
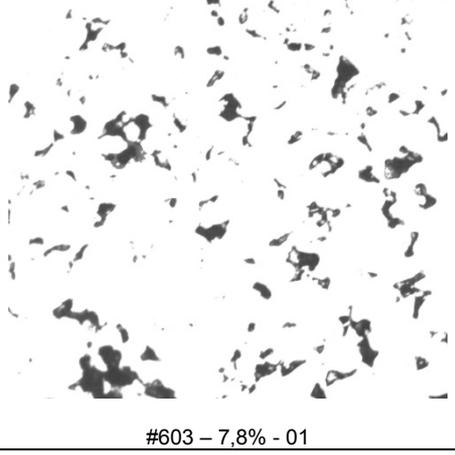
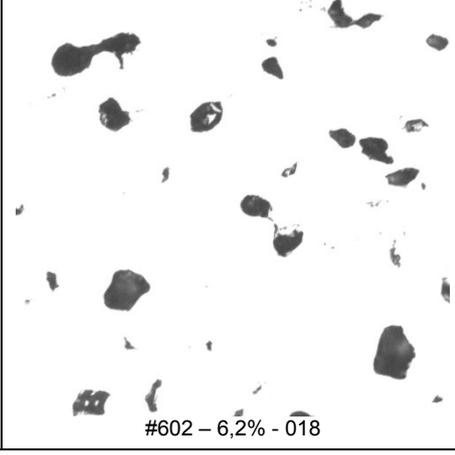
Micro-ondas					
Pó D (B Rev.) [8 μ m]	60 min		Pó C (A Rev.) [37 μ m]	60 min	
	1000°C	1100°C		1000°C	1100°C
0% Sn	0,4 \pm 0,2	4,0 \pm 1,1	0% Sn	5,8 \pm 1,0	6,3 \pm 0,8
10% Sn	3,8 \pm 1,4	5,9 \pm 1,3	10% Sn	18,0 \pm 2,3	10,2 \pm 6,0

Comparando os pós revestidos sinterizados por micro-ondas com os sinterizados em vácuo, pode-se referir o seguinte:

- Quando o tamanho da partícula de pó é da ordem de $d_{50} = 8 \mu\text{m}$, observa-se que a maior densificação é alcançada em MO e para a temperatura de 1000°C. O aumento de 100°C da temperatura diminui a densificação, que continua a ser inferior em MO.
- Para o pó com maior tamanho de partícula, $d_{50} = 37 \mu\text{m}$, a porosidade aumenta o que poderá ser devido ao efeito do tamanho de partícula. A presença da fase líquida contribui igualmente para o aumento da porosidade, que apresenta os maiores valores no pó C ($A_{rev.}$) e à temperatura de 1000°C.
- Para os pós C e D, a presença de uma fase líquida de 10% Sn influencia a densificação o que parece contrariar o efeito de preenchimento dos poros.
- Comparativamente com os valores de porosidade dos pós revestidos, para os mesmos ciclos de sinterização (temperatura e tempo), observa-se que o vácuo apresenta-se vantajoso, em termos de eficiência de densificação quando em presença da fase líquida de 10% Sn. Contudo, a ausência de fase líquida durante a sinterização conduz a melhores resultados em MO, principalmente para a temperatura de 1000°C e para os pós com menor tamanho de partícula.

Tal como já referido, as medições de porosidade são aproximadas e quanto mais pequeno fôr o poro, mais difícil é a sua deteção por métodos de análise de imagem.

Tabela 3.51 – Porosidade nos pós de aço 316L + 10% Sn revestidos, sinterizados em vácuo – ciclo de 60 minutos de duração de patamar

Pó	d ₅₀ [μm]	60 min	
		1000°C	1100°C
D	8	 #611 – 2,2% - 06	 #608 – 1,6% - 012
C	37	 #603 – 7,8% - 01	 #602 – 6,2% - 018

As microestruturas dos pós revestidos sinterizados em vácuo com adição de 10%Sn estão apresentadas na Tabela 3.52, para o ciclo de 60 minutos. As microestruturas aqui visualizadas são constituídas por grãos essencialmente austeníticos, como é característica destes materiais e semelhantes. Contudo, através da observação dos difratogramas da Figura 3.31 e da Figura 3.32, além da austenite pode ser identificada uma outra fase constituída por ferrite/martensite.

A presença de um revestimento, quando a sinterização é realizada em vácuo, com teores da ordem de 10% Sn, atenua a porosidade, para o caso do pó D (Brev.), em particular para as condições mais elevadas de temperatura. No caso do pó A não há alterações significativas sem e com revestimento. Poder-se-á afirmar que a menor porosidade, 1,2%, foi obtida pela conjugação de menor dimensão de partícula, ausência de revestimento e temperatura mais elevada, ou seja pó B sinterizado a 1100°C/60min

Em conclusão, da comparação dos resultados de MO e vácuo se conclui que a ação do MO é particularmente catastrófica quando há estanho associado a dimensões de partícula de elevado valor.

Tabela 3.52 – Microestruturas dos pós de aço 316L + 10% Sn (pd.) revestidos, sinterizados em vácuo – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)

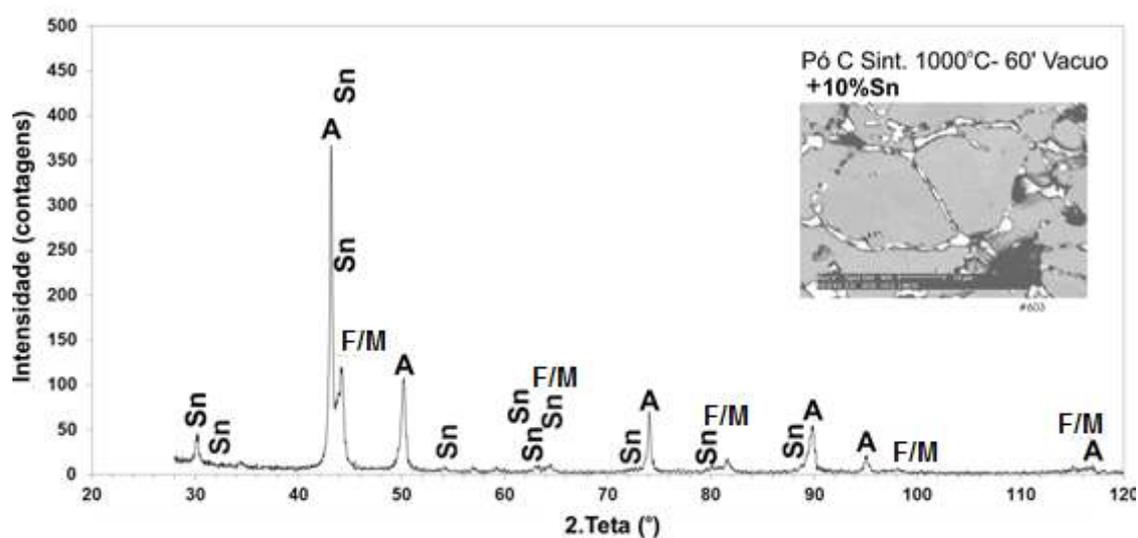
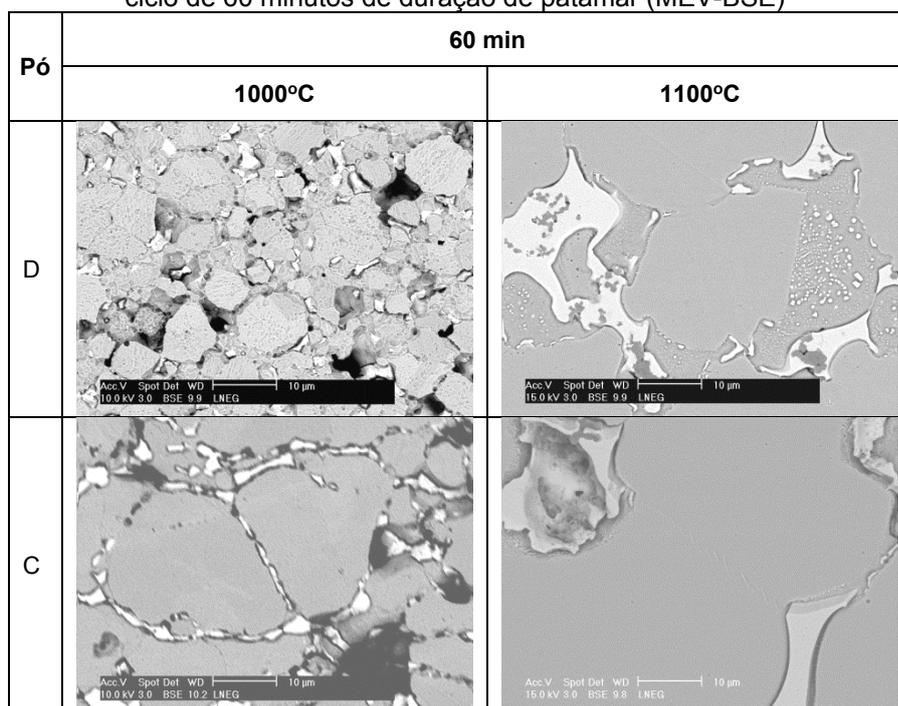


Figura 3.31 – Difratoograma de raios X do pó C sinterizado em vácuo - Pó C+10% Sn sint. 1000°C/60min (A – austenite; F/M – ferrite/martensite)

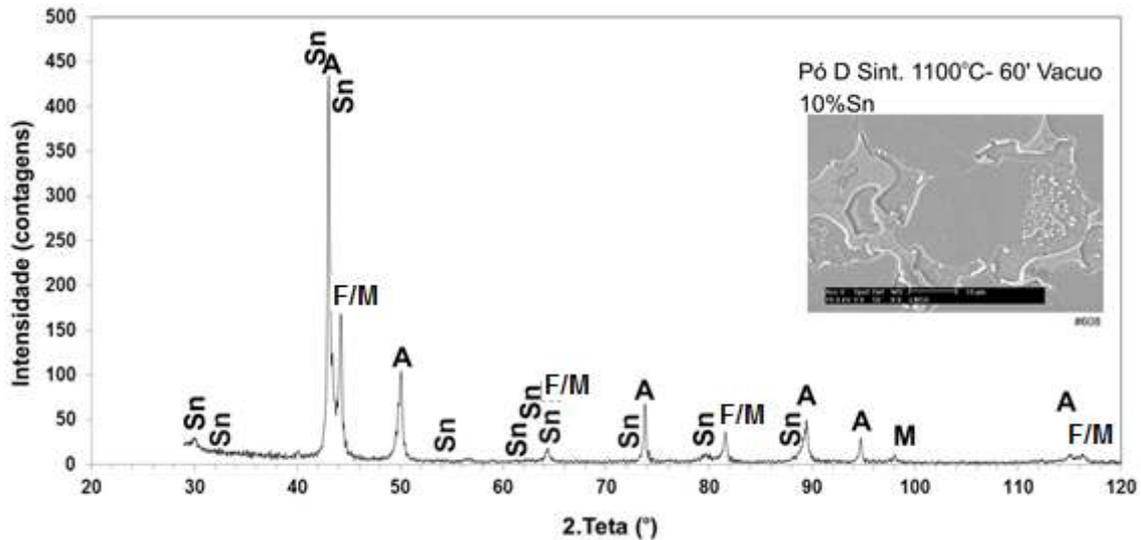


Figura 3.32 – Difratograma de raios X do pó D sinterizado em vácuo - Pó D + 10% Sn sint. 1100°C/60min (A – austenite; F/M – ferrite/martensite)

3.4.3 Estudo detalhado do enriquecimento do níquel na superfície dos pós durante a sinterização de micro-ondas

Uma vez que o níquel presente nos pós de aço tem tendência a dissolver-se no estanho, procurou-se aumentar a sua concentração na superfície para, por um lado pôr em evidência o papel do Ni no processo, mas também para funcionar como tampão à perda de Ni da própria partícula empobrecendo-a neste elemento, transformando o sinterizado em presença de Sn num aço quase totalmente ferrítico.

Na Figura 3.33, são apresentados os ciclos de aquecimento em MO para os pós A e B com revestimento de níquel e adição de estanho. A taxa de aquecimento apresenta um comportamento tipo curva em “S”, que pode ser decomposta em duas fases distintas (Tabela 3.13). Da análise do ciclo térmico a taxa de aquecimento até 1100°C, durante 10 min é mais abrupta para os pós de $d_{50} = 7 \mu\text{m}$ revestidos, do que para os pós com d_{50} superior. A presença de Ni nanocristalino na superfície dos pós de dimensão aproximada $7 \mu\text{m}$ aumenta a taxa de aquecimento, na zona de menor declive, como o esperado, quando a atmosfera envolvente é rica em argon com hidrogénio, mesmo em aquecimento convencional. Tal significa que, ao contrário dos pós revestidos com aço em atmosfera de $\text{N}_2 + \text{H}_2$, a nanocristalinidade funciona como um acelerador de aquecimento mesmo quando se usa a radiação MO. No caso do arrefecimento, são os pós B revestidos com níquel e com 10% de Sn aqueles que tem menor taxa de arrefecimento.

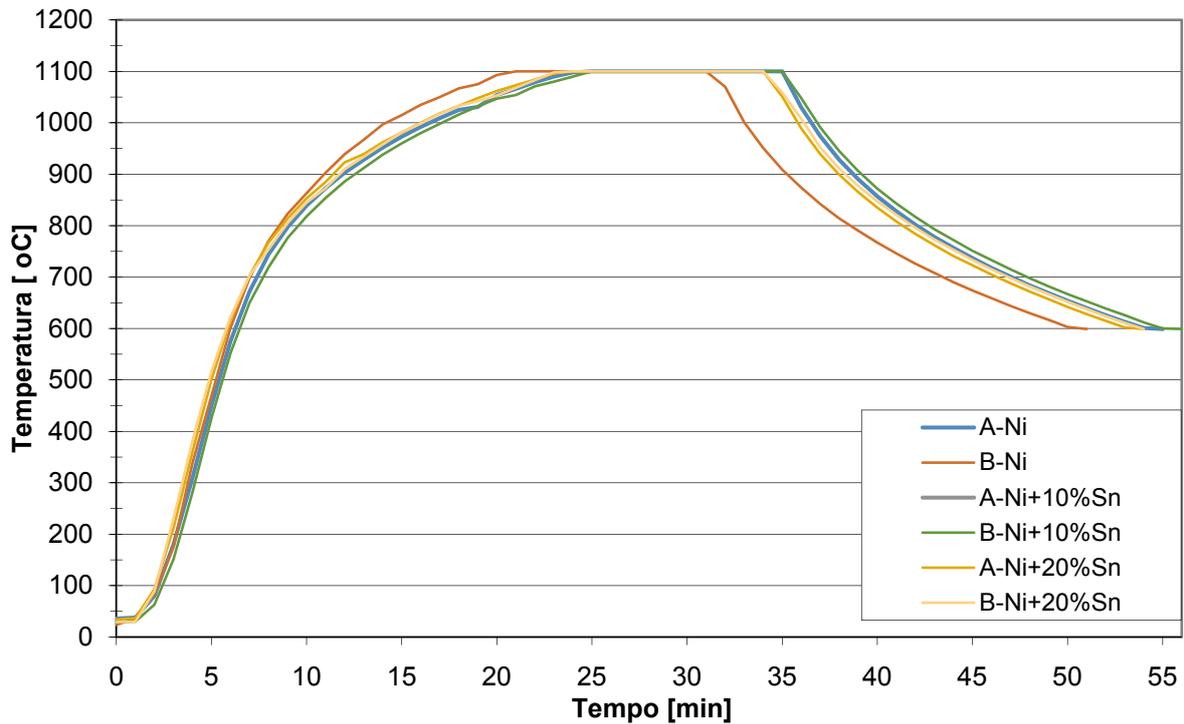


Figura 3.33 – Curvas típicas de sinterização em forno MO – ciclo 1100°C/10min - Pós A e B com revestimento da superfície em níquel e com adição de estanho

A Figura 3.34 mostra uma micrografia do pó B revestido a níquel e os espectros de dispersão de energia (EDS) obtidos na zona do revestimento (zona Z1) e numa partícula de pó (zona Z2). Como pode ser constatado, são visíveis na zona Z1 os picos característicos do elemento níquel e na zona Z2 os picos típicos dos elementos constituintes da matriz.

Na Figura 3.35 apresentam-se os resultados de difração de electrões retrodifundidos (EBSD), dos pós base de aço inoxidável 316L (AISI/SAE) revestidos a níquel. É clara a existência de maclas no aço inoxidável. A partir da difração do feixe de electrões incidente com o material são identificadas as fases austenítica, uma fase CCC e uma fase HC constituída por ferro-estanho-níquel, com indicação dos índices de Miller dos planos cristalográficos.

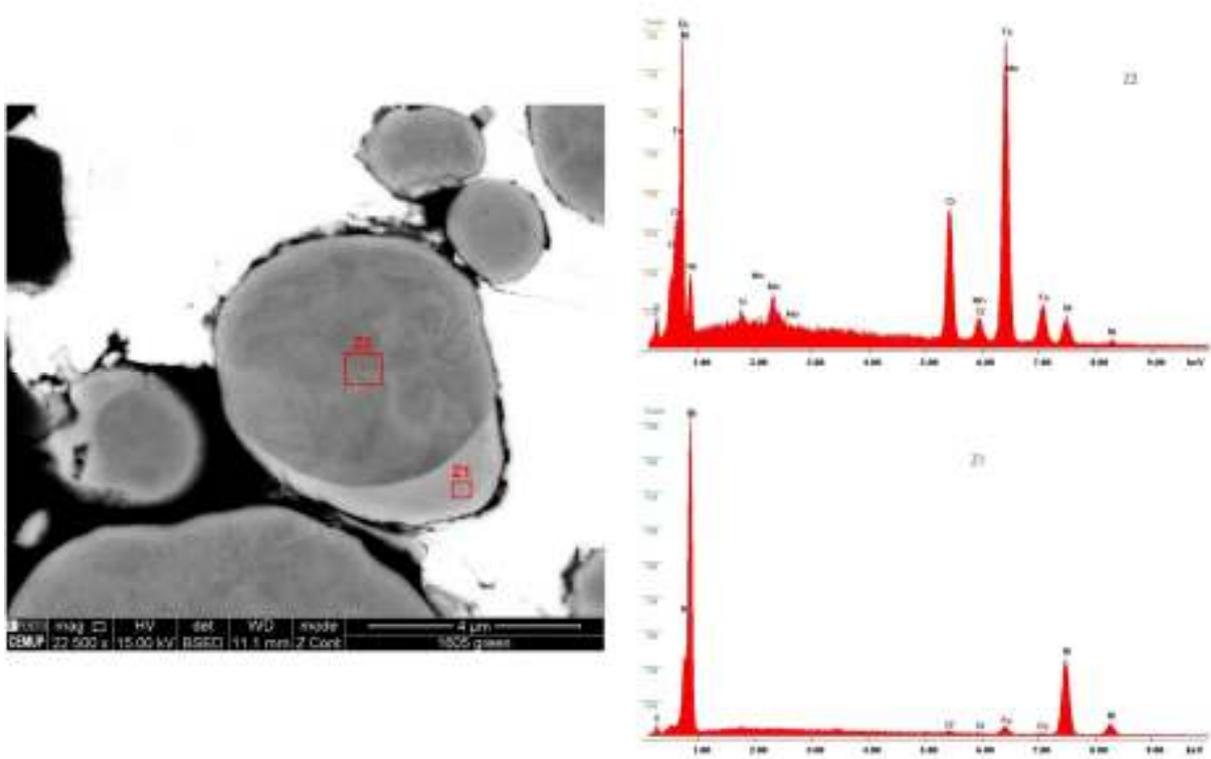


Figura 3.34 – Morfologia, microestrutura e composição química (EDS) (Z2) de base de aço inoxidável AISI 316L e (Z1) revestidos com níquel

A imagem apresentada na Figura 3.35 põe em evidência o pó de aço revestido (azul) tem uma macla no seu interior (vermelho), e está envolvido por uma zona diferenciada que pode ser Ni, numa matriz de estanho.

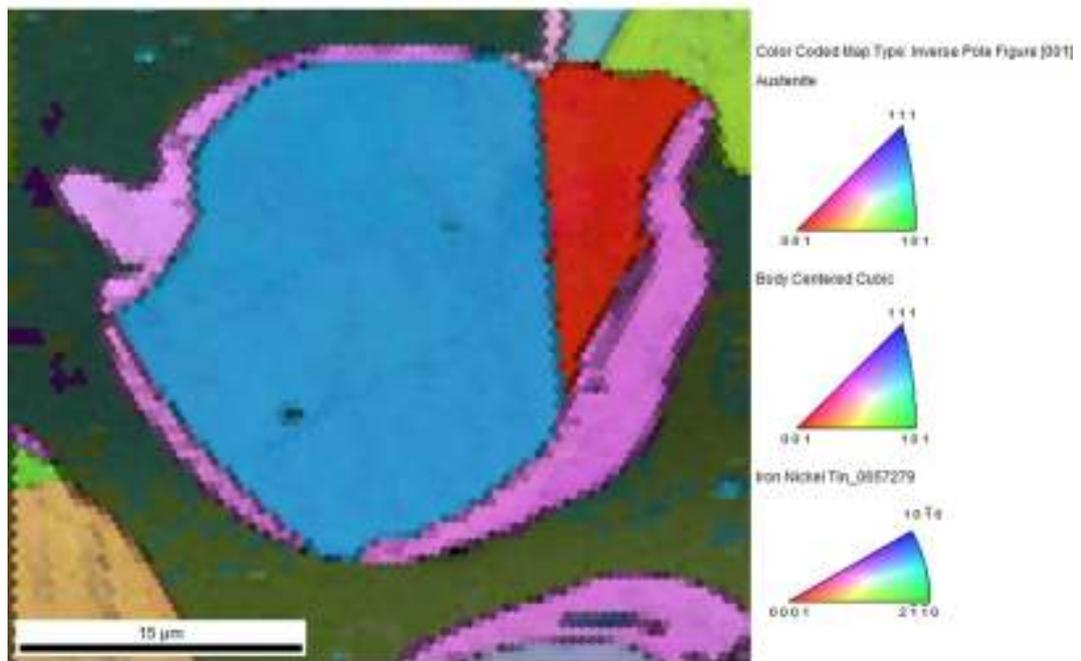


Figura 3.35 – Microanálise por feixe de elétrons retrodifundidos (EBSD), dos pó base de aço inoxidável 316L revestidos a níquel e envolvidos por Sn (10%), sinterizado em MO (1100°C/60min, Ar+7% H_2)

O níquel e o crómio são dois dos elementos com maior apetência para alterar a difusão do Sn. A presença da fase Sn contribui para diminuir o teor de Ni na partícula de pó, em favor da fase ligante à base Sn.

Os sinterizados baseados em compactos com este tipo de pós em forno micro-ondas apresentaram deformações na sua geometria (efeito trapezoidal, com contrações na base, no topo e laterais), mais relevantes nos compactados com maior adição de estanho. Os sinterizados de pó B, para além das deformações geométricas apresentaram também fissuração ao longo do seu diâmetro.

Na Tabela 3.53 apresentam-se os valores médios de porosidade para cada ciclo de sinterização em micro-ondas, dos pós 316L revestidos com níquel e com adição de estanho (10% e 20% Sn pd.) após consolidação semelhante ao adotado neste estudo, para os ciclos de duração de patamar de sinterização de 10 e 60 minutos. Na Tabela 3.54 e na Tabela 3.55 apresentam-se as imagens de morfologia e distribuição dos poros respectivamente para os pós A e B com presença de estanho.

Tabela 3.53 – Comparação de valores médios de porosidade – sinterização em MO (Ar+7% H_2) – pós 316L revestidos a níquel, sem e com adição de 10% Sn e 20% Sn (pd.) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar

Pó	d_{50} [μ m]	10 min					
		1000°C			1100°C		
		0%Sn	10%Sn	20%Sn	0%Sn	10%Sn	20%Sn
B-Ni	8	0,3 ± 0,2	4,3 ± 1,3	10,2 ± 2,4	0,4 ± 0,3	6,0 ± 1,5	6,7 ± 3,3
A-Ni	36	6,4 ± 1,5	7,4 ± 1,9	17,5 ± 4,6	5,8 ± 1,0	13,6 ± 5,0	6,7 ± 3,9

Pó	d_{50} [μ m]	60 min					
		1000°C			1100°C		
		0%Sn	10%Sn	20%Sn	0%Sn	10%Sn	20%Sn
B-Ni	8	0,5 ± 0,2	6,6 ± 1,9	12,0 ± 4,5	1,9 ± 0,2	3,4 ± 2,1	7,6 ± 3,1
A-Ni	36	5,9 ± 1,4	6,5 ± 2,1	19,9 ± 3,7	3,4 ± 1,3	15,5 ± 7,3	10,8 ± 5,5

Dos resultados de densificação pode-se concluir que o pó A continua com a presença de estanho Sn a apresentar uma densificação muito baixa, mesmo para elevados tempos de tratamento. Para as mais elevadas concentrações de estanho, mesmo o pó B apresenta teores de porosidade anómalas.

Tabela 3.54 – Porosidade no pó A-Ni, sem e com adição de estanho, sinterizados em MO (Ar+7%H₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar

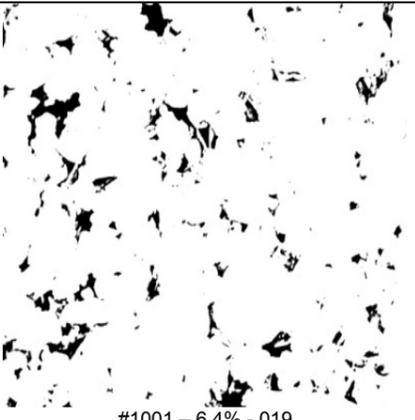
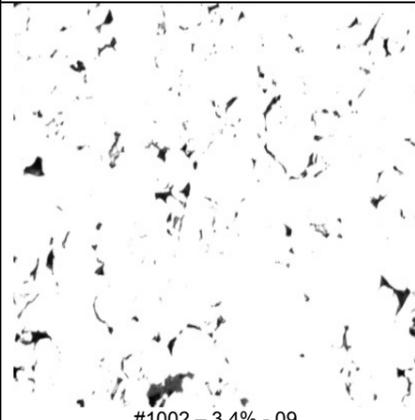
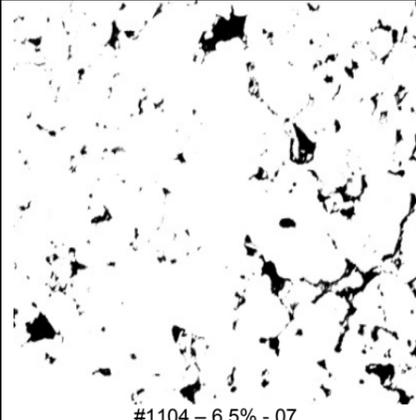
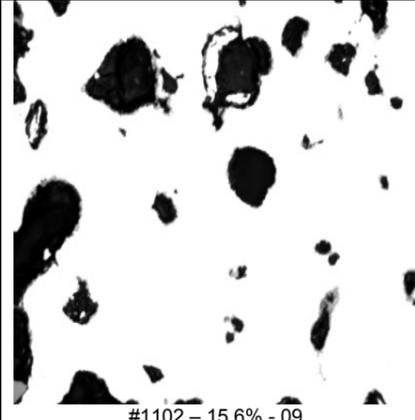
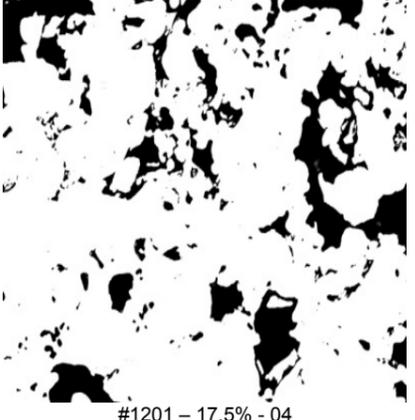
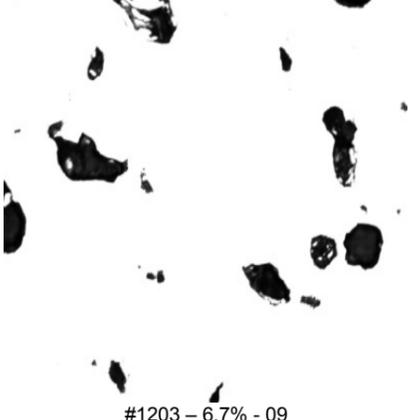
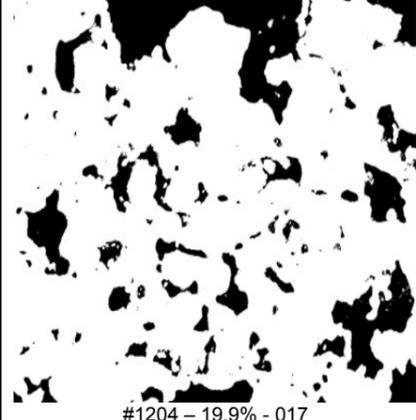
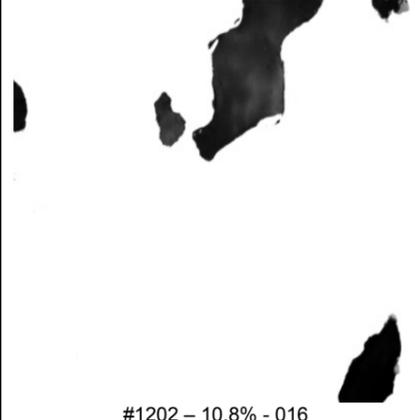
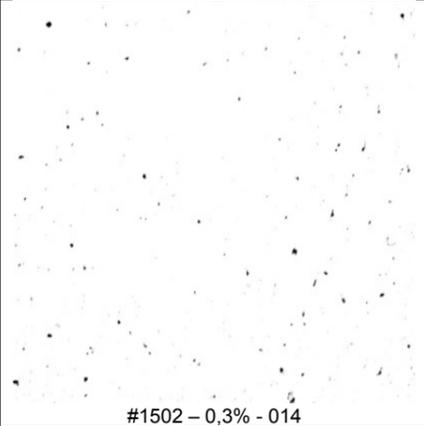
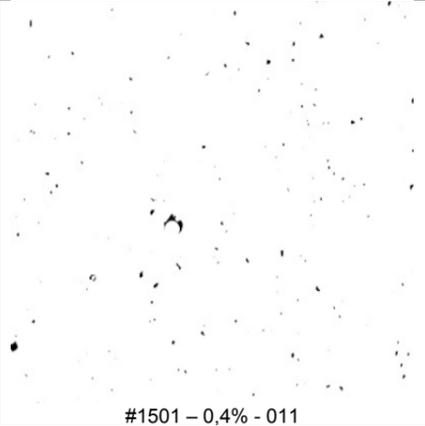
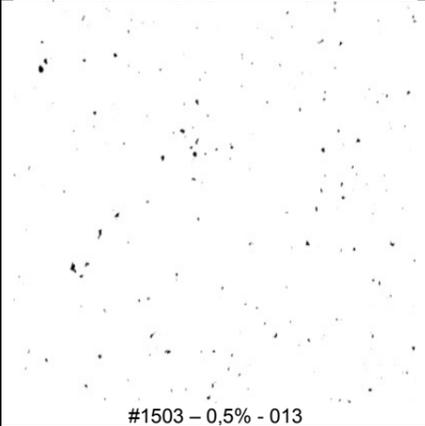
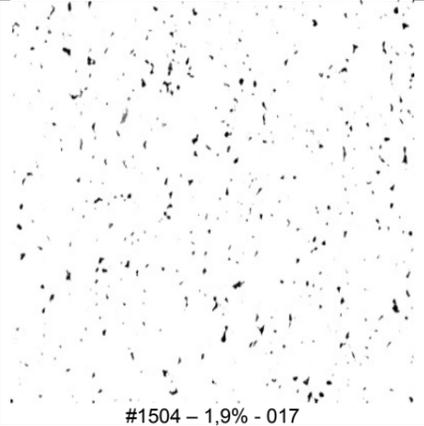
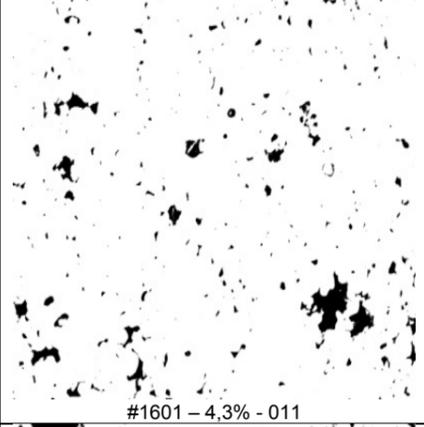
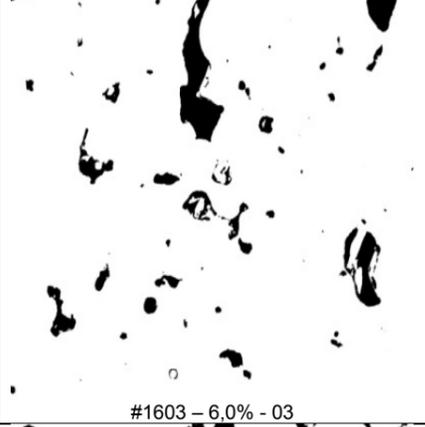
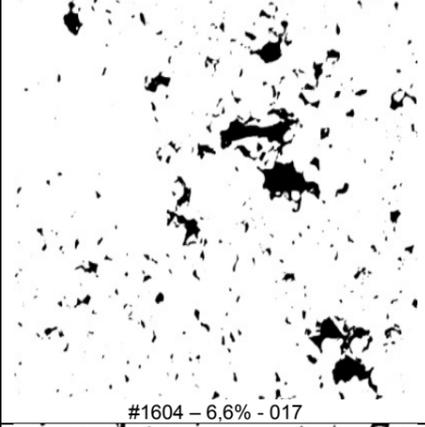
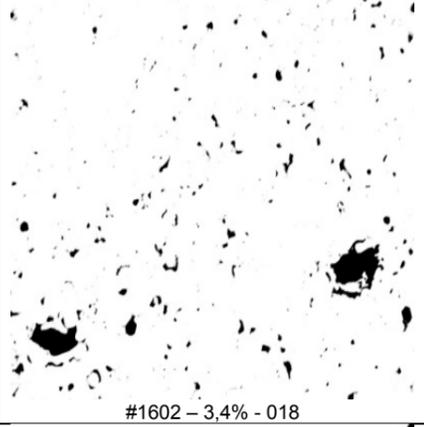
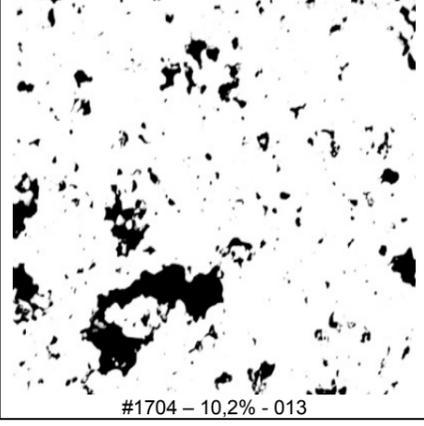
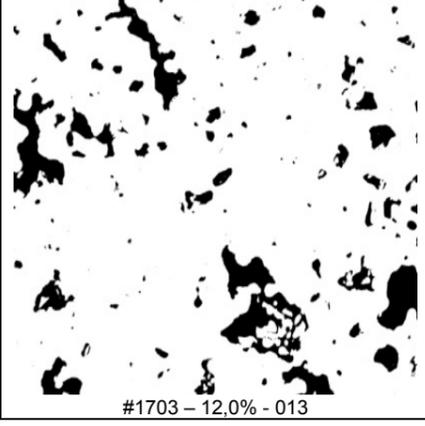
Pó	d ₅₀ [μm]	10 min		Pó	d ₅₀ [μm]	60 min	
		1000°C	1100°C			1000°C	1100°C
A-Ni	36	 #1001 – 6,4% - 019	 #1003 – 5,8% - 011	A-Ni	36	 #1004 – 5,9% - 08	 #1002 – 3,4% - 09
A-Ni + 10% Sn	36	 #1101 – 7,4% - 02	 #1103 – 13,6% - 018	A-Ni + 10% Sn	36	 #1104 – 6,5% - 07	 #1102 – 15,6% - 09
A-Ni + 20% Sn	36	 #1201 – 17,5% - 04	 #1203 – 6,7% - 09	A-Ni + 20% Sn	36	 #1204 – 19,9% - 017	 #1202 – 10,8% - 016

Tabela 3.55 – Porosidade no pó B-Ni, sem e com adição de estanho, sinterizados em MO (Ar+7%H₂) – ciclos de 10 e 60 minutos de duração de patamar

Pó	d ₅₀ [μm]	10 min		Pó	d ₅₀ [μm]	60 min	
		1000°C	1100°C			1000°C	1100°C
B-Ni	7	 #1502 – 0,3% - 014	 #1501 – 0,4% - 011	B-Ni	7	 #1503 – 0,5% - 013	 #1504 – 1,9% - 017
B-Ni + 10% Sn	7	 #1601 – 4,3% - 011	 #1603 – 6,0% - 03	B-Ni + 10% Sn	7	 #1604 – 6,6% - 017	 #1602 – 3,4% - 018
B-Ni + 20% Sn	7	 #1704 – 10,2% - 013	 #1702 – 6,7% - 013	B-Ni + 20% Sn	7	 #1703 – 12,0% - 013	 #1701 – 7,6% - 018

As microestruturas dos compactados de pó A revestidos a níquel, sem e com adição de estanho, sinterizados em micro-ondas, são apresentadas nas Tabela 3.56 a Tabela 3.60, para os ciclos de 10 minutos e 60 minutos.

Da análise das micrografias (Tabela 3.56 e Tabela 3.57)) e respectivos mapas de distribuição elementar (Tabela 3.58), pode-se concluir que o revestimento de Ni torna evidente a presença de Cr, distribuído de uma forma não homogênea no Sn envolvente das partículas e de Ni que se encontra em solução sólida no Sn.

Tabela 3.56 – Microestruturas do pó A-Ni, sem e com adição de estanho, sinterizados em MO (Ar+7%H₂) – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)

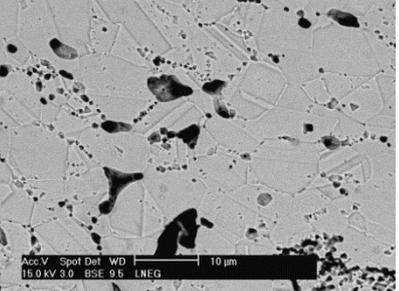
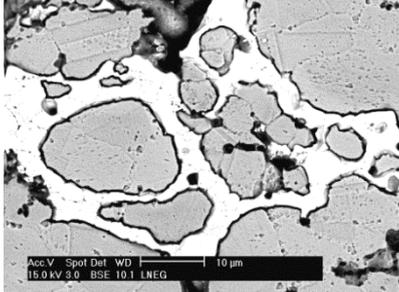
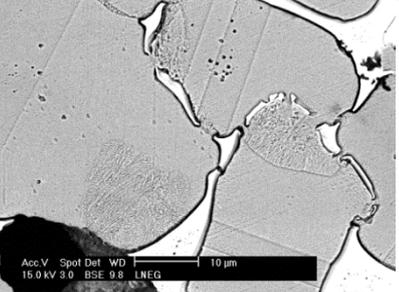
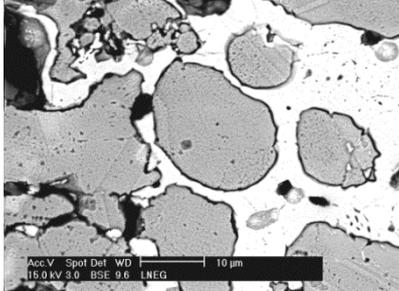
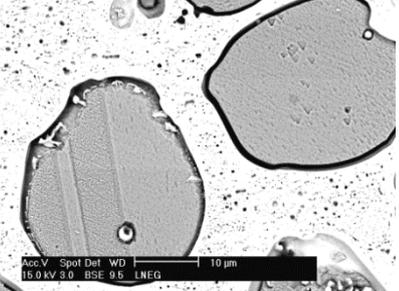
		10 min	
Pó	Sn [%]	1000°C	1100°C
A-Ni	0		
A-Ni	10		
A-Ni	20		

Tabela 3.57 – Microestruturas do pó A-Ni, sem e com adição de estanho, sinterizados em MO (Ar+7%H₂) – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)

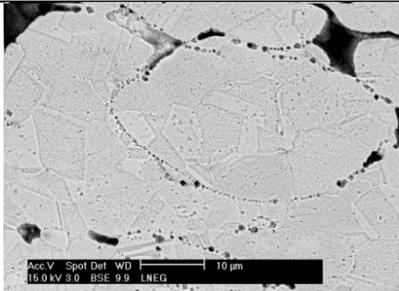
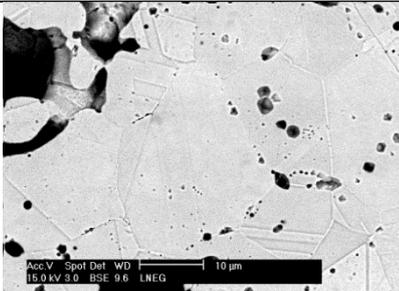
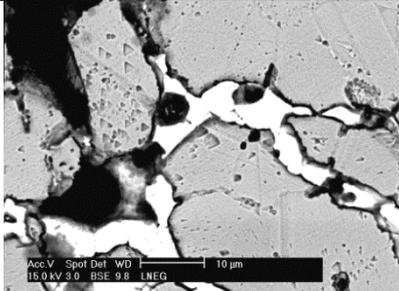
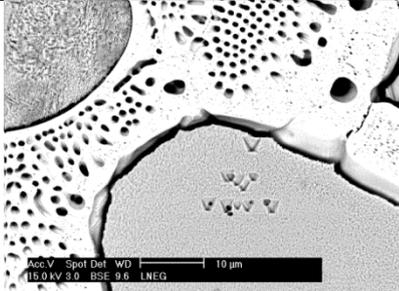
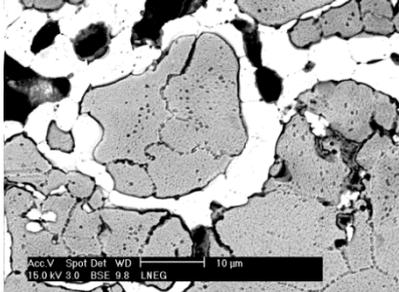
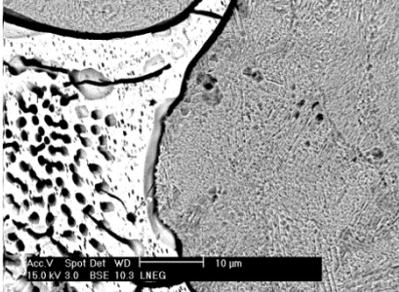
Pó	Sn [%]	60 min	
		1000°C	1100°C
A-Ni	0		
A-Ni	10		
A-Ni	20		

Tabela 3.58 – Pó A-Ni, com e sem adições de estanho, sinterizados em MO (Ar+7%H₂) a 1100°C/60min

Pó	Sn [%]	Sint.	S.E.	Cr	Sn	Ni
A-Ni	0	1100°C 60min.				
A-Ni	10	1100°C 60min.				
A-Ni	20	1100°C 60min.				

- concentração + concentração

No que diz respeito ao pó B, da análise das micrografias (Tabela 3.59 e Tabela 3.60)) e dos mapas de distribuição elemental (Tabela 3.61) pode ser constatado que, com o aumento do teor de Sn, há na fronteira da partícula um aumento de concentração de Cr com uma diminuição de Ni, elemento que se encontra agora perfeitamente distribuído no Sn e também na partícula de pó, à exceção da periferia onde a concentração do Ni é praticamente zero e a de crómio elevada, como se pode constatar no mapa de distribuição elemental para 20% de Sn. De notar também que há Sn e Ni na zona onde o Cr assume a composição química do pó.

Em conclusão a presença de estanho mostra que o sinterizado de pó se de granulometria adequada e revestido com Ni, poderá contribuir para a formação de uma fase sólida envolvente rica em Sn, onde se encontra em solução sólida o Ni. Se não houver formação de fases indesejáveis, pode contribuir para aumentar significativamente a temperatura da linha de *liquidus*.

Tabela 3.59 – Microestruturas do pó B-Ni, sem e com adição de estanho, sinterizados em MO (Ar+7%H₂) – ciclo de 10 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)

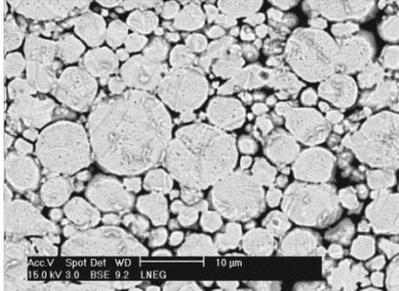
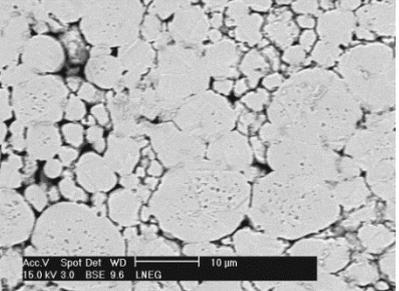
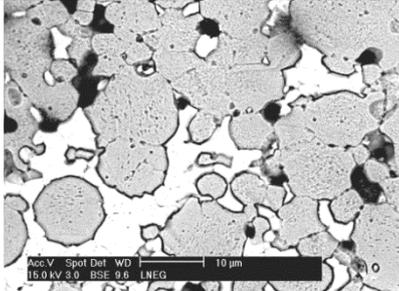
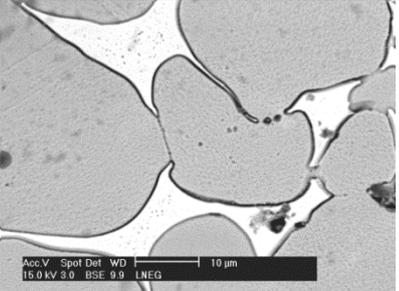
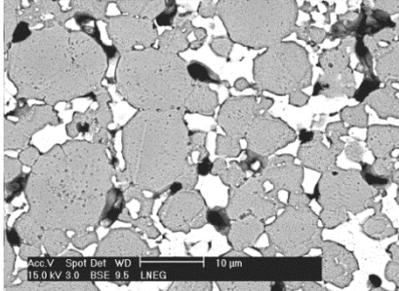
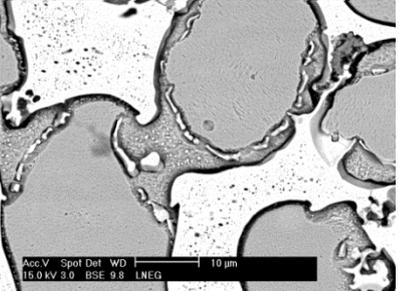
		10 min	
Pó	Sn [%]	1000°C	1100°C
B-Ni	0		
B-Ni	10		
B-Ni	20		

Tabela 3.60 – Microestruturas do pó A-Ni, sem e com adição de estanho, sinterizados em MO (Ar+7%H₂) – ciclo de 60 minutos de duração de patamar (MEV-BSE)

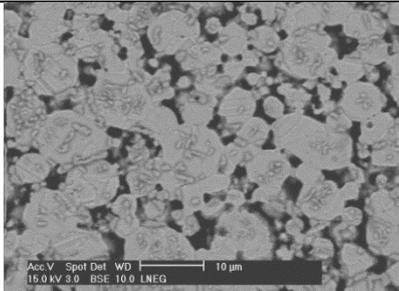
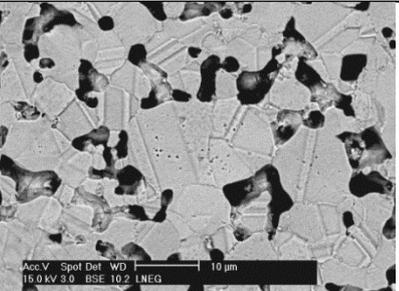
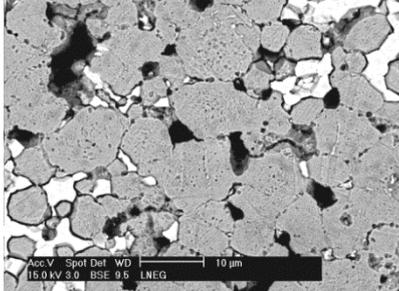
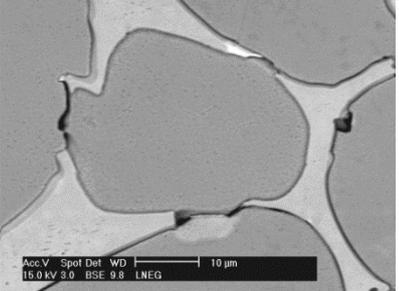
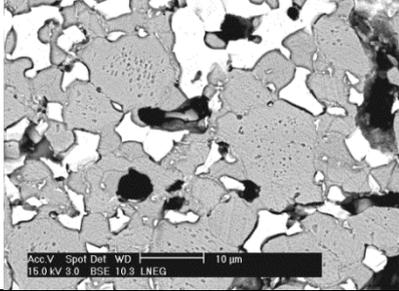
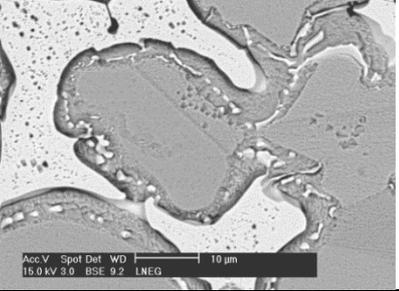
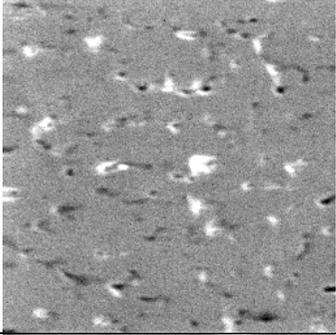
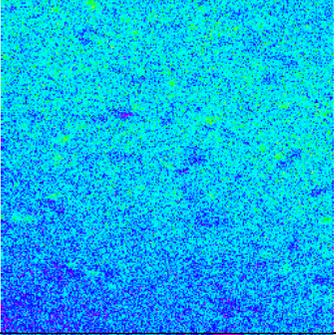
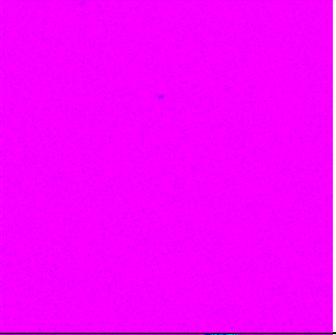
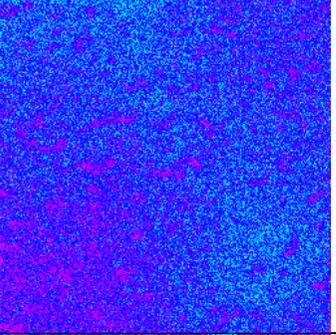
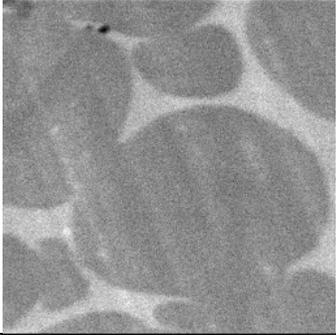
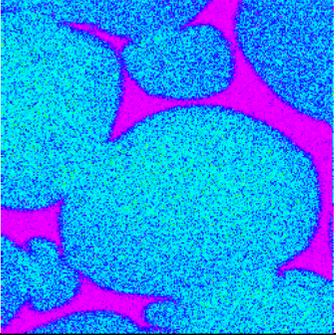
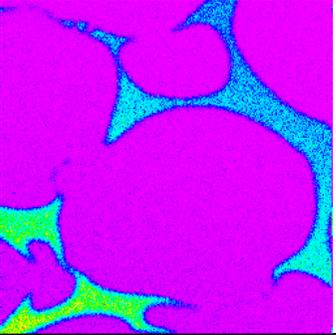
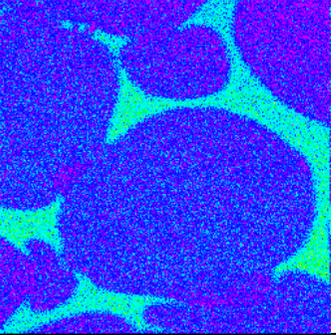
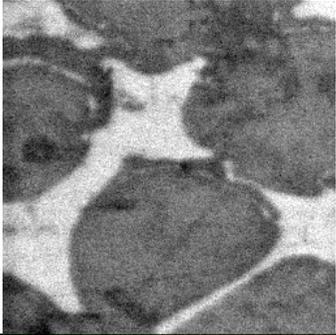
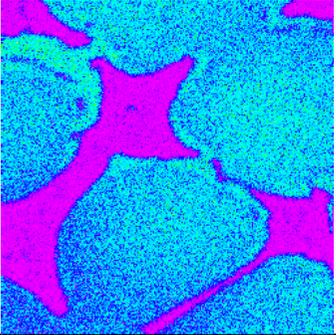
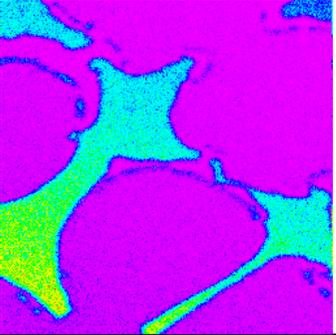
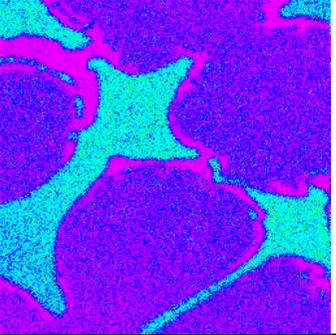
Pó	Sn [%]	60 min	
		1000°C	1100°C
B-Ni	0		
B-Ni	10		
B-Ni	20		

Tabela 3.61 – Pó B-Ni, com e sem adição de estanho, sinterizados em MO (Ar+7%H₂) a 1100°C/60min.

Pó	Sn [%]	Sint.	S.E.	Cr	Sn	Ni
B-Ni	0	1100°C 60min.				
B-Ni	10	1100°C 60min.				
B-Ni	20	1100°C 60min.				



- concentração
+ concentração

CONCLUSÕES

Apresentam-se em seguida as principais conclusões na sequência do trabalho de investigação realizado:

O tamanho, a distribuição, a estrutura do pó tal qual e revestido por um substrato nanocristalino (aço 304L e níquel) mostraram ter um efeito nos mecanismos de sinterização em forno de MO, o que se traduziu numa maior ou menor densificação dos sinterizados. Constatou-se que a sinterização por MO permite obter materiais mais densos a partir de pós com um tamanho médio de partícula (d_{50}) próximo do valor da profundidade de penetração das MO neste aço, pese embora o aumento do d_{50} e a presença de um revestimento nanocristalino favorecerem a escoabilidade dos pós, o que contribui para o aumento da densidade em verde.

A principal característica do pó para efeitos da eficácia do processo de densificação é o tamanho de partícula. Na gama de temperaturas (1000 - 1100°C) e tempos de patamar (10 e 60 min) estudados, os sinterizados mais densos foram obtidos a partir de pós com $d_{50} < 7 \mu\text{m}$. Constatou-se, também, que o d_{50} dos pós afeta o carácter paramagnético do produto final. Com efeito, após compactação, o pó de aço 316L com um maior d_{50} (37 μm) apresentava características magnéticas, em resultado do aumento da quantidade de ferrite/martensite (CCC) formada, que por sua vez diminuiu após sinterização (aumento da fase austenítica). De igual modo, os pós com elevado carácter magnético (martensite como fase dominante) com um d_{50} da ordem de 3 μm (semelhante ao valor da profundidade de penetração da radiação de micro-ondas), após compactação e sinterização a 1000°C durante 10 min ainda evidenciavam a presença de martensite como fase dominante, mas para temperaturas de 1100°C já apresentavam características paramagnéticas. Após sinterização a 1100°C/60 min, a sua estrutura passou a ser totalmente austenítica.

A natureza nanocristalina, da superfície das partículas de pó revestidas, não se traduziu numa maior densificação dos sinterizados obtidos pelo processo de sinterização por MO, ao contrário do que foi observado, por outros autores, no caso da sinterização convencional em atmosfera de Ar hidrogenado.

No que respeita à sinterização com a presença de fase líquida, mesmo que transitória, pela adição de pós de estanho (5%, 10% e 20%), o efeito da radiação de MO no mecanismo de densificação não difere do reportado por outros autores [90, 201] em condições de sinterização convencionais mas para o ciclo de térmico: 1300 – 1350°C, 35 min, em atmosfera de hidrogénio).

A adição de pó de estanho só é benéfica para a fracção de 5% Sn, independentemente da temperatura e do tempo de patamar de sinterização 1000°C no caso do pó com $d_{50} = 7 \mu\text{m}$. Tal não foi observado no caso do pó com maior d_{50} (37 μm), o que mais uma vez evidencia a importância do d_{50} na sinterização por MO. No caso dos pós revestidos com aço inoxidável que permitiu uma relação Cr/Ni semelhante à do pó, também não se observou qualquer efeito benéfico da adição de pó de estanho, na densificação destes materiais.

Na sinterização de pós de aço 316L revestidos com aço 304L e não revestidos observou-se difusão do níquel para a fase líquida rica em estanho. Para minimizar este fenómeno, ambos os pós ($d_{50} = 7 \mu\text{m}$ e 37 μm) foram revestidos a níquel. Além disso, a fracção de pó de estanho adicionado foi incrementada (10% e 20%) para melhor investigar o comportamento de difusão do níquel na fase líquida. Constatou-se que, no caso da sinterização por MO, ocorreu uma anormal difusão de Ni do pó para o banho líquido, apesar dos pós estarem revestidos a Ni, o que evidencia o aumento significativo da difusibilidade do mesmo com a presença de micro-ondas. Este resultado traduziu-se num aumento da concentração de Cr à superfície dos pós, que foi atribuído

à difusão do Ni na fase líquida rica em Sn. A concentração de níquel na superfície das partículas diminuiu com o aumento do teor em Sn. O níquel difunde-se no estanho, favorecendo a formação de compostos intermetálicos Ni_3Sn_4 .

Em conclusão se seleccionarmos a dimensão de partícula adequada e o ligante adequado (Sn), poderemos ter uma sinterização eficaz para temperaturas bastante inferiores às adoptadas em sinterização convencional e ciclos térmicos muito mais rápidos.

BIBLIOGRAFIA

1. Panda, S., Singh, V., Upadhyaya, A., Agrawal, D., *Sintering response of austenitic (316L) and ferritic (434L) stainless steel consolidated in conventional and microwave furnaces*. Scripta Mater., 2006. 54: p. pp. 2179-2183.
2. MPIF, *PM industry roadmap*. 2012, Metal Powder Industries Federation.
3. Shaw, D., Knopp, W., Gruber, B., *Precision Metal Moulding*, 1953. 11: p. 42-45, 73-76.
4. Eisenkolb, F., *Stahl Eisen*, 1958. 78: p. 241-248.
5. Adler, A., *Mater. Method.*, 1955. 41: p. 118-120.
6. Oliver, D., in *Symposium on Powder Metallurgy*. 1954. p. 180.
7. Klar, E., Samal, P., *Powder metallurgy stainless steels: processing, microstructures and properties*, ed. A. International. 2007, Materials Park, Ohio. 243.
8. Ambs, H.D., Stosuy, A., ed. *Chapter 29, The powder metallurgy of stainless steel*. Handbook of Stainless Steel, ed. McGraw-Hill. 1977, D. Peckner and I.M. Bernstein.
9. Dyke, D., Ambs, H., *Chapter 5, stainless steel powder metallurgy, powder metallurgy-applications, advantages, and limitations*, E. E. Klar, American Society for Metals, Editor. 1983.
10. Klar, E., ed. *Corrosion of powder metallurgy materials*. 9th ed. Corrosion, Metals Handbook. Vol. 13. 1987, ASM International. 823-845.
11. Lai, J., Shek, C., Ho Lo, K., *Stainless Steel: An introduction and their recent developments*. 2012: Bentham eBooks publishers. 168.
12. Sedriks, A., ed. *Corrosion of stainless steels*. 1996, Sponsored by The Electrochemical Society, Princeton, NJ, and John Wiley & Sons, New York, 2nd ed.,. p 111.
13. MPIF, M.P.I.F., *Standard test methods for metal powders and powder metallurgy products*. 2012, MPIF, Metal Powder Industries Federation.
14. Klar, E., Samal, P., ed. *Sintering of stainless steel*. Powder Metal Technologies and Applications. Vol. 7, ASM Handbook, p 476-482. 1998.
15. Peckner, D., Bernstein, I., ed. *Handbook of stainless steels*. 1977, McGraw-Hill Publications: New York, NY.
16. Datta, P., Upadhyaya, G.S., *Sintered duplex stainless steels from premixes of 316L and 434L powders*. Materials Chemistry and Physics, 2001: p. 234-242.
17. Schaeffler, A., *Constitution diagram for stainless steel weld metal*. Met. Prog., 1949. 56: p. 680.
18. Schade, C., Schaberl, J., Lawley, A., *Stainless Steel AISI Grades For PM Applications*. International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey), 2007. 44(3): p. 16.
19. Novak, C., ed. *Handbook of stainless steels - structure and constitution of wrought austenitic stainless steels*. D. Peckner and I.M. Bernstein ed. 1977, McGraw-Hill Book Co. 4-10.
20. Takeda, T., Tamura, K., *Pressing and sintering of Chrome-Nickel austenitic stainless steel powders*. J. Jpn. Soc. Powder Metall, trans. H. Brucher, 1970. 17(2): p. 70-76.
21. Kato, T., Kusaka, K., *On the recent development in production technology of alloy powders*. Mater. Trans., JIM, 1990. 31(5): p. 363-374.
22. McMahon, D., Reen, O., ed. *The prediction of processing properties of metal powders*. Modern Developments in Powder Metallurgy, ed. MPIF. Vol. 8. 1974. 41-60.
23. Klar, E., Shafer, W.M. *On green strength and compressibility in powder metal compaction*. in *Modern Developments in Powder Metallurgy*. 1976. Princeton, NJ: MPIF, Metal Powder Industries Federation.
24. Kazior, J., Terrell, J. *Sintered stainless steel alloyed with Boron*. in *Proceedings of PM World Congress*. p.2097-2100. 1984. Paris, France: EPMA.
25. Samal, P., et al., ed. *Corrosion resistance of Boron-containing 316L*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. Vol. Part 7, p. 7-17 to 7-31. 2000, ed. H. Fergusson, P. Whychell, Jr., MPIF: Princetown, NJ.
26. Reen, O., in *U.S. Patent 4,032,336*. 1977.

27. Kusaka, K., Kato, T., Hisada, T. *Influence of S, Cu, and Sn additions on the properties of AISI 304L type sintered stainless steel.* in *Modern Developments in Powder Metallurgy*. 1984. Princeton, NJ: ed. E. Aqua, C. Whitman, MPIF, p. 247-259.
28. Samal, P.K., O. Mars, Hauer, I. *Means to improve machinability of sintered stainless steel.* in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*. 2005. Princeton, NJ: compiled by C. Ruas and T.A. Tomlin, MPIF.
29. Honeycombe, R., ed. *Aços - microestrutura e propriedades*. 1981, Fundação Calouste Gulbenkian. p 301 (348).
30. Svilar, M., Ambs, H. *PM martensitic stainless steels: processing and properties.* in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*. 1990. Princeton, NJ: ed. E. Andreotti, P. McGeehan, MPIF.
31. ASM, Vol. 7 of *ASM Handbook - Powder Metal Technologies and Applications*. 1998. p. 2762.
32. Dautzenberg, N., Gesell, H., *Production technique and properties of austenitic Cr-Ni stainless steel powders.* Powder Metall.Int., 1976. 8(1): p. 14-17.
33. Tanaka, T., Nakabaya, S., Takeda, T. *Property of alloy powder by droplet drawing high pressure water atomizing.* in *Proc. Spring Meeting of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. 1999 Tokyo, Japan.
34. Okamoto, S., Sawayama, T., Seki, Y., *Kobe steel advances water atomized powders.* Met. Powder Rep, 1996. March: p. 28-33.
35. Kikukawa, M., et al., *Development of spherical fine powders by high-pressure water atomization using swirl water jet.* Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2000. 47(5): p. 453-457.
36. Gummeson, P.U., *Modern atomizing techniques.* Powder Metall. Int., 1972. 15(29): p. 67-94.
37. U.S.Patent, 2,956,304, *Apparatus for atomizing molten metal.* 1960.
38. U.S.Patent, 3,309,733, *Apparatus for producing metal powder.* 1967.
39. Leyton, R., Andersson, O., *High density sintered stainless steel with close tolerances.* Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, MPIF, 2002. 7: p. 118-126.
40. Takeda, T., Tamura, K., Trans. Natl. Res.Inst. Met. (Jpn.), 1966. 8: p. 74-75.
41. Dautzenberg, G., Gesell, H., *Production technique and properties of austenitic Cr-Ni stainless steel powders.* Powder Metall. Int., 1976. 8(1): p. p 14-17.
42. Dunkley, J.J., *Atomization.* Powder Metal Technologies and Applications, ASM Handbook, ASM International, 1988. 7.
43. Nyborg, L., Bracconi, P., Terrisse, C. *Physical chemistry of sintering of stainless steel powder.* in *Special Interest Seminar, World Congress*. 1998. Granada, Spain.
44. Larsen, R., Thorsen, K. *Removal of Oxygen and Carbon during sintering of austenitic stainless steels.* in *PM World Congress*. 1993. Kyoto, Japan.
45. Dautzenberg, N. *Properties of sintered steels from water atomized elemental and alloyed powders.* in *Second European Symposium on Powder Metallurgy*. 1968. Stuttgart, Germany: vol. II, paper 6-18, EPMA.
46. German, R., ed. *Powder metallurgy science*. 1994, Metal Powder Industries Federation: Princeton, NJ. p. 290.
47. Bocchini, G., *The warm compaction process - basics, advantages and limitations, Paper 980334,* in *SAE International Congress and Expo*. 1998: Detroit, MI.
48. Reinshagen, J., Mason, R. *An evaluation of methods for improving the green properties of PM stainless steels.* in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*. 2001. Princeton, NJ: ed. W. Eisen, S. Kassam, MPIF, vol.7, p. 7-121 to 7-134.
49. Takeda, T., Tamura, K., *Densification of stainless steel powder compacts powder during sintering.* J. Jpn. Soc. Powder Met, 1971. 17(5): p. 28-36.
50. Hirschhorn, J.S., ed. *Introduction to powder metallurgy*. 1969, American Powder Metallurgy Institute: Princeton, NJ. p. 204.

51. German, R., *The sintering of 304L stainless steel powder*. Metall. Trans. A, 1976. 7: p. 1879-1885.
52. Myers, N., et al. *Effects of chemistry variations on dimensional control of 316L stainless steel*. in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*. 2002. MPIF, Princeton, NJ: ed. V. Arnhold, C.-L. Chu, W. Jandesha, Jr., H. Sanderow, vol. 7, p. 7-127 to 7-133.
53. Fontana, M., Greene, N., ed. *Corrosion engineering, 2nd edition*. 1978, McGraw-Hill Book Co., Boston, p. 59.
54. Beiss, P., *Processing of sintered stainless steel parts*, in *Powder Metallurgy Group Meeting, Powder Materials in Transportation*. 1991: York, U.K.
55. Schatt, W., Wieters, K., ed. *Powder metallurgy processing and materials*. 1997, EPMA: Shrewsbury, U.K.
56. Tunberg, T., Nyborg, L., Liu, C., ed. *Enhanced vacuum sintering of water atomized stainless steel powder by Carbon addition*. Vol 3, *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*. 1992, J. Capus and R. German, Eds., MPIF. p 383-396.
57. Jones, F., *The effect of processing variables on the properties of type 316L powder compacts*. Progress in Powder Metallurgy, Metal Powder Industries Federation, 1970. 30: p. 25-50.
58. Lei, G., German, R. *Corrosion of sintered stainless steels in a sodium chloride solution*. in *Modern Developments in Powder Metallurgy*. 1984. Princeton, NJ: E.N. Aqua and C.I. Whitman, Ed., MPIF.
59. Nazmy, M., Karner, W., Al-Gwaiz, A., J. Met., 1978. 6: p. 14.
60. Peled, P., Itzhak, D., Corros. Sci, 1990. 30: p. 59.
61. Mathiesen, T., Maahn, E., *Effect of pore morphology on the corrosion behavior of sintered 316L stainless steel*, in *International conference, Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials 3; 11-45-11-56* 1995, J. Porter and M. Phillips, Eds., MPIF.
62. Lei, G., German, R., Nayar, H, *Influence of sintering variables on the corrosion resistance of 316L stainless steel*. Powder Metall. Int., 1983. 15(2): p. 70-76.
63. Sedriks, A., ed. *Corrosion of stainless steels*. 1996, John Wiley & Sons. p 20.
64. Moyer, K., Jones, W., ed. *How Argon can assist in providing clean burn-off of lubricants and binders*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. Vol. Part 5, p 5-33/5-42. 2000, H. Ferguson, D. Whychell, Sr., Eds., MPIF: Princeton, NJ.
65. Klar, E., Samal, P., ed. *Optimization of vacuum sintering parameters for improved corrosion resistance of P/M stainless steels*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. Vol. 7, p 239-251. 1994, C. Lall and A. Neupaver, Eds., MPIF.
66. Klar, E., et al., ed. *Corrosion resistance of austenitic stainless steels sintered in commercial furnaces*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. Vol. 5, p 411-426. 1992, J. Capus and R. German, Eds, MPIF, Princeton, NJ.
67. Beiss, P. *Control of protective atmosphere during sintering*. in *Second European Symposium on Powder Injection Molding*. 2000. European Powder Metallurgy Association.
68. Zitter, H., Habel, L., *On the solubility of nitrogen in pure Iron and austenitic Chromium-Nickel steels*. 1973. 44(3): p. 181-188.
69. Masumoto, T., Imai, Y., J. Jpn. Inst. Met. Powder Rep, 1969. 33: p. 1364.
70. Sieverts, A., et al., Z. Phys. Chem., Abt. A, , 1983. 183: p. 19-37.
71. Sedriks, A., *Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels*. Corrosion/86, National Association of Corrosion Engineers, 1986.
72. Corrosion, ed. *Metals handbook*. Vol. 13. 1987, ASM International. 581.
73. Samal, P., Klar, E., ed. *Effect of sintering atmosphere on the corrosion resistance and mechanical properties of austenitic stainless steels - Part II*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. 2001, W. Eisen and S. Kassam, Eds., MPIF.
74. Linde, G., *Furnace atmospheres No. 8 - Sintering of steels, Linde Group*. 2001: p. 1-60.

75. Krugg, S., Zachmann, S., *Influence of sintering conditions and furnace technology on chemical and mechanical properties of injection moulded 316L*. Powder Injection Moulding International, 2009. 3(4): p. 66-70.
76. Li, S., et al., *Effects of sintering atmosphere on the microstructure and mechanical property of sintered 316L stainless steel*. Journal Cent. South Univ. Technol., 2003. 10(1): p. 1-6.
77. Kurgan, N., *Effects of sintering atmosphere on microstructure and mechanical property of sintered powder metallurgy 316L stainless steel*. Materials and Design, 2013. 52: p. 995-998.
78. Liu, Z., et al., *Sintering activation energy of powder injection moulded 316l stainless steel*. Scripta Materialia, 2001. 44: p. 1131-1137.
79. Tandon, R., Johnson, J., ed. *Liquid-phase sintering*. Powder Metal Technologies and Applications. Vol. 7, ASM Handbook, p 567. 1998, ASM International.
80. Samal, P., Terrell, J., *Effect of Boron addition on the corrosion resistance of P/M 316L stainless steel*. P/M Sci. Technol. Briefs, 2001. 3(3): p. 18-22.
81. Molinari, A., et al., *Sintering mechanisms of Boron alloyed AISI 316L stainless steel*. Powder Metall. Int., 1994. 37(2): p. 115-122.
82. Alper, A., ed. *Phase diagrams: materials science and technology*. 1970, Academic Press: New York and London.
83. Sharon, A., Itzhak, D., *Corrosion resistance of sintered stainless steel containing Nickel based additives*. Powder Metall. Int., 1994. 37(1): p. 67-71.
84. Nakamura, M., et al., *Corrosion resistance of high strength P/M austenite type stainless steels*. J. Jpn. Soc. Powder Metall., 1993. 40(4).
85. Wang, W., Su, Y., Powder Metall. Int., 1986. 29: p. 177.
86. Rosso, M., Morandi, O. *Studies of infiltration applied to P/M stainless steel*. in *Proc. Powder Metallurgy World Congress and Exhibition*. 1998. Granada, Spain: European Powder Metallurgy Association.
87. Wang, W., *Effect of Tin addition on the microstructure development and corrosion resistance of sintered 304L stainless steels*. JMEPEG, Journal of Materials Engineering and Performance, 1999. 8(6): p. 649-652.
88. Harush, S., Itzhak, D., *Hot pressing and sintering of tin-stainless steel metallurgical system*. 1988. 31(3): p. 178-183.
89. Coovattanachai, O., et al., *Performance improvement of P/M 316L by addition of liquid phase forming powder*. Materials Science and Engineering A, 2007: p. 440-445.
90. Tosangthum, N., et al., *Sintering activation of 316L powder using a liquid phase forming powder*. Songklanakarin J. Sci. Technol., 2010. 32(1): p. 91-95.
91. Maahn, E., et al., *Factors affecting the corrosion resistance of sintered stainless steel*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. Vol. 7, p 253-271. 1994: C. Lall and A. Neupaver, Eds., MPIF.
92. Jensen, S., Maahn, E. *Microstructure of sintered stainless steel based on mixed powders*. in *PTM '93, Proc. Int. Conf.* 1993. Dresden, Germany: Verlag DGM - Informationsgesellschaft, Germany.
93. Nickel Institute, *The nickel advantage - nickel in stainless steel*, N. Institute, Editor. 2008, Nickel Institute: Toronto, Canada.
94. Pao, M., Klar, E. *On the corrosion resistance of P/M austenitic stainless steels*. in *Proceedings of the International Powder Metallurgy Conference*. 1982. Florence, Italy: Associazione Italiano di Metallurgia.
95. Chatterjee, S., Warwick, M., Maykuth, D. ed. *The effect of Tin, Copper, Nickel, and Molybdenum on the mechanical properties and corrosion resistance of sintered stainless steel (AISI 304L)*. Modern Developments in Powder Metallurgy. Vol. 16, p 277-293. 1984, E.N. Aqua and C.I. Whitman, Ed., Metal Powder Industries Federation.
96. Pao, M., Klar, E. *Corrosion phenomena in regular and Tin-modified P/M stainless steels*. in *Proceedings of National Powder Metallurgy Conference, Progress in Powder Metallurgy*. 1983. New Orleans, LA: ed. H. Nayar, S. Kaufman, K. Meiners, MPIF.

97. Lei, G., German, R., Nayar, H. *Corrosion control in sintered austenitic stainless steels*. in *Proceedings of the National Powder Metallurgy Conference, Progress in Powder Metallurgy*. 1983. ed. H. Nayar, S. Kaufman, K. Meiners, vol. 39, MPIF.
98. Itzhak, D., Harush, S., *The effect of Sn addition on the corrosion behavior of sintered stainless steel*. *Corros. Sci.*, 1985. 25(10): p. 883-888.
99. Vieira, M.T., et al., *Surface modification of stainless steel powders for microfabrication*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008. 201: p. 651-656.
100. Castanho, J., et al., *Nanostructured coated powders for structural net shape components*. *J. Alloys Compd.*, 2007. 434-435, 383-385.
101. Fernandes, C., et al., *Stainless steel coatings sputter-deposited on tungsten carbide powder particles*. *Surf. Coat. Technol.*, 2003. 176: p. 103-108.
102. Totten, G., ed. *Steel heat treatment*. 2007, Taylor&Francis.
103. Mascarenhas, J., et al., *Microwave sintering of sputter coated 316L powder*, in *International Powder Metallurgy Congress, EURO PM 2008*, EPMA, Editor. 2008: Mannheim, Germany. p. 5.
104. Osepchuk, J., *A history of microwave heating applications*. *IEEE T. Microw. Theory*, 1984. 32: p. 1200 - 1224.
105. Clark, D., Sutton, W., *Microwave processing of materials*. *Annual Reviews Materials Science*, 1996. 26: p. 299-331.
106. Gupta, M., Wong, W., *Microwaves and metals*, ed. J.W.a.S. (Asia). 2007, Singapore: John Wiley and Sons (Asia).
107. Sutton, W., *Microwave firing of alumina castables*. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1988: p. Vol. 124, Microwave Processing of Materials, Pittsburg, Pennsylvania, 287-295.
108. Bykov, Y., Rybakov, K., Semenov, V., *High-temperature microwave processing of materials*. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2001. 34: p. R55-R75.
109. Roy, R., Agrawal, D., Cheng, J., Gedevarishvili, S., *Full sintering of powdered-metal bodies in a microwave field*. *Nature*, 1999. 399: p. pp. 668-670.
110. Roy, R., Agrawal, D., Cheng, J., Gedevarishvili, S. *Unexpected sintering of powdered metals parts in microwaves*. *Nature*, 1999. 399, 664
111. Nadjafi, A., et al., *Determination of the physical and mechanical properties of iron-based powder materials produced by microwave sintering*. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2007. 46(9-10): p. 423-428.
112. Veltl, G., Petzoldt, F., Pueschner, P. *Effects of microwaves on sintering processes*. in *Proc. PM2004 World Congress*. 2004. Vienna, Austria.
113. Thostenson, E., Chou, T., *Microwave processing: fundamentals and applications*. *Compos, Part A- Appl S*, 1999. 30: p. 1055-1071.
114. Gupta, M., Wong, W., *Enhancing overall mechanical performance of metallic materials using two-directional microwave assisted rapid sintering*. *Scripta Mater.*, 2005. 52: p. pp. 479-483.
115. V. D. Buchelnikov, D.V.L.-L., G. Xie, S. Li, N. Yoshikawa, M. Sato, A. P. Anzulevich, I. V. Bychkov, A. Inoue, *Heating of metallic powders by microwaves: Experiment and theory*. *Journal Of Applied Physics*, 2008. 104: p. 113505-1, 5.
116. Das, S., Mukhopadhyay, A., Datta, S., Basu, D., *Prospects of microwave processing: An overview*. *Bull. Mater. Sci, Indian Academy of Sciences.*, 2008 (Vol. 31, No. 7, 943-956, December 2008).
117. Clark D. et al., *Ceram. Engineering Science*, 1990. Proc.11 (9-10): p. 1743-53.
118. Sutton, W., *Microwave processing of ceramic materials*. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1989. 68: p. 376-83.
119. Rybakov, K., et al., *Microwave heating of conductive powder materials*. *Journal of Applied Physics*, 2006. 99: p. 023506-1, 9.
120. Walkiewicz, J., Kazonic, G., McGill, S., *Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds*. *Miner. Metall. Proc.*, 1988. 5: p. 39-42.

121. Sheinberg, H., Meek, T., Blake, R., *Microwaving of normally opaque and semi opaque substances*, in *R.D. US Patent 4942278*. 1990.
122. A. G. Whittaker, D.P.M., *Microwave-assisted solid-state reactions involving metal powders*. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995: p. 2073-2079.
123. Rybakov K.I., S.V.E. *Nonthermal action of microwaves upon transport processes in ionics (effects, mechanisms, and verification)*. in *Proc. Intl. Symp. on Microwave, Plasma and Thermochemical Processing of Advanced Materials* 1997.
124. Egorov, S., et al., *Edge effect in microwave heating of conductive plates*. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006. 39: p. 3036-3041.
125. Semenov, V., Ribakov, K., *Enhanced mass and charge transfer in solids exposed to microwave fields*. *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing*, (Proc. 8th International Conference on Microwave and High-Frequency Heating), 2006: p. 472-481.
126. Morteza Oghbaei, O.M., *Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. 494: p. 175-189.
127. Agrawal, D., *Microwave Sintering of Metal Powders*. *Advances in powder metallurgy: properties, processing and applications - Metals and Surface Engineering: Number 60*. 2012: 361-379, Isaac Chang and Yuyuan Zhao, Woodhead Publishing, Ltd.
128. Mascarenhas, J., Marcelo, T., *Sintering response and mechanical properties of microwave sintered 316L powder blends*, in *International Powder Metallurgy Congress, Euro PM 2007*, EPMA, Editor. 2007: Toulouse, France. p. 99-104.
129. Inverno, A., Mascarenhas J., Vieira T. *Low temperature microwave and vacuum sintering of sputter coated 316L powders*. in *International Powder Metallurgy Congress, EURO PM 2010*. 2010. Florence, Italy.
130. Sutton, W., Clark, D., Tinga, W., Laia, J. *Key issues in microwave process technology*. in *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1993. American Ceramic Society.
131. Meredith, R., *Engineers' handbook of industrial microwave heating*, ed. P. Series. Vol. 25. 1998, London: IEE, The Institution of Electrical Engineers. 363.
132. Metaxas et al., *Industrial Microwave Heating*. 1988, London: Peregrinus. 357 pp.
133. Rao, K., et al., *Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves*. *Chem. Mater.*, 1999 (11): p. 882-895.
134. Mishra, P., Sethi, G., Upadhyaya, A., *Modeling of microwave heating of particulate metals*. *Metallurgical and Materials Transactions B*, October, 2006. 37b: p. 839-845.
135. Schiffmann, R., *Principles of industrial microwave and RF heating. Microwaves: Theory and applications in materials processing IV*. *Ceramic Transactions*, 1997. 80(D.E. Clark, W.H. Sutton and D.A. Lewis (eds) (The American Ceramic Society, Westerville, Ohio): p. 41-60.
136. Whittaker, A., Mingos, D., *Microwave-assisted solid state-reactions involving metal powders*. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995: p. 2073-2079.
137. Luo, J., et al., *Potential advantages for millimeter-wave heating of powdered metals*. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2004. 25: p. 1271-1283.
138. Stein, D.F.C. *Microwave processing of materials*. *Committee on Microwave Processing of Materials*, 1994.
139. German, R., *Powder injection moulding*. 1990: MPIF, Metal Powder Industries Federation. 521.
140. Bhaduri, S., Bhaduri, S.B., Kuty, M.G., *Metal part having a dense core and porous periphery, biocompatible prosthesis and microwave sintering*. 2005.
141. Breval, E., et al., *Comparison between microwave and conventional sintering of WC/Co composites*. *Materials Science and Engineering A*, 2005. 391: p. 285-295.
142. Anklekar, R., Agrawal, D., Roy, R., *Microwave sintering and mechanical properties of PM copper steel*. *Powder Metallurgy*, 2001. 44(4): p. 355-362.

143. Anklekar, R., Bauer, K., Agrawal, D., Roy, R., *Improved mechanical properties and microstructural development of microwave sintered copper and nickel steel PM parts*. Powder Metallurgy, 2005. 48: p. 39-46.
144. Cherradi, A., Desgardin, G., Provost, J., Raveau, B., *Electric and magnetic field contribution to the microwave sintering of ceramics*. 1994. 11: p. 1219-1224.
145. Cheng, J., Roy, R., Agrawal, D., *Radically different effects on materials by separated microwave electric and magnetic fields" such as decrystallization of oxides in seconds*. Mater. Res. Innov., 2002. 5: p. 170-177.
146. Roy, R., et al., *Definitive experimental evidence for microwave effects: radically new effects of separated E and H fields such as decrystallization of oxides in seconds*. Mater. Res. Innov., 2002. 6: p. pp. 128-140.
147. Papworth, A., Agrawal, D., Cheng, J., *Microstructural and micro-compositional analysis of WC/Co and Fe-CU-C powder materials, prepared by microwave sintering method*, in *Institute of Physics Conf. Series, n.168 section 5, Proc. EMAG*. 2001: Dundee, UK. p. 199-202.
148. Jacob, J., Chia, L., Boey, F., *Thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials*. Journal of Materials Science, 1995. 30: p. 5321-5327.
149. Loupy, A., Perreux, L., Petit, A., *Solvent-free microwave assisted organic synthesis*. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 2001. 111: p. pp 163-172.
150. Lewis, D., *Microwave Processing of Materials III*. Materials Research Society Symp. proceedings Pittsburgh: Mater. Res. Soc, 1992. 269: p. 21-31.
151. Tinga, W., ed. *Microwave and RF energy utilisation - An expert's and audience perspectives, in Microwaves: Theory and Applications*. Materials Processing IV, Ceramic Transactions, The American Ceramic Society. Vol. 80. 1997, D.E. Clark, W.H. Sutton and D.A. Lewis (Eds): Westerville, Ohio. pp. 721-722.
152. Varma, R., Ju, Y. *Efficient and greener chemical synthesis using microwave irradiation*. in *Proceedings of the Fourth World Congress on Microwave and Radio Frequency Applications*. 2004. Arnold, Maryland: R.L. Schultz and D.C. Folz, The Microwave Working Group Ltd.
153. Upadhyaya, A., Sethi, G., *Effect of heating mode on the densification and microstructural homogenization response of premixed bronze*. Scripta Materialia, 2007. 56: p. 469-472.
154. Pert, E., et al., *Temperature measurements during microwave processing: The significance of thermocouple effects*. Journal of American Ceramic Society, 2001. 84: p. pp. 1981-1986.
155. Panda, S., Singh, V. Upadhyaya, A., Agrawal, D., *Effect of conventional and microwave sintering on the properties of yttria alumina garnet-dispersed austenite stainless steel*. Metall. Mater. Trans. A., 2006. 37: p. 2253-2264.
156. Takayama, S., et al., *Sintering of metal powder samples with millimeter wave technology*, in *Joint 29" Int. Conf. on Infrared and Millimeter Waves and 12" Int. Conf. on Terahertz Electronics*. 2004.
157. Takayama, S., et al., *Microwave sintering Of metal powder compacts*, in *4th World Congress on Microwave and Radio Frequency Applications, Austin, Tex., November 7-12, 2004*: New York.
158. Akhmeteli, A., et al., *Efficient non-resonant microwave absorption in thin cylindrical targets: experimental evidence*, in *APS March Meeting 2013, March 18-22, 2013*, A.P. Society, Editor. 2013.
159. Ramesh P., B., D., Levi Schächter, L., *Use of partially oxidized SiC particle bed for microwave sintering of low loss ceramics*. Materials Science and Engineering, 1999. A266: p. 211-220.
160. Siligardi, C., et al., *Densification of glass powders belonging to the CaO±ZrO₂±SiO₂ system by microwave heating*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. 20: p. 177 - 183.
161. Grellinger, D., Janney, M., *Temperature measurement in a 2,45GHz microwave furnace, in microwaves: theory and application in materials processing II*. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1993. Ceramic Transactions 36 D.E. Clark, W.R. Tinga and J.R. Laia Jr. (Eds): p. pp. 529-538.
162. Charmond, S., *Developpement d'un four micro-ondes monomode et frittage de poudres ceramique et metallique*. 2009, Institut Polytechnique de Grenoble. p. 246.

163. Wong, W., Gupta M, *Using Microwave Energy to Synthesize Light Weight/Energy Saving Magnesium Based Materials: A Review*. Technologies, 2015. 3: p. 1-18.
164. Wong, W., Gupta, M. *Development of metallic materials using hybrid microwave assisted rapid sintering*. in *Proc. ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*". 2005. Orlando, Florida, USA.
165. Wong, W., Gupta, M., *Development of Mg/Cu nanocomposites using microwave assisted rapid sintering*. Compos. Sci. Technol., 2007. 67: p. pp. 1541-1552.
166. Askeland, D., Phule, P., ed. *The science and engineering of materials*. 5th edition, ed. Thomson. 2006. 687-689.
167. Huey, H., Morrow, M. *Microwave interactions in the melting of metals*. in *Proceedings of the Fourth World Congress on Microwave and Radio Frequency Applications*. 2004. Arnold, Maryland.
168. Ma, J., et al., *Systematic study of microwave absorption, heating, and microstructure evolution of porous copper powder metal compacts*. Journal of Applied Physics, 2007. 101(074906): p. 1-8.
169. Saitou, K., *Microwave sintering of Iron, Cobalt, Nickel, Copper and stainless steel powders*. Scripta Mater., 2006. 54: p. pp. 875-879.
170. Padmavathi, C., Upadhyaya, A., Agrawal, D., *Corrosion behavior of microwave-sintered austenitic stainless steel composites*. Scripta Materialia, 2007. 57: p. 651-654.
171. Yang, M., German, R. *Comparison of conventional sintering and microwave sintering*. in *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - Part 3, Proceedings of the International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials*. 1999. Vancouver, Canada: Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey 1999.
172. Agrawal, D., *Metal parts from microwaves*. Mater. World, 1999. 7: p. 672-673.
173. Gedevarishvili, S.A., D., Roy, R., *Microwave combustion synthesis and sintering of intermetallics and alloys*. J. Mater. Sci. Lett., 1999. 18: p. pp. 665-668.
174. Roy, R., Agrawal, D., Cheng, J., Gedevarishvili, S., *Process for sintering powder metal components*. 2001: USA.
175. Brytan, Z., Dobrzański, L., Grande, M., Rosso, M., *Characteristic of vacuum sintered stainless steels*. JAMME - Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2009. 33(2): p. 126-134.
176. Rosso, M., Grande, M., *High density sintered stainless steels with improved properties*. JAMME, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2007. 21(2): p. 97-102.
177. Rosso, M., *Contribution to study and development of PM stainless steels with improved properties*. JAMME, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2007. 24(1): p. 178-187.
178. Veronesi, P., et al. *Microwave assisted sintering of SLS green metal parts*. in *Proc. Sintering 2003* 2003. Pennsylvania, USA.
179. Edenhofer, B., Bouwman, J, *Vacuum heat treatment*, in *Steel Heat Treatment Handbook*, G. Totten, Howes, M., Editor. 1997, Marcell Dekker, Inc. p. 483-527.
180. Agrawal, D., Cheng, J., Fang, Y., Roy, R., *Microwave processing of ceramics composites and metallic materials*. The American Ceramic Society - Microwave Solutions for Ceramic Engineers, ed. D. Clark, Folz, D., Folgar, C., Mahmoud, M. 2005. 204-228.
181. Kodash, V., et al., *Field-assisted sintering of Ni nanopowders*. Materials Science and Engineering A, 2004. 385: p. 367-371.
182. ASTM, *B214 - 11 Standard test method for sieve analysis of metal powders*, in *B214*. 2011, ASTM, Subcommittee: B09.02: U.S.A.
183. Webb, P., *Volume and density determinations for particle technologists*. Micromeritics Instrument Corporation, USA, 2001: p. 16.
184. German, R., *Powder metallurgy science*. 1984, Princeton, New Jersey: MPIF. 279.
185. Gioia, A., *Intrinsic flowability: a new technology for powder-flowability classification*. FLODEX Technical Bulletin - Pharmaceutical Technology, 1980: p. 4.

186. ASTM, *B213 - 13 Standard test methods for flow rate of metal powders using the Hall flowmeter funnel*, in *B213*. 2013, ASTM, Subcommittee: B09.02: U.S.A.
187. Silva, L., *Design da distribuição granulométrica de pós de aço inoxidável 316L para processamento por sinterização e por laser*. 2005, Univ. Lusófona de Humanidades e Tecnologias: Lisboa, Portugal. p. 119.
188. Mascarenhas, J., *Processamento alternativo de um aço rápido não convencional*, in *Master Thesis*. 1992, Universidade de Coimbra.
189. ASM, ed. *Powder metallurgy*. 9th ed. Vol. 7. 1984, ASM, American Society for Materials.
190. Ankellar, R.M., Agrawal, D.K., Roy, R., "*Microwave sintering and mechanical properties of PM copper steel*". *Powder Metall.*, 2001. 44: p. pp. 355-362.
191. Jannev M.A. et al., "*Microwave Processing of Materials III*". *Materials Research Society SympPittsburgh: Mater. Res. Soc.*, 1992. Proc.269: p. pp. 173-85.
192. Petzoldt, F., Scholz, F. Park. H., Willert-Porada, M., *Microwave sintering of PM steels*, in *8th International Conference on Microwave and High Frequency Heating (2001)*, M.W.-P. (Ed.), Editor. 2006: Spinger-Verlag.
193. FEPA, *Grains of fused aluminium oxide, silicon carbide and other abrasive materials for coated abrasives Microgrits P 240 to P 2500*, in *standard 43-2*. 2006: France.
194. Vander Voort, G., Lucas, G., Manilova, E., *Metallography and microstructures of stainless steels and maraging steels*. *Metallography and Microstructures*, 2004. Vol 9, ASM Handbook (ASM International): p. 670–700.
195. LNEG, *Especificação 02/LCM "Identificação de fases cristalinas por difracção de Raios-X"*, Ed.8, Abril 2009, in *Ed.8*. Abril 2009.
196. Farinha, A.R., Mendes, R., Vieira, M.T., *Explosive consolidation of 316L stainless steel powder - Effect of phase composition*. *Advanced Powder Technology*, 2014. 25: p. 1469-1473.
197. Das, A., Tarafder, S., Chakraborti, P., *Estimation of deformation induced martensite in austenitic stainless steels*. *Materials Science and Engineering A*, 2011. 529: p. 9- 20.
198. Dewidar, M., *Influence of processing parameters and sintering atmosphere on the mechanical properties and microstructure of porous 316L stainless steel for possible hard-tissue applications*. *International Journal of Mechanical & Mechatronics Engineering IJMME-IJENS*, 2012. 12(01): p. 10-24.
199. Agrawal, D., *Microwave sintering, brazing and melting of metallic materials*, in *Sohn International Symposium Advanced Processing Of Metals And Materials*, M.M.S. F. Kongoli and R.G. Reddy TMS (The Minerals, Editor. 2006. p. 183-192.
200. Farinha, A.R., Tavares, B., Mendes, R., Vieira, M. T., *Energetic materials for nanocrystalline stainless steel production*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012. 536: p. S575-S581.
201. Tosangthum, N., et al., *Effects of Tin powder on properties of sintered stainless steels*. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 2008. 18(1): p. 47-51.
202. German, R., Suri, P., Park, S., *Review: liquid phase sintering*. *J Mater Sci*, 2009. 44: p. 1-39.
203. Xie, G., et al., *Effect of Sn on microwave-induced heating and sintering of Ni-based metallic glassy alloy powders*. *Elsevier - Intermetallics*, 2009. 17: p. 274-277.
204. Nishimura, Y., Ono, N., Miura, S., *Etch Pit Observation of Dislocations in Early Deformation of Cu-Al Alloy and Pure Mg Polycrystals*. *Key Engineering Materials*, 2007. 345-346: p. 25-28.
205. Schmidova, E., et al., *Mechanism of degradation of stabilized corrosion-resistant steel during the welding cycle*. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2009. 56(4): p. 206-217.
206. Schenk, O., Urai, J., Evans, B., *The effect of water on recrystallization behavior and grain boundary morphology in calcite - observations of natural marble mylonites*. *Journal of Structural Geology*, 2005. 27: p. 1856-1872.

ANEXOS

A.1 REAGENTES QUÍMICOS

Tabela A.1.1 – Reagentes químicos normalmente utilizados no contraste de aços inoxidáveis austeníticos

Reagente	Referência	Comentário
15-10-10 <ul style="list-style-type: none"> • 3 partes HCl • 2 partes ácido acético • 2 partes HNO₃ 	ASM	<ul style="list-style-type: none"> • Equivalente à glycerégia mas mais agressivo. • Adequado a ligas de difícil contrastação
Aqua regia metanólica <ul style="list-style-type: none"> • 45 ml HCl • 15 ml HNO₃ • 20 ml metanol 	ASM	<ul style="list-style-type: none"> • Evidenciação da estrutura de grão • Delimitação das fases ferrítica e σ
Aqua regia diluída <ul style="list-style-type: none"> • 15 ml HCl • 5 ml HNO₃, • 100 ml H₂O 	ASM	<ul style="list-style-type: none"> • Ataque uniforme da austenite. • Evidencia carbonetos, fase σ e ferrite
Beraha <ul style="list-style-type: none"> • 200 ml HCl • 1000 ml H₂O 	ASM	<ul style="list-style-type: none"> • Ataque por imersão à T.A., nunca SWAB, (30 a 120 s) até a superfície apresentar côr avermelhada. • Coloração da austenite mas não dos carbonetos. • Ferrite com ligeira coloração, no caso de períodos de imersão prolongados
Glycerégia <ul style="list-style-type: none"> • 10 ml HNO₃ • 15 ml HCl • 35 ml glycerol 	EPMA	-----
Glycerégia <ul style="list-style-type: none"> • 3 partes HCl • 2 partes glycerol • 1 parte HNO₃ 	ASM	<ul style="list-style-type: none"> • Usado à T.A. (SWAB) • Ataca a fase σ e evidencia os carbonetos
Glycerégia acética <ul style="list-style-type: none"> • 3 partes HCl • 2 partes ácido acético • 1 parte HNO₃ • 2 gotas glycerol 	ASM	<ul style="list-style-type: none"> • Equivalente à Glycerégia, mas mais forte
Murakami <ul style="list-style-type: none"> • 10 g KOH (ou 7g NaOH) • 4 g K₃Fe(CN)₆ • 100 ml H₂O 	EPMA	-----
<ul style="list-style-type: none"> • 10 ml HNO₃ • 2 ml HF • 100 ml H₂O 	EPMA	-----
<ul style="list-style-type: none"> • 500 ml água destilada • 300 ml ácido hidroclorídrico • 200 ml HNO₃ • 50 ml solução saturada de cloreto de ferro-III • 2,5 g copper-II-chloride 	STRUERS	-----
<ul style="list-style-type: none"> • 100 ml H₂O • 300 ml ácido hidroclorídrico • 15 ml peróxido de hidrogénio (30%) 	STRUERS	-----

Reagente V2A: <ul style="list-style-type: none"> • 100 ml H₂O • 100 ml ácido hidroclorídrico • 10 ml HNO₃ • Contrastar à T.A. ou até 50°C 	STRUERS	-----
Villela <ul style="list-style-type: none"> • 1 g ácido pícrico • 5 ml HCl, • 100 ml etanol 	ASM	<ul style="list-style-type: none"> • Usado à T.A. • Evidencia as fases secundária (carbonetos, fase σ e fase-δ)
Marble <ul style="list-style-type: none"> • 4 g CuSO₄ • 20 ml HCl • 20 ml H₂O 	ASM	<ul style="list-style-type: none"> • Usado à T.A. • Ataca a fase σ
Ralph <ul style="list-style-type: none"> • 50 ml de H₂O, de etanol, de metanol e de HCl • 1 g CuCl₂ • 3,5 g FeCl₃ • 2,5 ml HNO₃ 	ASM	<ul style="list-style-type: none"> • Utilizar em SWABB • Adequado para contrastação da maioria dos aços inoxidáveis
Reagente utilizado no presente trabalho <ul style="list-style-type: none"> • 10 ml ácido acético glacial • 15 ml HCl • 10 ml HNO₃ 	LNEG	-----

A.2 MORFOLOGIAS TRIANGULARES EM GRÃOS DE AÇO SINTERIZADO

Em várias amostras polidas e contrastadas, de todos os pós sinterizados quer em vácuo quer em micro-ondas (embora não em todas as condições de sinterização), foram observados uns detalhes com a forma de triângulos (cavidades tetraédricas) (Figura A2.1). Estas estruturas são visíveis no interior de vários grãos, estando orientadas similarmente no interior de cada um, embora possam diferir em tamanho, como também é visível. A similaridade em termos geométricos e de orientação pode indiciar que possam ter origem em algo que ocorra com determinada orientação. As análises EDX (Figura A2.2) realizadas no interior de um destes triângulos (a) e na matriz de outra partícula que os não apresentava (b), revelaram não existir diferença qualitativa significativa, no entanto a análise foi realizada *a posteriori* e a diferente profundidade da realizada na matriz, que pode induzir em erro.

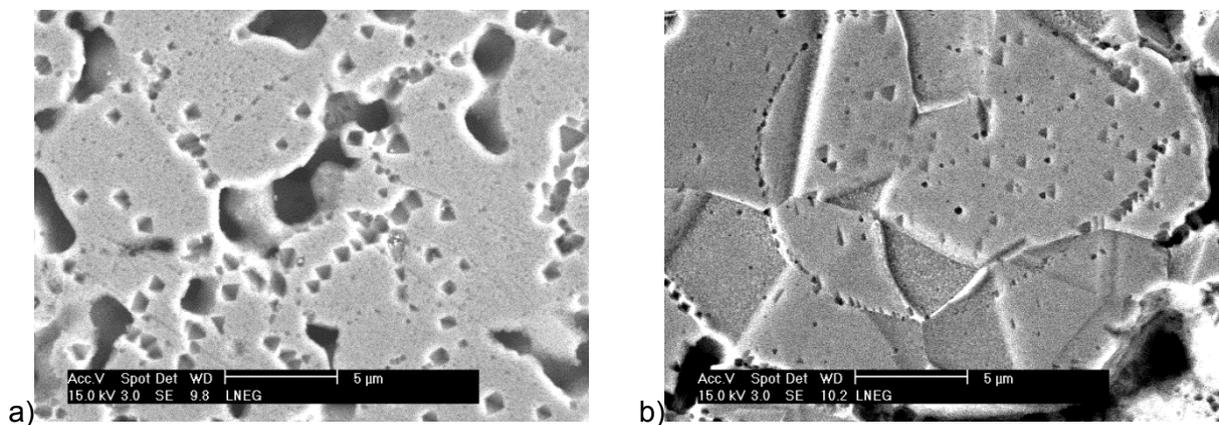


Figura A2.1 – Morfologias triangulares em grãos de aço sinterizados (MEV/E.S.)
a) Pó E (mistura A+B) Sint. (MO) ($N_2+7\%H_2$) $1000^\circ C/10$ min; b) Pó C (A_{rev}) sint. Vácuo $1000^\circ C/60$ min

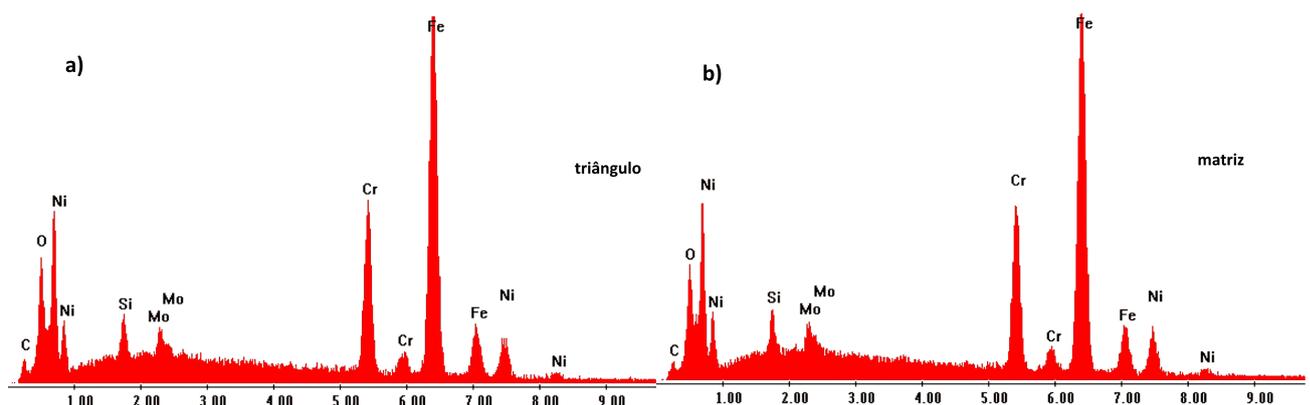


Figura A2.2 – Análise EDX de uma amostra de Pó E (mistura A+B) sint. em MO ($N_2+7\%H_2$) ($1000^\circ C/60$ min)
a) Interior de um “triângulo”; b) Matriz

Observando-se em MEV as partículas dos pós compactados (em estado verde), polidas e contrastadas quimicamente, podem-se notar estruturas semelhantes, embora em muito menor número. A Figura A2.3 mostra uma imagem do pó A compactado, em que são visíveis alguns triângulos, cuja dimensão é semelhante

à das menores observadas (p.e., na Figura A2.2). A observação utilizando a imagem de electrões retrodifundidos (BSE), (Figura A2.3 b)), mostra os triângulos num tom mais escuro. Isto indicaria a presença nestes locais de elementos mais leves se estivesse ao mesmo nível da superfície onde estão inseridos.

Todas estas observações realizadas em amostras polidas e contrastadas, não se verificaram quando as amostras eram apenas polidas e não contrastadas. Assim dever-se-á estar em presença do chamado *etch pit*, resultante do ataque químico do reagente em zonas onde há concentração de deslocações resultantes da compressão a que os pós foram sujeitos durante a conformação, em que as pressões atingiram o valor de 840 MPa. Estes *etch pits* foram observados em ligas de alumínio após terem sido sujeitas a tensões de compressão de apenas 36 MPa, (Figura A2.4).

A lista dos reagentes para contraste químico dos aços inoxidáveis é vasta, mas os mais comumente utilizados nos aços inoxidáveis austeníticos estão listados no Anexo A.1,

Tabela A.1.1. A solução de contrastação utilizada foi a Glicerégia Acética, conforme referido em 2.4.1 e incluído na

Tabela A.1.1 com a referência LNEG. O facto de na literatura consultada sobre o aço 316L não serem referidas as estruturas triangulares, pode resultar do facto de se estarem a utilizar aí reagentes diferentes, logo as mesmas não serem visíveis.

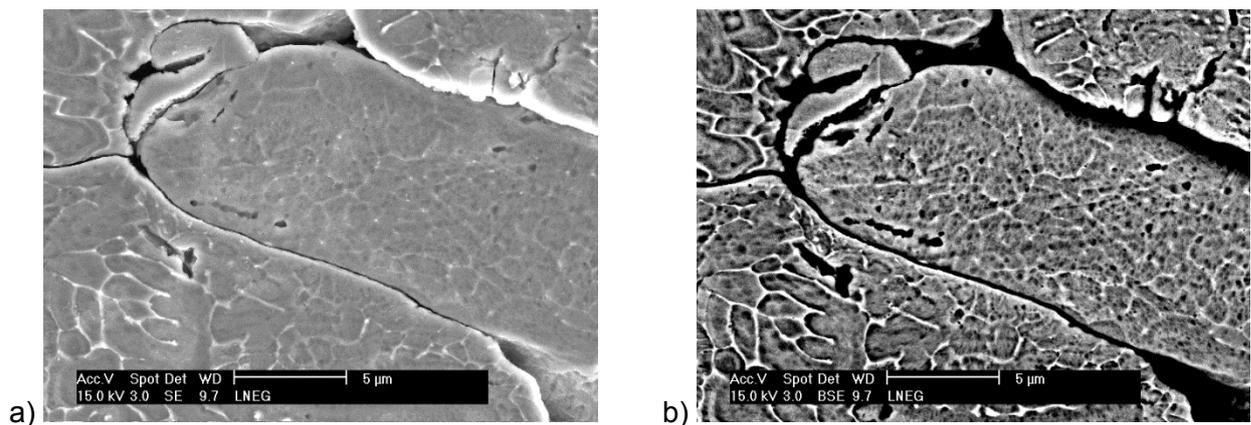


Figura A2.3 – Micrografias MEV do Pó A compactado, polido e contrastado
a) Imagem de electrões secundários (SE) b) Imagem de electrões retrodifundidos (BSE)

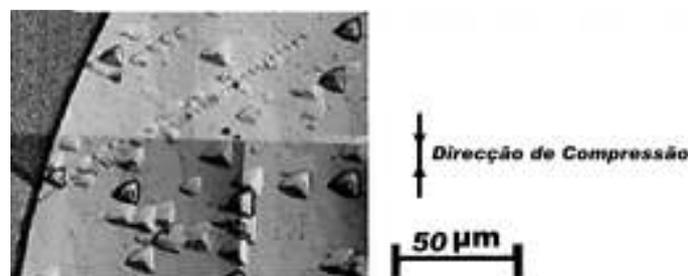


Figura A2.4 – *Etch pits*, ataque químico, depois da liga Cu-Al ter sido comprimida a 36 MPa [204]

Estruturas similares estão reportadas por Schmidova, E, *et al.* [205], na ZTA de uma soldadura do aço inoxidável ferrítico AISI 439 (Figura A2.5). Estas estruturas são relacionadas pelos autores com a formação

de óxidos complexos de titânio, e apresentam similaridade geométrica e dimensional com as existentes no presente trabalho.

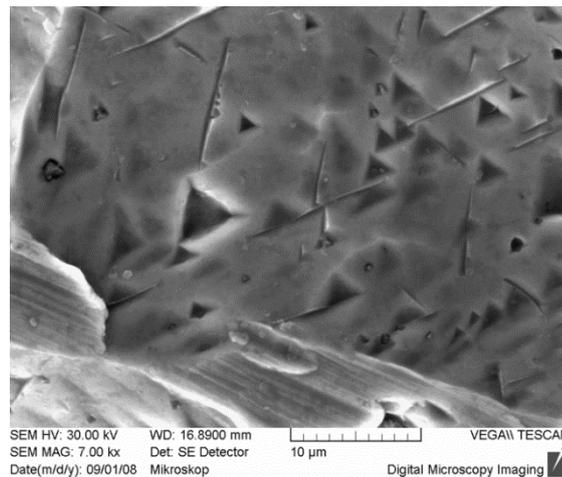


Figura A2.5 – Morfologia triangular de partículas contendo Ti [205]

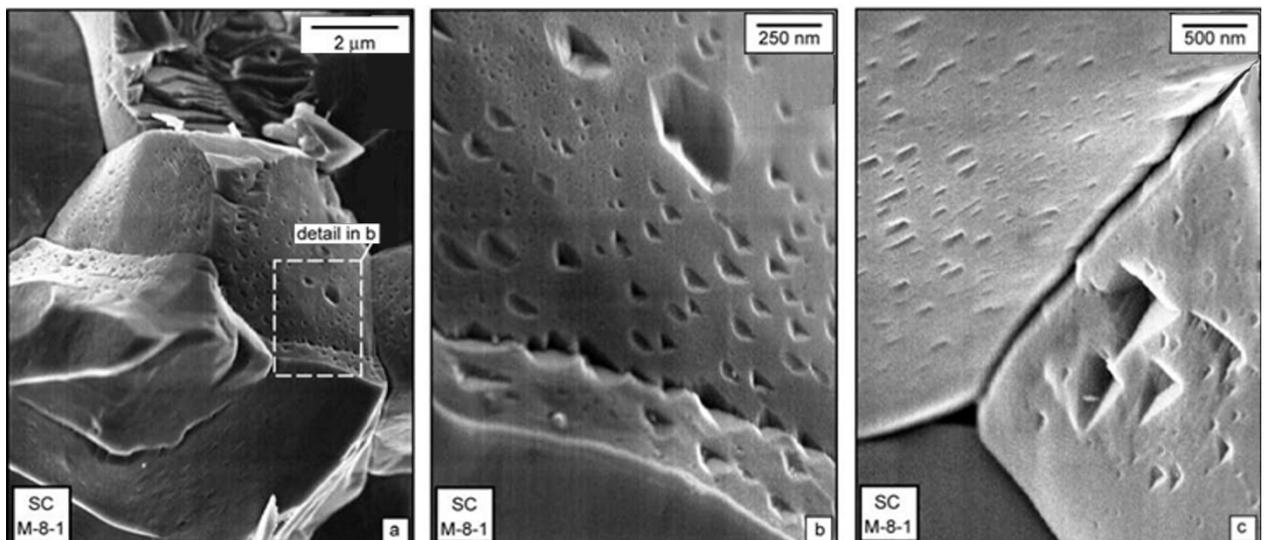


Figura A2.6 – Micrografias MEV de superfícies de milonito de mármore do Complexo de Schneeberg a) e b) grãos contendo poros triangulares controlados cristalograficamente; c) Os poros diferem em volume, mas a sua orientação e morfologia são similares; de notar a sua presença no ângulo diédrico.

Estruturas similares, embora de dimensão mais reduzida são reportadas por Schenk, O., *et al.* [206] como sendo porosidade, em rochas de milonito de mármore natural (Alpes). Estas estruturas são identificadas como poros triangulares isolados e características deste tipo de rocha, e são referenciadas como sendo cristalograficamente controladas. Neste caso, os triângulos têm dimensão na ordem do nm, enquanto a maioria dos observados no presente trabalho apresenta dimensões na ordem de μm .

Das análises efectuadas, não é possível chegar-se a uma justificação inequívoca da ocorrência destas estruturas triangulares, embora as evidências apontem para estarmos em presença de *etch pit*, já que não são observadas nas amostras não contrastadas, resultantes do ataque químico de material sujeito a um valor excessivo de compressão usado no presente estudo. Uma vez que o seu aparecimento não é exclusivo de um único tipo de sinterização ou do tipo de pó tudo aponta que a justificação esteja na conformação dos pós.