

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMM)
Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

MOLDAÇÃO POR INJEÇÃO
DE COMPONENTES DE
METAL DURO

Diogo Rafael Moreira e Sá

Tese de mestrado realizada sobre a orientação de
Professor Doutor Luís Filipe Malheiros de Freitas Ferreira (FEUP)
Engenheiro Eduardo Neves Martins Soares (DURIT)
Doutor Joaquim Manuel da Graça Sacramento (DURIT)
Outubro de 2011

<i>Candidato</i>	Diogo Rafael Moreira e Sá	<i>Código</i>	060508017
<i>Título</i>	Moldação por injeção de componentes de metal duro na empresa DURIT - Metalúrgica Portuguesa de Tungsténio, Lda		
<i>Data</i>	14 de Outubro de 2011		
<i>Local</i>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala F103 - 11:30h		
<i>Júri</i>	<i>Presidente</i>	Professora Doutora Laura Maria Melo Ribeiro	DEMM/FEUP
	<i>Arguente</i>	Professor Doutor Filipe José Alves Oliveira	UA
	<i>Orientador</i>	Professor Doutor Luís Filipe Malheiros de Freitas Ferreira	DEMM/FEUP

Agradecimentos

O presente trabalho não poderia ser realizado sem o empenho e colaboração prestada por várias pessoas e instituições. Queria, por isso, agradecer de um modo geral a todas as pessoas que me ajudaram e acreditaram no meu trabalho e de um modo particular às seguintes pessoas:

Ao Professor Doutor Luís Filipe Malheiros, meu orientador, pelo apoio técnico e disponibilidade prestada durante a realização do trabalho.

Ao Doutor Joaquim Sacramento e ao Engenheiro Eduardo Soares pelo apoio metodológico e pela atenção prestada durante o período de realização.

À Administração bem como a todos os elementos da empresa DURIT - Metalúrgica Portuguesa de Tungsténio, Lda, pela oportunidade, disponibilização de meios e colaboração para a realização deste trabalho.

Ao Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (CTCV), em particular ao Doutor Hélio Jorge pela disponibilização de meios necessários à realização do trabalho.

À minha família e amigos pela compreensão, apoio e força que me deram nos momentos mais difíceis durante a realização deste trabalho.

Resumo

A moldação por injecção, tecnologia do ramo da pulverometalurgia, permite a produção de componentes de pequenas dimensões, com geometrias complexas e elevada precisão dimensional. Esta tecnologia compreende basicamente quatro etapas: preparação da mistura e granulação, injecção da mistura, extracção do ligante e sinterização. Na etapa da preparação da mistura ocorre a mistura do pó de metal duro com o ligante, seguindo-se subsequentemente a granulação. A extracção do ligante pode operar-se através de várias técnicas, tais como: extracção por solventes ou aquosa, extracção por via térmica e extracção catalítica. Quanto à sinterização do metal duro, esta ocorre em fase líquida, obtendo-se assim elevadas taxas de densificação dos produtos. A sinterização pode ser realizada em vácuo ou sob pressão (Sinter-HIP).

O presente trabalho teve como principal objectivo estudar a moldação por injecção de componentes em metal duro cujos principais componentes são o WC e o Co. Dentro desta classe de materiais existem vários graus, classificados segundo o seu teor de Co e o tamanho das partículas de WC. O teor de Co situa-se, normalmente, na gama 3-30% (em peso), e o tamanho de grão de WC entre 0,2 e 20 μm ; em alguns casos procede-se ainda à adição de pequenas quantidades de outros carbonetos (TiC, MoC, NbC, TaC, VC e/ou Cr_3C_2), cada qual com a sua função específica.

O estudo compreendeu basicamente a caracterização de:

- processo de produção de componentes em metal duro por injecção, nomeadamente os parâmetros de injecção, as curvas de extracção aquosa, a extracção térmica e a sinterização;
- peças produzidas.

Para tal, foram injectadas peças de geometria simples (barra) e complexa (pivot). Para a produção das peças utilizaram-se três tipos de misturas: uma mistura comercial (PolyMIM WC0,8Co6 Z360), uma mistura de pó da DURIT com um ligante desenvolvido pelo Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro - CTCV (OptiMIM WC0,8Co8 C1004), e uma mistura de pó da DURIT com um ligante comercial (OptiMIM WC0,8Co8 C11S11).

Palavras-chave: Moldação por Injecção de Pós; Metal Duro; Mistura; Ligante.

Abstract

The injection molding, a powder metallurgy technology leads us to the production of small parts with complex geometry and high dimensional accuracy. This technology basically involves four steps: feedstock production, injection molding, debinding and sintering.

The feedstock production comprises the mixing of carbide powder with a binder as well as the subsequent granulation.

The removal of the binder can be accomplished by different techniques, namely: aqueous or solvent extraction, thermal extraction and catalytic extraction.

The sintering occurs in the liquid phase, leading to high dense components. The sintering may be processed under vacuum or by using an inert gas under pressure (Sinter-HIP).

The main objective of this work was to study the production of hard metal (WC-Co) components by Metal Injection Molding (MIM).

This class of materials comprises different grades, classified according to their Co content and WC particle size. The Co content varies usually in the range 3-30 wt%, and the WC grain size between 0.2 and 20 μm ; in some cases, small amounts of other carbides (TiC, MoC, NbC, TaC, VC and/or Cr_3C_2) are incorporated for specific purposes.

This study involved primarily the characterization of:

- the process associated to the production of hard metal components by MIM, including injection parameters, the definition of the curves for the aqueous extraction, the debinding and sintering parameters;
- the parts obtained.

Simple (bar) and complex (pivot) were produced from three different feedstocks: a commercial mixture (PolyMIM WC0, 8Co6 Z360), a mixture of a DURIT grade with a binder developed by Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro - CTCV (OptiMIM WC0, 8Co8 C1004), and, finally, a mixture of the DURIT grade with a commercial binder (OptiMIM WC0, 8Co8 C11S11).

Keywords: Metal Injection Molding; Hard Metal; Feedstock, Binder

Índice

Resumo.....	IV
<i>Abstract</i>	V
1 - Introdução.....	1
2 - Estado da arte	4
2.1 - Processo de moldação por injecção de pós.....	4
2.2 - Pós	6
2.3 - Ligante	8
2.4 - Mistura.....	10
2.5 - Injecção da mistura	13
2.6 - Extracção do ligante	15
2.7 - Sinterização	18
2.7.1 - SinterHIP.....	21
3 - Materiais e procedimento experimental.....	23
3.1 - Matérias-primas.....	23
3.2 - Preparação, mistura e granulação	26
3.3 - Caracterização das misturas.....	27
3.3.1 - Reometria capilar	27
3.3.2 - Análise microestrutural.....	28
3.3.3 - Análise Termogravimétrica.....	28
3.4 - Moldação por injecção.....	29
3.5 - Extracção do ligante e Sinterização.....	31
3.6 - Análise metalográfica e propriedades físicas e mecânicas	33
4 - Resultados e discussão.....	36
4.1 - Caracterização do pó metal duro.....	36
4.1.1 - Análise morfológica	36
4.1.2 - Análise microestrutural.....	36
4.1.3 - Propriedades e microestrutura.....	37
4.2 - Preparação da mistura	38
4.3 - Caracterização das misturas.....	38
4.3.1 - Propriedades reológicas	38
4.3.2 - Análise microestrutural.....	40
4.4 - Processo de injecção	41
4.6 - Variação dimensional.....	55

4.7 - Propriedades físicas e microestrutura	56
5 - Optimização da mistura OptiMIM B50	59
6 - Conclusões.....	62
7 - Trabalhos futuros	63
Referências Bibliográficas.....	64
Anexos	67

1 - Introdução

A metalurgia dos pós tem sofrido um enorme e acelerado desenvolvimento, tendo daí surgido uma tecnologia mais inovadora que consiste na combinação de uma mistura de polímeros com pós metálicos que é posteriormente injectada em matrizes com o formato da peça desejada. Esta tecnologia de moldação por injecção de pós é conhecida internacionalmente por *Powder Injection Moulding (PIM)* e divide-se em moldação por injecção de pós metálicos (*MIM - Metal Injection Moulding*) e moldação por injecção de pós cerâmicos (*CIM - Ceramic Injection Moulding*) [1].

A tecnologia PIM consiste na combinação, de forma homogénea, de um pó inorgânico com uma pequena quantidade de polímero sendo, posteriormente, granulado e injectado na cavidade de um molde que apresenta a forma do produto final que se pretende obter (produto verde). Em seguida, o ligante é removido (produto castanho) e, finalmente, os pós são consolidados por sinterização (produto final), apresentando densidades próximas, por vezes coincidentes, do valor teórico do pó [2].

A tecnologia PIM apresenta três principais factores de impacto a ter em consideração na sua selecção como via alternativa à produção de peças: baixo custo de produção, possibilidade de produção de peças com geometria complexa e obtenção de elevadas propriedades - ver Fig. 1. A baixa porosidade e a elevada homogeneidade atingidas com esta tecnologia permitem a produção de componentes com elevada resistência e tenacidade. Com esta tecnologia também é possível obter produtos com uma elevada precisão dimensional, dispensando, na maioria dos casos, os processos de acabamento, apresentando ainda a vantagem de poder ser aplicada a vários tipos de materiais.

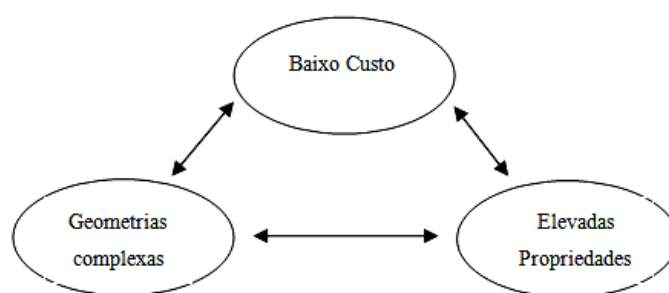


Fig. 1- Principais factores de impacto na selecção da tecnologia PIM [2].

Relativamente à moldação por injecção de pós, pode dizer-se que o início do seu desenvolvimento data de 1920, tendo sido um componente cerâmico de uma vela de ignição a primeira peça a ser produzida com esta tecnologia. No entanto, devido às dificuldades intrínsecas ao processo, nomeadamente no que diz respeito à remoção do ligante, esta técnica caiu em esquecimento [3].

Segundo BONATO [3], o processo de moldação por injecção de pós retomou o seu desenvolvimento no ano de 1970. Mais tarde, na década de 80, o processo encontrava-se consistente, tendo sido reconhecido em 1987 como um verdadeiro processo de fabricação.

No que concerne à moldação por injecção de metal, é importante referir que esta é uma tecnologia muito recente, na medida em que surgiu na Europa há cerca de 30 anos e, como tal, pode ser considerada algo imatura [4].

Embora a tecnologia MIM possa ser aplicada a vários tipos de metais, este trabalho focar-se-á na utilização desta tecnologia na produção de peças em metal duro.

O metal duro, desenvolvido na Alemanha em 1923 por Karl Schröter, é um compósito de matriz metálica de grande importância tendo em atenção a sua elevada resistência e dureza associada a uma boa tenacidade. O metal duro é composto por uma fase dura e resistente do ponto de vista mecânico e uma fase ligante que confere tenacidade e plasticidade ao material. A fase dura é constituída por grãos de carboneto de tungsténio (WC), seu componente principal. A fase ligante consiste, na maioria dos casos, em cobalto, muito embora possa ser substituído total ou parcialmente por níquel e ferro: este trabalho focar-se-á apenas no sistema WC-Co.

O teor de WC situa-se, normalmente, na gama 70-97% (em peso), com um tamanho de grão que varia entre 0,2 e 20 μm . Em algumas aplicações procede-se ainda à adição de pequenas quantidades de outros carbonetos, como o TiC, MoC, NbC e TaC, visando o aumento da dureza e da resistência ao desgaste dos componentes a temperaturas elevadas [5, 6, 7].

O tipo de grau microgrão geralmente contém uma percentagem de Co que varia entre 6-15%, em peso. Neste tipo de grau são adicionados uma determinada quantidade de VC e/ou Cr_3C_2 . A adição destes dois carbonetos permite controlar o crescimento do tamanho de grão durante a sinterização em fase líquida, obtendo-se um tamanho de grão final de WC inferior a 1 μm [8].

Actualmente o metal duro é um material de grande importância a nível tecnológico devido à excelente combinação de características mecânicas (dureza/tenacidade). Assim, o metal duro é a escolha preferida para aplicações em que é requerida elevada resistência ao desgaste associada a uma determinada tenacidade e resistência mecânica [5].

As propriedades mecânicas do metal duro à base de WC-Co dependem da microestrutura do material após a sinterização que, por sua vez, é influenciada pelas características dos pós iniciais de WC e Co, nomeadamente: tamanho e forma de grão, e fracção volúmica da fase dura. A quantidade de cobalto está directamente relacionada com as propriedades pretendidas para o metal duro, i.e., quanto maior o seu valor menor a dureza e maior a tenacidade do produto [5].

A Fig. 2 apresenta a microestrutura de um carboneto cementado de WC-Co, constituída por uma fase dura e resistente ao desgaste (WC) repartida por uma matriz metálica dúctil de cobalto [6].

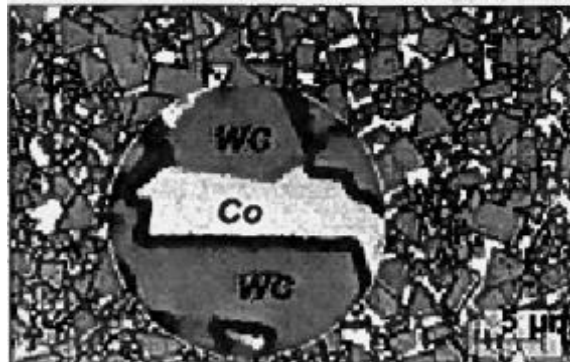


Fig. 2 - Microestrutura de um metal duro WC-Co [6].

Em relação ao estudo realizado, o seu desenvolvimento tinha como finalidade atingir os seguintes objectivos:

- ✓ Caracterização do processo de produção de componentes em metal duro por injecção de pós, nomeadamente em termos de:
 - Parâmetros de injecção das peças;
 - Curva de extracção aquosa do ligante: definição dos tempos e temperaturas óptimas do processo;
 - Extracção térmica do ligante;
 - Sinterização;
- ✓ Caracterização de peças produzidas com:
 - Mistura comercial - PolyMIM WC0,8Co6 Z360;
 - Mistura de pó da DURIT com ligante do CTCV - OptiMIM WC0,8Co8 C1004;
 - Mistura de pó da DURIT com ligante comercial - OptiMIM WC0,8Co8 C11S11.

2 - Estado da arte

2.1 - Processo de moldação por injecção de pós

O processo de moldação por injecção de metal (MIM) tem ganho muita relevância, afigurando-se como uma técnica promissora que leva à produção, em grande escala, de componentes metálicos com elevada precisão dimensional e formas complexas [9]. Como parte da sua evolução, o processo tem várias variantes, reflectindo-se em diferentes combinações de pós, ligantes, técnicas de moldação, técnicas de eliminação de ligante e recurso a diferentes tecnologias de sinterização [2].

O processo MIM está dividido em quatro etapas: **mistura** (*feedstock*), que consiste em misturar o pó metálico com o ligante para formar uma mistura homogénea a ser granulada sob a forma de pellets; a **injecção da mistura** que se processa através de uma máquina de injecção e da qual resulta a peça com as formas desejadas, designada por compacto em verde (*green part*); a **extracção do ligante**, que é considerada a etapa mais delicada de todo o processo uma vez que se exige a extracção do ligante sem afectar a geometria e integridade da peça. Este é um processo que implica uma certa complexidade na medida em que o ligante serve de suporte às partículas de pó pelo que a sua deficiente extracção pode originar o aparecimento de defeitos. De referir ainda que desta etapa resulta uma peça praticamente sem ligante, designada por compacto castanho (*brown part*). Por último, as etapas de **pré-sinterização e sinterização**; na primeira verifica-se a remoção do ligante residual e, na segunda, ocorre a densificação propriamente dita, conduzindo à obtenção de componentes com as propriedades mecânicas exigidas ao material [1, 10].

É importante referir que, para cada etapa deste processo, se devem utilizar os procedimentos mais correctos de modo a conseguir obter produtos finais com sucesso pois um defeito criado por um mau procedimento numa etapa vai ser intensificado nas etapas seguintes, nunca sendo atenuado.

A Fig. 3 representa esquematicamente as várias etapas do processo de moldação de pós metálicos por injecção.

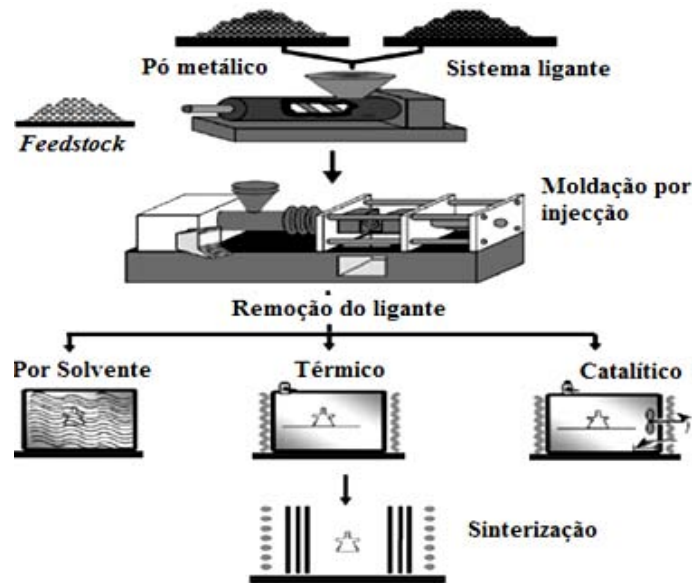


Fig. 3 - Processo de moldação de pós metálicos por injeção [11].

Este processo apresenta vantagens quando comparado com outras tecnologias convencionais de produção como a pulverometalurgia, a fundição por cera perdida e maquinação. As vantagens são: a obtenção de elevada densificação, bem como uma uniformidade de densificação dos produtos obtidos; baixo custo de produção de componentes de complexidade geométrica e precisão dimensional elevada, com grande impacto em termos de acabamento superficial, dispensando, normalmente, operações de maquinação posteriores. Caso seja necessária a realização de operações secundárias, estas podem englobar tratamentos superficiais, todos os tipos de maquinação e ainda tratamentos térmicos [1, 3, 12].

Por outro lado, esta tecnologia apresenta algumas limitações nomeadamente em termos da geometria das peças, quando os componentes apresentam espessura muito elevada, potenciais problemas técnicos relativamente à extracção do ligante, morosidade do processo e sua consequente rentabilidade. O preço das misturas e a falta de informação deste processo a nível industrial, uma vez que é um processo algo imaturo, são também limitações deste processo [13].

A espessura máxima dos componentes que se consegue produzir através da tecnologia MIM varia em função do tipo de material que se está a utilizar [14]. Assim sendo, esta tecnologia exige a utilização de pós de granulometria e morfologia controladas o que torna a matéria-prima demasiado cara. Normalmente, os componentes produzidos por MIM sofrem contracções lineares da ordem dos 18-26% durante a sinterização, que corresponde a contracções na ordem dos 45-60% em termos volumétricos. Isto significa que, operando-se com cargas com elevado volume de sólidos, consegue-se reduzir a contracção das peças na sinterização. A quantidade (% em volume) máxima de sólidos na

mistura vai depender não só das características do pó como do sistema ligante. Um desafio na moldação por injecção de componentes de metal duro consiste precisamente em aumentar volume de sólidos para níveis satisfatórios, tipicamente na gama 50-70% [15, 16].

Relativamente aos factores que afectam a produção de componentes pela tecnologia MIM, poderemos citar: características dos pós, composição química do ligante, reologia e homogeneidade da mistura, parâmetros de injecção, realização da operação de extracção do ligante em perfeitas condições e grau de densificação na sinterização [16].

Esta tecnologia tem encontrado inúmeras aplicações em componentes de armas, relógios, ferramentas manuais, instrumentos cirúrgicos, aparelhos ortodônticos, componentes para o motor do automóvel, ferramentas de corte, etc. [17].

A Fig. 4 apresenta alguns exemplos de componentes produzidos por tecnologia MIM.



Fig. 4 - Exemplos de componentes produzidos por tecnologia MIM [17].

A nível da quantidade de produtos fabricados, quando o seu valor é baixo, os custos de ferramentas/equipamentos são difíceis de amortizar mas, quando a quantidade produzida excede as 20.000 peças/ano, a tecnologia MIM já é considerada uma boa opção [17].

A nível de tolerâncias dimensionais, os componentes após sinterização apresentam valores da ordem de $\pm 0,3\%$, sendo da ordem dos $\pm 0,001\%$ a precisão mais elevada susceptível de ser atingida [14, 17].

Por vezes, quando as aplicações requerem tolerâncias mais apertadas, é necessário recorrer a operações de maquinagem complementares. Os custos destas operações são elevados, aumentando assim o custo da peça produzida por recurso a esta tecnologia [17].

2.2 - Pós

Os pós são o componente que está presente em todas as etapas do processo de moldação por injecção de pós, constituído, por assim dizer, o produto final. Assim, deve ser considerado um componente chave do processo e, por isso, é fundamental o seu controlo [2].

No processo de moldação por injecção de pós, as etapas de mistura, extracção do ligante e sinterização são fortemente influenciadas pelas características dos pós e do ligante utilizado. No que concerne aos pós, as características que influenciam este processo são: o tamanho das partículas e a respectiva distribuição granulométrica, a forma das partículas e a fricção interpartículas (medida de fluidez e compactabilidade) [2].

De um modo geral, os pós podem influenciar a microestrutura do compacto em verde, catalisar a decomposição do ligante e potenciar o aparecimento de defeitos durante a extracção do ligante.

A Tabela 1 apresenta algumas das características que o pó, a ser utilizado na tecnologia MIM, deverá apresentar bem como uma lista de algumas das vantagens e desvantagens associadas. O estabelecimento destas características assenta numa série de parâmetros, nomeadamente a partir da análise dos resultados de ensaios reológicos, controlo dimensional na eliminação do ligante, resposta na sinterização, mistura, taxa de extracção do ligante e moldação por injecção.

Tabela 1 - Efeito que algumas características dos pós têm no processo PIM [2].

	Vantagens	Desvantagens
Tamanho de partícula pequena (< 20 µm)	<ul style="list-style-type: none"> - Sinterização mais rápida - Menor quantidade de defeitos na injecção - Retenção da forma 	<ul style="list-style-type: none"> - Extracção mais lenta - Maior grau de contaminação - Maior contracção na sinterização - Elevada viscosidade - Maior tendência a formar aglomerados
Forma esférica	<ul style="list-style-type: none"> - Elevada taxa de compactação - Baixa viscosidade - Fluxo melhorado 	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa resistência - Custo elevado - Desagregação durante a extracção
Distribuição granulométrica de partículas alargada	<ul style="list-style-type: none"> - Elevada taxa de compactação - Menor contracção na sinterização 	<ul style="list-style-type: none"> - Produtos de qualidade inferior - Microestruturas heterogéneas

As partículas com formas irregulares promovem o aumento da resistência do componente após a etapa de extracção do ligante mas, em contrapartida, reduzem a taxa de compactação e induzem um aumento da viscosidade. Assim, é desejável operar com partículas de forma esférica devido à sua elevada taxa de compactação, baixa viscosidade e densificação mais isotrópica na sinterização. No entanto, a forma esférica das partículas reduz a resistência do compacto após a eliminação do ligante.

Geralmente, pretende-se atingir uma elevada taxa de compactação porque resulta em menores alterações dimensionais na sinterização e num componente com resistência mais elevada.

Em relação ao tamanho das partículas, o seu tamanho médio deve ser inferior a 20 µm, muito embora as partículas de menores dimensões potenciem a formação de

aglomerados. Caso se verifique a formação desses aglomerados, é necessário promover a sua destruição [2, 18].

Quando se utilizam partículas de tamanho mais elevado, a fluidez e o grau de compactação são inferiores, embora a sinterização venha melhorada significativamente.

É fundamental ter em conta a distribuição granulométrica das partículas porque, tanto a nível da compactação como da sinterização, uma distribuição adequada confere as melhores condições de operação na metalurgia dos pós. Assim, a distribuição granulométrica das partículas deve ser devidamente estudada de modo a obter elevadas taxas de compactação e menores taxas de contracção das peças na sinterização.

Em suma, os pós ideais a serem utilizados na tecnologia MIM deverão ser constituídos por partículas esféricas, de tamanho médio inferior a 20 μm e com uma distribuição granulométrica adequada ao processo. Estas características vão promover a obtenção de fluidez adequada para a moldação por injecção, a rapidez da sinterização e com menores taxas de contracção das peças.

2.3 - Ligante

Os ligantes são utilizados como veículos temporários para facilitar o processo de moldação e conferir a resistência mecânica à peça que lhe permita manter a sua integridade durante as fases de injecção e extracção do molde. No entanto o ligante não deverá ditar a composição final do material moldado, muito embora tenha uma grande influência no sucesso deste processo.

Os ligantes deverão envolver cada partícula do pó originando uma mistura com uma fluidez adequada, assegurando a sua mobilidade e reduzindo o atrito entre partículas e entre estas e as paredes da injectora, permitindo assim uma injecção homogénea do pó no interior do molde [2].

Considera-se que um ligante estável deverá ser quimicamente compatível com as superfícies dos pós. Esta compatibilidade vai influenciar vários factores como, por exemplo, a mistura, a reologia, a injecção, a compactação de partículas, a extracção do ligante, a precisão dimensional das peças e o aparecimento de defeitos [16].

Segundo *German e Bose* [2], os ligantes devem assegurar uma fluidez da mistura, interacções favoráveis com o pó metálico, facilidade para a sua remoção, baixo custo e serem amigos do ambiente. Assim sendo, é de esperar que um dos maiores interesses dos investigadores desta tecnologia consista em desenvolver novos ligantes de modo a otimizar os processos da sua extracção, reduzir os custos de produção e o impacte ambiental [2, 19].

Os ligantes são normalmente constituídos por uma mistura de pelo menos dois componentes de modo a possibilitar uma remoção selectiva, sendo os principais componentes ceras naturais, polímeros termoendurecíveis ou polímeros termoplásticos. A utilização destes sistemas deve-se ao facto de apresentarem características termoplásticas e baixo ponto de fusão [16]. Assim, poder-se-á utilizar, de forma individual ou combinada, um ligante à base de compostos termoplásticos, compostos termoendurecíveis, compostos solúveis em água ou sistemas gelatinosos. A escolha do sistema ligante vai determinar as condições de processamento e os equipamentos a utilizar previamente à etapa de sinterização [6].

Assim, os sistemas de ligantes utilizados são normalmente constituídos por [10, 11, 16, 18, 20-23]:

- ✓ Um componente primário que suporte e garanta uma boa resistência à peça moldada, principalmente na etapa inicial de extracção do ligante (polipropileno, poliestireno, polietilenoglicol, parafina, poliacetal, etc);
- ✓ Um componente (parafina, polietilenoglicol, polietileno, polipropileno, óleo vegetal, etc.) que seja removido em primeiro lugar de modo a originar poros abertos que facilitem a remoção do ligante remanescente.

Entretanto, poder-se-á adicionar outras substâncias (surfactantes) de modo a alterar a viscosidade da mistura e a molhabilidade do pó, promover a lubrificação do molde, ou ainda para facilitar a remoção do ligante. Um dos aditivos mais utilizado é o ácido esteárico uma vez que induz uma redução do ângulo de contacto através da diminuição da energia superficial pó/ligante, para além de promover a lubrificação das paredes do molde [19].

Os surfactantes usados em MIM são geralmente substâncias heteropolares com uma parte polar, hidrofílica, e uma parte não polar, lipofílica. A parte hidrofílica fica adsorvida à superfície das partículas de pó enquanto a parte lipofílica dissolve-se no ligante [16].

A Tabela 2 apresenta os principais sistemas de ligantes utilizados em MIM pela indústria do metal duro.

Tabela 2 - Principais sistemas de ligantes utilizados em MIM pela indústria do metal duro [10, 11, 16, 20-23].

Sistema ligante	Ligante principal	Ligante secundário	Aditivos
Cera	Parafina	Cera de abelha	Ácido esteárico
Cera - Polímero	Parafina	PE, PP, HDPE, LDPE, EPDM, DOP, óleo vegetal, parafina líquida	Ácido oleico, ácido ftálico, ácido mirístico
Polímero - Cera	PP, HDPE, PS	Parafina	Ácido esteárico
Polímero (solúvel em água)	PEG	PMMA	Ácido esteárico
Polímero (extracção catalítica)	Poliacetal	Polímero não-catalítico	Aditivos

De um modo geral, um ligante deve conferir uma viscosidade suficientemente baixa à mistura e garantir que não há segregação do pó pois originaria gradientes de composição nas peças moldadas, levando à ocorrência de distorções durante a eliminação do ligante e a grandes alterações dimensionais durante a sinterização. Caso a viscosidade seja elevada, as dificuldades de moldação vêm acrescidas. O ligante deve ainda ser facilmente extraído do produto verde sem promover a ocorrência de fracturas.

2.4 - Mistura

A preparação da mistura é a primeira etapa do processo e consiste na mistura física das partículas de pós metálicos com o ligante, para uma determinada relação volúmica. Esta relação volúmica é que vai ditar o sucesso das etapas seguintes. O objectivo é produzir uma mistura homogénea com as propriedades ideais para a injeção, sem originar defeitos após as etapas de extracção do ligante e sinterização [16].

A qualidade da mistura é determinada em função de cinco factores: características dos pós, composição do ligante, relação pó/ligante, processo de mistura e técnica de granulação [2].

Segundo German [2], existem três condições possíveis de mistura representadas esquematicamente na Fig. 5. No primeiro caso, relativo à do excesso de ligante, obtêm-se tempos de extracção mais extensos, uma maior contracção dimensional durante a sinterização, existindo ainda a possibilidade do ligante se separar do pó na etapa de moldação, o que pode originar problemas dimensionais e heterogeneidades no componente moldado. Na condição óptima, verifica-se que todas as partículas de pó estão uniformemente cobertas por uma camada fina de ligante. Por sua vez, quando existe uma quantidade excessiva de pó, ocorre um aumento da viscosidade da mistura, o que dificulta a moldação do componente.

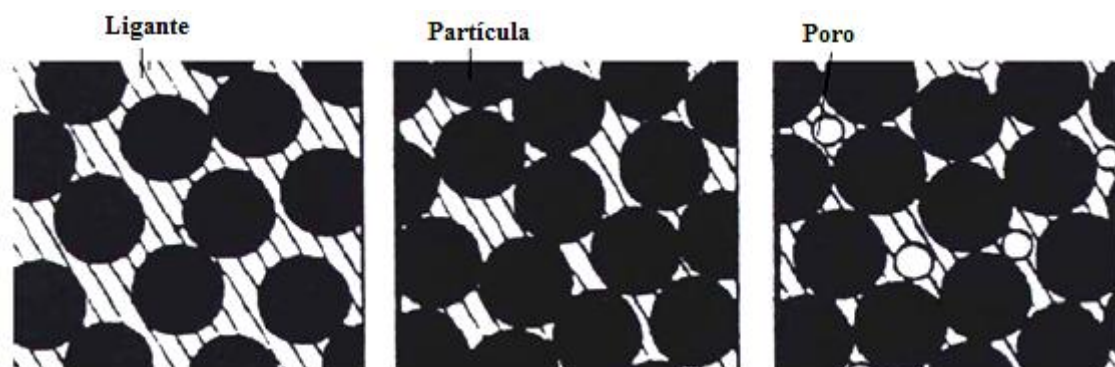


Fig. 5 - Condições de mistura: a) excesso de ligante; b) condição óptima; c) excesso de pó [2].

Desta forma, antes de se iniciar a fase de mistura, é necessário estabelecer três parâmetros [2, 16, 24]:

✓ A **carga de sólidos**, que representa a fracção volúmica de pó sólido na mistura:

$$\Phi = \frac{\frac{W_p}{\rho_p}}{\frac{W_p}{\rho_p} + \frac{W_b}{\rho_b}} \quad (1)$$

em que W_p e W_b correspondem às % (em peso) do pó e do ligante, e ρ_p e ρ_b às densidades do pó e do ligante, respectivamente.

O seu valor típico em PIM ronda os 60%.

✓ A **carga crítica de sólidos**, para a qual as partículas são compactadas firmemente e todos os vazios entre partículas são preenchidos pelo ligante. Neste ponto, a mistura está isenta de vazios, mas apresenta uma elevada viscosidade. As técnicas mais comuns para avaliação deste parâmetro recorrem à determinação da densidade, da fluidez, do momento de torção da mistura ou ainda da variação da viscosidade versus composição.

Quando se opera com uma carga crítica de sólidos baixa, podem ocorrer vários problemas tais como aparecimento de fissuras, poros, bolhas e distorções no produto final. Caso a carga crítica de sólidos seja elevada, podem surgir problemas com o enchimento da cavidade moldante, desgaste do molde, criação de juntas de união, que podem abrir durante a sinterização, formação de fissuras e defeitos superficiais devido à elevada viscosidade.

✓ Finalmente, a **carga óptima de sólidos** para a moldação que representa o volume máximo de pó, imediatamente abaixo da carga crítica de sólidos, com que se pode operar. A mistura apresentará então uma viscosidade suficientemente baixa para a injecção, muito embora mantendo um bom contacto entre partículas. O ligeiro excesso de ligante relativamente à carga crítica de sólidos garante a lubrificação do molde.

A mistura dos pós com o ligante pode ser realizada por via mecânica, utilizando misturadoras do tipo *sigma blade* (processo contínuo), extrusoras de fuso simples e de duplo fuso (processo descontínuo). Independentemente do processo seleccionado para realizar a mistura, dever-se-á promover, numa fase posterior, uma granulação ou peletização da mistura com a finalidade de facilitar a alimentação da injectora.

Durante a mistura do pó com o ligante é necessário ter em consideração todas as variáveis do processo visando a obtenção de uma mistura homogénea com propriedades reológicas adequadas. Assim, é necessário controlar as variáveis de processamento que vão influenciar as propriedades da mistura, nomeadamente: velocidade e tempo de mistura, geometria das pás da misturadora, temperatura de processamento, características das partículas (pós com maior superfície específica requerem tempos de mistura mais

prolongados), fracção volúmica de pós, composição do ligante e sua viscosidade [3, 10, 25].

Presentemente, encontram-se disponíveis no mercado algumas misturas já preparadas o que faz com que as etapas de caracterização da matéria-prima e de mistura possam ser perfeitamente dispensadas. Estas misturas comerciais podem constituir uma solução muito embora se levantem algumas reticências uma vez que a etapa de mistura é uma das fases críticas do processo e, independentemente dos cuidados a ter nas etapas seguintes, se esta não for realizada com os devidos cuidados, pode comprometer a qualidade do produto final.

As propriedades reológicas da mistura, nomeadamente a viscosidade, elasticidade e plasticidade, influenciam muito a etapa de injecção uma vez que irá ser sujeita a ciclos térmicos, pressões e tensões de corte. Desta forma, é importante perceber e descrever a reologia das misturas sob estas condições e encontrar as características reológicas óptimas. A propriedade reológica mais importante é a viscosidade.

Quando estamos perante materiais viscosos, em que o fluxo se processa através de esforços de corte, é necessário aplicar uma tensão de corte para mover o material. Essa tensão de corte (τ) representa a força, por unidade de área, necessária para promover o fluxo da mistura sobre as superfícies do molde durante a injecção. A taxa de corte (γ) corresponde à deslocação relativa da mistura sobre a superfície. Desta forma, a viscosidade (η) constitui a medida da oposição ao fluxo da mistura, sendo definida por [2; 26, 27]:

$$\tau = \eta \cdot \gamma^m \leftrightarrow \eta = \frac{\tau}{\gamma^m} \quad (2)$$

em que m corresponde ao expoente que caracteriza o fluido. Existem líquidos, como a água, em que a viscosidade depende da temperatura e da pressão, mas não da taxa de corte. Este líquidos são denominados como líquidos Newtonianos. No entanto, as misturas utilizadas em PIM apresentam um comportamento mais complexo, possuindo uma viscosidade que varia com a temperatura, a pressão e a taxa de corte, sendo denominados como líquidos não-Newtonianos. Nos líquidos não-Newtonianos estão incluídos os líquidos pseudoplásticos e os dilatantes - ver Fig. 6.

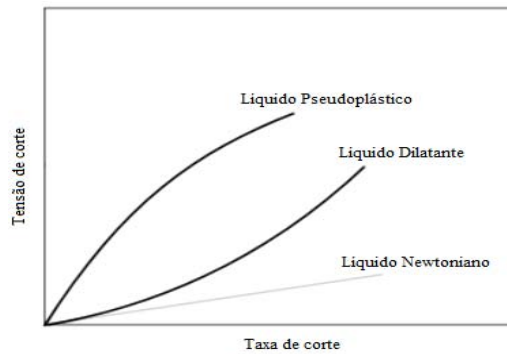


Fig. 6 - Curvas típicas de tensão versus taxa de corte para diferentes materiais viscosos [27].

Um comportamento reológico desejável para a mistura corresponde a ter uma viscosidade, plasticidade e elasticidade adequadas de modo a garantir um bom enchimento do molde e, conseqüentemente, obter peças com as formas e dimensões desejáveis [3].

2.5 - Injecção da mistura

Nesta fase do processo, a mistura é aquecida até uma temperatura suficientemente elevada para promover a sua fusão, sendo posteriormente compactada na cavidade do molde de forma a obter, após arrefecimento, a forma ou pré-forma do componente desejado. A taxa de compactação depende das características de injecção (pressão, temperatura e velocidade) e das características do pó (ductilidade, dimensões e geometria) [3].

Segundo German [2], as máquinas utilizadas nesta etapa do processo são muito semelhantes às usadas para a injecção de plásticos. Existem contudo algumas modificações de modo a prevenir um eventual desgaste abrasivo provocado pelas partículas de pó duro e assegurar um preenchimento uniforme do molde. A Fig. 7 apresenta a fotografia de uma máquina de injecção de pós de metal duro para altas pressões de injecção.



Fig. 7 - Máquina de injecção de metal duro ARBURG 320 S [28].

Estas máquinas possuem um veio sem fim que vai injectar a mistura para o interior da cavidade do molde, estando esse veio localizado no interior de um cilindro aquecido de modo a assegurar um determinado perfil térmico - ver Fig. 8. Tanto a temperatura no interior do cilindro como a do pistão são cuidadosamente controladas de modo a garantir

condições de processamento estáveis. A temperatura do molde também é controlada, devendo ser suficientemente baixa para assegurar a rigidez do produto aquando da sua remoção. Por sua vez, a pressão e a velocidade de injecção são igualmente controladas [10]. Existe ainda outro aspecto importante a ter em consideração e relativo ao sobredimensionamento dos moldes devido às elevadas contracções que ocorrem no produto nas etapas subsequentes

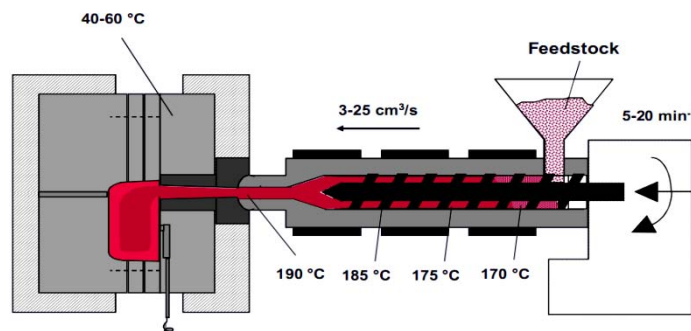


Fig. 8 - Esquema representativo do processo de injecção da mistura [29].

No final da injecção, e antes da sua remoção, aguarda-se que o material injectado arrefeça a fim de evitar o aparecimento de defeitos na peça [10].

Durante esta etapa do processo vários defeitos poderão surgir cujo impacto vai repercutir-se posteriormente nas fases de extracção do ligante e sinterização. Como o principal objectivo é obter peças isentas de defeitos, e partindo do princípio que os parâmetros associados ao processo de mistura, molde e equipamento de injecção são os adequados, é necessário estabelecer correctamente as variáveis operatórias associadas à máquina de injecção, únicos parâmetros em que é possível actuar directamente. No entanto, devido à escassez de dados relativos à quantificação destas variáveis, as condições utilizadas na injecção são estabelecidas, por tentativa e erro, tendo em consideração a experiência de cada operador e as observações registadas em injecções anteriores.

É importante referir que os defeitos superficiais são perfeitamente detectáveis após a injecção desde que seja efectuada uma inspecção cuidadosa.

Nesta etapa do processo MIM podem utilizar-se altas ou baixas pressões de injecção. O recurso às baixas pressões é a mais usual quando se pretende produzir produtos com espessuras na gama 0,3 - 7 mm. Este processo de produção apresenta custos operacionais mais reduzidos e uma rendibilidade aceitável mesmo para pequenas séries [6, 10].

A utilização de altas pressões torna-se mais favorável quando se pretende produzir produtos com espessuras entre 2 - 30 mm. Este processo acarreta custos com equipamentos e ferramentas mais elevados pelo que só apresenta uma rendibilidade adequada para grandes séries [6].

A Tabela 3 apresenta uma análise comparativa entre estes dois processos de moldação de pós de metal duro [6].

Tabela 3 - Análise comparativa entre os processos de alta e baixa pressão utilizados na tecnologia MIM de metais duros [6].

Propriedades/Parâmetros	Elevada Pressão (HPIM)	Baixa Pressão (MPIM)
Ligante	Termoplásticos, termoendurecíveis	Ceras, parafinas
Mistura	Misturas viscosas ($\eta=100-1000$ Pa.s)	Misturas fluidas ($\eta=1-4$ Pa.s)
Temperatura de processamento	120 - 200°C	60 - 90°C
Pressão de injecção	>20 MPa	0,2 - 5 MPa
Custo do molde	Elevado	Baixo
Duração do ciclo de injecção	60 - 90 s	10 - 30 s
Espessuras do componente	2 - 30 mm	0,3 - 7 mm
Rendibilidade do processo	Para grandes séries	Para pequenas e grandes séries

Normalmente, quando se operam séries grandes, utilizam-se moldes com cavidades múltiplas, recorrendo por vezes à introdução de postigos de modo a permitir flexibilizar um pouco mais a produção sem comprometer seriamente os custos de produção [10].

2.6 - Extracção do ligante

Nesta etapa ocorre a extracção do ligante da mistura utilizada nas peças injectadas; esta etapa é muito delicada devido à perda de resistência sofrida pela peça moldada. Assim, é necessário manusear a peça com muito cuidado de modo a garantir a sua integridade [10, 18].

O sucesso desta etapa reside na extracção do ligante no intervalo de tempo o mais curto possível sem alterar a forma do componente moldado nem criar defeitos superficiais ou internos, tais como o aparecimento de empolamentos e fracturas resultantes da extracção muito rápida e heterogénea do ligante. Para tal deve utilizar-se um ligante constituído por vários componentes de modo a que a sua extracção seja progressiva e, assim, assegurando deste modo que a forma dos produtos seja mantida até à etapa de sinterização [4, 10].

As principais técnicas utilizadas na extracção do ligante das peças de metal duro são a extracção por solventes orgânicos ou aquosa, extracção térmica e extracção catalítica. Poder-se-á ainda combinar estas técnicas de modo a aumentar a eficácia da extracção do ligante. A utilização de cada técnica depende do tipo de ligante a extrair [19].

A Fig. 9 representa esquematicamente a evolução do processo de extracção do ligante. Como se pode verificar, o ligante vai sendo eliminado, subsistindo uma parte residual no final da operação.

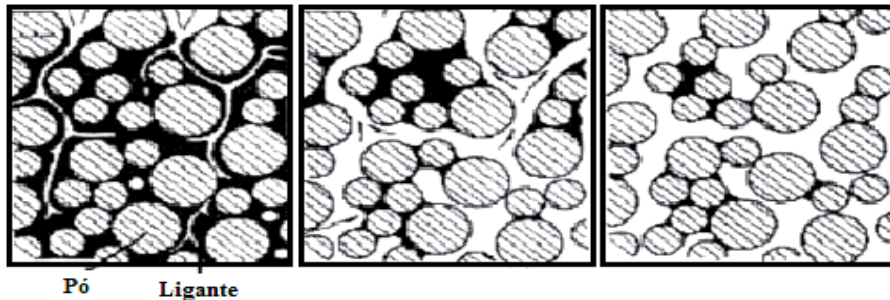


Fig. 9 - Representação esquemática da evolução da remoção do ligante [19].

De uma maneira geral, o ligante residual nas peças pode ser queimado através de aquecimento controlado durante a sinterização - pré-sinterização [19].

Na extracção por solvente, os solventes orgânicos utilizados são, por exemplo: acetona, etanol, heptano e hexano [19]. A extracção aquosa é considerada um processo seguro, amigo do ambiente e económico [29]. O processo consiste em colocar os componentes em grelhas de sinterização ou perfuradas e, posteriormente, em câmaras de extracção de ligante fechadas. De seguida, procede-se ao enchimento da câmara com a solução (solvente orgânico ou água) e, tendo em atenção o tipo de liga que está a ser processada, procede-se à potencial adição de um inibidor de corrosão [29].

A extracção do ligante ocorre por lixiviação de alguns componentes do ligante desde a superfície até ao centro da peça, minimizando assim os riscos de ocorrência de empenos e deformações. Desta forma, apenas uma parte da mistura do ligante deve ser solúvel na solução utilizada, sendo os restantes componentes removidos posteriormente na extracção térmica. Assim, desta primeira etapa de extracção do ligante, resulta uma peça bastante porosa o que se revela de particular importância para a extracção térmica subsequente.

A Fig. 10 representa de forma esquemática a evolução da operação de extracção de um ligante solúvel em água. No final desta operação, a água é descarregada não sendo rentável a sua reutilização. Por fim, os componentes são secos em vácuo ou em ar a uma temperatura na gama 80-100°C [29].

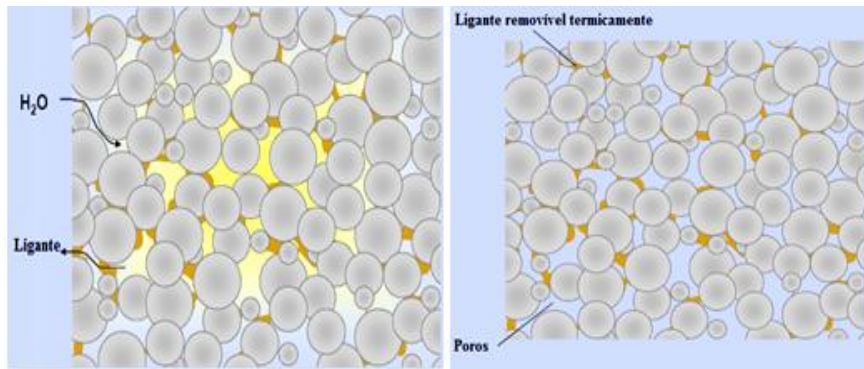


Fig. 10 - Esquema representativo da evolução da extracção de um ligante solúvel em água [29].

Para esta técnica de extracção do ligante por solvente ou aquosa, a velocidade de remoção do ligante é directamente proporcional à temperatura a que se processa a extracção. Por sua vez, a espessura da peça influencia igualmente a taxa de extracção do ligante; quanto maior for a espessura da peça, mais lenta será a extracção do ligante - ver Fig. 11 [21].

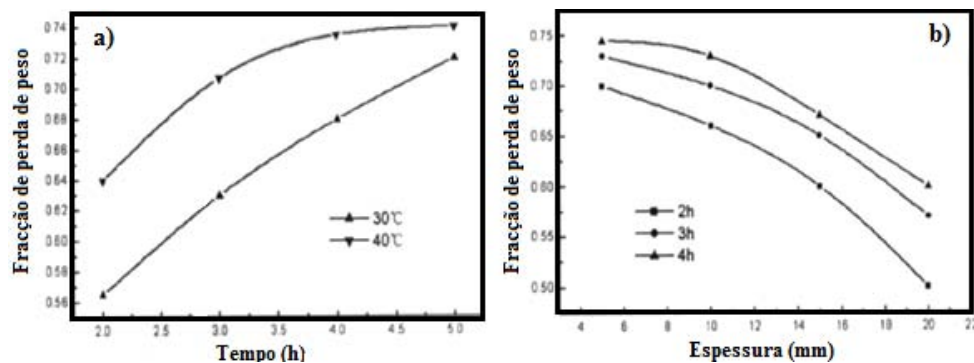


Fig. 11 - a) Efeitos do tempo de remoção de ligante a diferentes temperaturas (peças rectangulares com dimensões 6x6x42 mm); b) Efeitos da espessura da peça na remoção de ligante a 40°C (peça em forma de disco com diâmetro de 30mm) [21].

Por sua vez, a extracção térmica consiste em submeter as peças a um ciclo de aquecimento que originará a ruptura das cadeias poliméricas dos componentes do ligante. Como consequência, assiste-se à libertação de gases no interior das peças, que poderão atingir valores de pressão elevados e, conseqüentemente, originar defeitos e distorções nas peças. Assim sendo, o ciclo térmico aplicado deverá estar de acordo com a degradação térmica do ligante.

No processo de extracção térmica é necessário ter em consideração uma série de factores que vão influenciar o sucesso da eliminação do ligante, nomeadamente: tipo de atmosfera utilizado, perfil de temperaturas e velocidades de aquecimento, características do pó e do ligante, bem como as suas proporções na mistura, geometria e espessura da peça e tipo de porosidade. Este processo é considerado muito complexo uma vez que muitas destas variáveis são interdependentes [13].

Uma dessas variáveis é a velocidade de aquecimento. A utilização de uma velocidade de aquecimento excessiva leva ao aparecimento de defeitos durante esta etapa de extracção do ligante. Desta forma, há necessidade de estabelecer ciclos de extracção de ligante otimizados com base em ensaios termogravimétricos ou de análise térmica diferencial [20].

Na produção de metal duro (WC-Co), o tipo de atmosfera utilizada na extracção térmica é um factor muito importante. A extracção térmica pode ser realizada em vácuo, em atmosferas de Ar, H₂, N₂, ou ainda em atmosferas mistas de N₂-H₂ de modo a evitar a oxidação dos pós metálicos [4, 21].

Por exemplo, quando se utilizam atmosferas de N₂, verifica-se que o ligante não é totalmente removido, ficando uma quantidade retida na peça despolimerizada. Estes resíduos de carbono originam um aumento do teor de carbono do componente [21, 22].

A extracção catalítica é um processo completamente diferente dos processos convencionais (extracção por solvente ou aquosa e térmica), utilizado para remover o principal componente do ligante - o poliacetal [30].

Na extracção catalítica, o componente em verde é despolimerizado num forno a uma temperatura entre os 110 e os 140°C, numa atmosfera de azoto contendo uma certa quantidade de vapores de ácido nítrico. A utilização de uma atmosfera ácida permite acelerar a decomposição do poliacetal, daí resultando tempos de processamento mais curtos. A utilização na extracção catalítica de temperaturas não muito elevadas impede que se observe perda de resistência dos materiais [30].

Como o ácido nítrico não consegue penetrar nas partes do componente que contêm o ligante, observa-se a sua reacção única e simplesmente à superfície do material. Uma vez que a permuta gasosa se confina às zonas porosas em que o ligante já foi removido, a operação de extracção do ligante por este método ocorre de fora para dentro, impedindo o desenvolvimento de pressões elevadas no interior das peças [30].

Em peças com espessuras até cerca de 20 mm, a frente de despolimerização move-se a uma velocidade de 1 ou 2 mm/h. Em comparação com as outras tecnologias convencionais, esta é cerca de dez vezes mais rápida [30].

2.7 - Sinterização

A sinterização é um processo fundamental na pulverometalurgia uma vez que constitui a última etapa do ciclo de consolidação dos pós. Este processo consiste no aquecimento dos pós compactados em condições controladas de tempo, temperatura e atmosfera. Como resultado, as partículas que compõem o produto ligam-se entre si, diminuindo a superfície específica livre, com a consequente contracção (Fig. 12). O

material adquire assim as características desejadas em termos de densidade, dureza, e resistência mecânica [1].

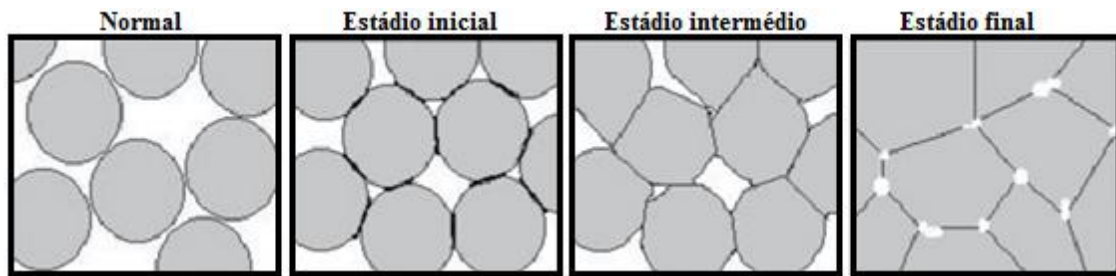


Fig. 12 - Representação esquemática da evolução da sinterização, em fase líquida [19].

O processo de sinterização é um processo relativamente simples desde que estejam disponíveis equipamentos adequados, tais como: fornos, instrumentos de medição e de controlo da temperatura e da composição da atmosfera. Contudo, existe uma série de variáveis que vão influenciar os resultados finais, tornando desta forma a sinterização um processo delicado que exige um conhecimento e controlo de todas as suas variáveis. As variáveis que podem influenciar os resultados finais são: natureza do pó, natureza das misturas dos pós, características das peças em verde (porosidade, densidade e resistência em verde, entre outros) [1].

A sinterização do metal duro pode ocorrer em vácuo, em atmosfera de H_2 , ou ainda em misturas de N_2 e H_2 , a temperaturas compreendidas entre os $1380^\circ C$ e $1600^\circ C$, em função da percentagem de ligante [20]. Geralmente, a sinterização do metal duro assenta em mecanismos que levam ao aparecimento de fase líquida. A temperatura de fusão do cobalto é de $1495^\circ C$; no entanto a reacção eutéctica, que ocorre à temperatura de $1245^\circ C$ (Fig. 13), induz a formação de uma fracção volúmica de 30% de fase líquida [5, 20, 31]. Esta fase líquida vai difundir-se entre os grãos de carboneto de tungsténio, originando uma contracção linear entre 25 a 30%, promovendo a densificação [5, 31].

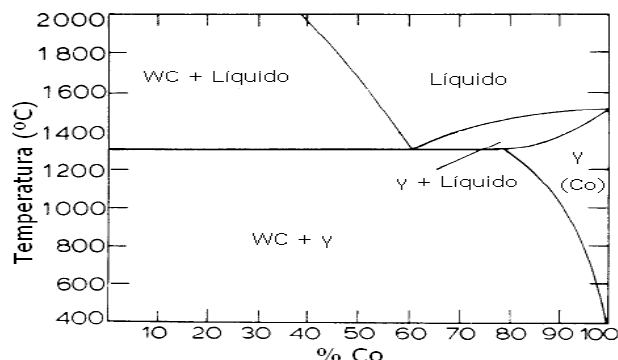


Fig. 13- Representação parcial do diagrama de fases do sistema pseudo-binário WC-Co [5].

Segundo Upadhyaya [32], regista-se já, a temperaturas inferiores à daquele patamar eutéctico, um grau de densificação do metal duro superior a 50%.

Em termos de evolução microestrutural durante a sinterização no estado sólido, observa-se que o cobalto inicia a sua difusão sobre a superfície dos carbonetos de tungstênio a temperaturas ainda inferiores a 1000°C ao mesmo tempo que se verifica um rearranjo desses mesmos carbonetos. Em simultâneo, ocorre a eliminação dos poros uma vez que o sistema tenta minimizar a energia superficial global, sendo esta a principal força motriz para a densificação, tanto na sinterização no estado sólido como em fase líquida. Com o aumento da temperatura, uma parte das partículas de carboneto de tungstênio começa a dissolver-se, promovendo então a ligação do cobalto a essas partículas. A 1200°C ocorre o crescimento do tamanho de grão das partículas mais grosseiras de WC, obtendo-se então uma estrutura facetada desses carbonetos mais grosseiros [32].

A Fig. 14 apresenta umas fotomicrografias relativas a uma amostra de WC-20%Co sinterizada em atmosfera de hidrogénio. É possível identificar a presença de uma fase líquida rica em cobalto (fase clara) que vai molhar os grãos de carboneto de tungstênio, promovendo a união entre partículas por acção capilar e a densificação parcial do componente [5].

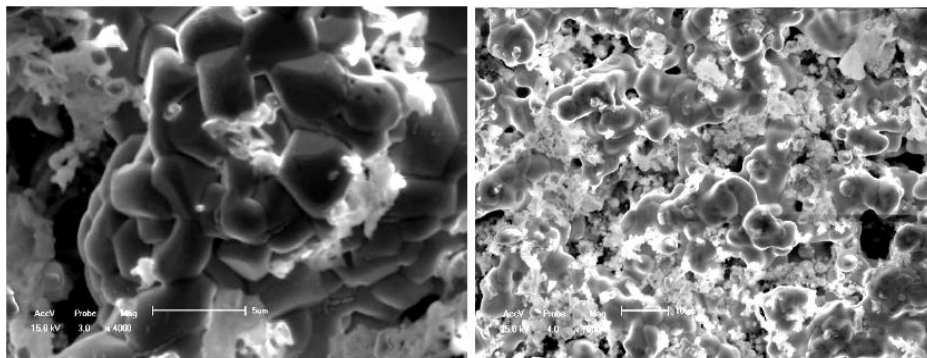


Fig. 14 - Fotomicrografias de amostras de WC-20Co sinterizada em atmosfera de hidrogénio [5].

Segundo PELLETIER [28], a sinterização em fase líquida do metal duro desenvolve-se em três fases: uma fase inicial em que se regista um rearranjo das partículas, uma fase posterior de dissolução e reprecipitação e, finalmente, uma fase em que impera o crescimento de grão.

Na fase inicial da sinterização em fase líquida observa-se uma rápida densificação devido à força capilar exercida pela fase líquida (rica em cobalto) sobre as partículas sólidas, ocorrendo uma eliminação dos poros. A densificação máxima alcançada pelo rearranjo estrutural é influenciada por alguns factores, tais como: quantidade de ligante, granulometria e molhabilidade das partículas, solubilidade da fase sólida no líquido, etc. [32].

Durante a segunda fase de sinterização em fase líquida termina o rearranjo das partículas, tornando-se dominante o processo de dissolução e reprecipitação dessas

partículas. Nesta fase, a densificação está associada à alteração da geometria dos grãos, devido ao alisamento das zonas de contacto e à dissolução de grãos de menor dimensão com posterior reprecipitação sobre grãos maiores. No caso da dissolução de pequenos grãos com a sua reprecipitação em grãos maiores, verifica-se que os grãos crescem e são submetidos a uma acomodação de forma em detrimento dos grãos vizinhos. Nesta segunda fase da sinterização, o crescimento e acomodação dos grãos, bem como a sua densificação, ocorrem em simultâneo [32].

Na fase final da sinterização em fase líquida assiste-se a um prolongamento do processo de dissolução-reprecipitação que teve início durante a segunda fase. Assim, nesta fase, o crescimento de grão é dominante. Para a maioria das classes de metal duro, a densificação já está consumada nesta fase. Durante a fase final ocorrem mudanças microestruturais que vão influenciar a resistência ao desgaste, a resistência à ruptura transversa, a tenacidade à fractura, a ductilidade e as propriedades magnéticas [32].

A sinterização em fase líquida permite obter elevadas taxas de densificação, com pequena porosidade residual, podendo levar à obtenção de microestruturas com excelentes propriedades mecânicas [32].

2.7.1 - SinterHIP

O processo SinterHIP (HIP - pressão isostática a quente) surgiu como alternativa ao processo convencional de sinterização em vácuo para graus com baixo teor de cobalto (< 13%). Este processo de consolidação de pós metálicos ocorre em ciclo combinado, i.e., numa primeira fase ocorre a sinterização em vácuo e só durante a fase final do processo de sinterização, quando a mistura apresenta plasticidade adequada, é que se aplica uma pressão suplementar. Este processo requer baixas pressões (6-10 MPa) que são suficientes para se atingir taxas de densificação da ordem dos 100% [33].

Este sistema pode combinar três passos no mesmo forno, nomeadamente [33]:

- ✓ Primeiro passo: remoção em vácuo do ligante remanescente do compacto;
- ✓ Segundo passo: sinterização do compacto em vácuo;
- ✓ Terceiro passo: HIP sobre a peça, utilizando um gás inerte a uma pressão de 6-10 MPa.

A Fig. 15 ilustra um exemplo de um ciclo sinter-HIP utilizado para peças de metal duro [33].

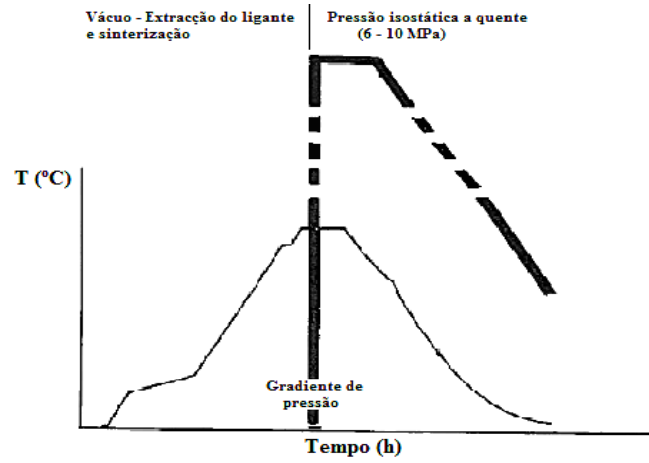


Fig. 15 - Exemplo de um ciclo de sinter-HIP para metal duro [33].

3 - Materiais e procedimento experimental

3.1 - Matérias-primas

Para a realização deste trabalho foram utilizados três tipos de misturas; a Fig. 16 apresenta o fluxograma relativo à evolução sofrida por cada mistura ensaiada a que foi atribuída uma codificação própria (Tabela 4).

Tabela 4 - Codificação atribuída a cada mistura.

Referência da mistura	Codificação mistura
PolyMIM WC0,8Co6 Z 360	PolyMIM
OptiMIM WC0,8Co8 C1004	OptiMIM B50
OptiMIM WC0,8Co8 C11B51	OptiMIM B51
OptiMIM WC0,8Co8 C11B52	OptiMIM B52
OptiMIM WC0,8Co8 C11B53	OptiMIM B53
OptiMIM WC0,8Co8 C11S11	OptiMIM S11

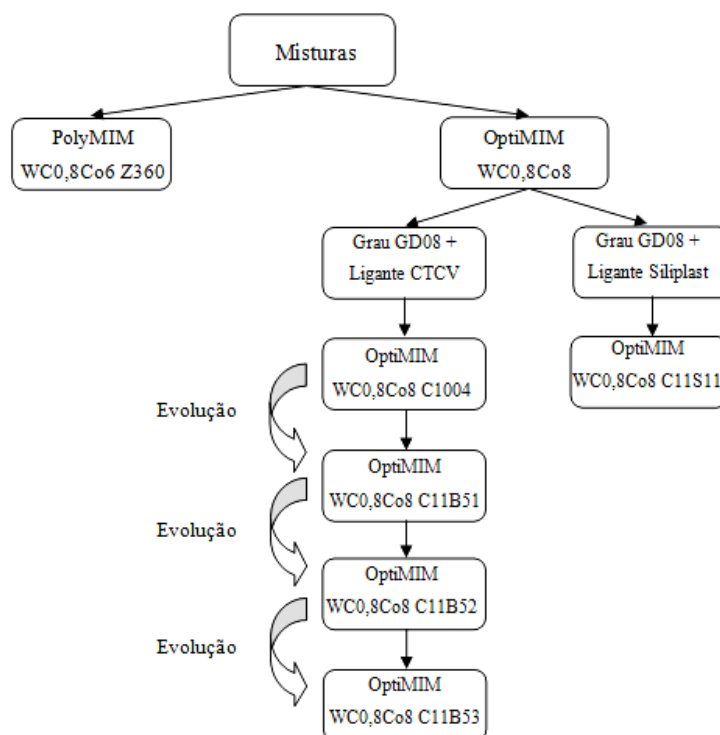


Fig. 16 - Fluxograma relativo à evolução sofrida por cada mistura ensaiada.

Mistura PolyMIM WC0,8Co6

Esta mistura é um produto comercial, adquirido na empresa Polymer-Chemie, composto por pó de metal duro e um ligante parcialmente solúvel em água. O pó de metal duro compreende carboneto de tungstênio (94%, em peso), com um tamanho de grão 0,8 μm , uma quantidade reduzida de outros carbonetos (<0,7%, em peso), adicionados para inibir o crescimento de grão, e cobalto (6%, em peso).

Em relação ao ligante utilizado nesta mistura, é essencialmente composto por um polímero solúvel em água. Desta forma, a extracção do ligante processa-se, numa primeira

fase, em água e, posteriormente, promove-se a extracção térmica do ligante remanescente.

As peças produzidas com esta mistura apresentam uma microestrutura bastante homogénea e isenta de defeitos à sua superfície, não se vislumbrando que tenha ocorrido crescimento acentuado do tamanho de grão (microestrutura obtida pelo fornecedor da mistura - Fig 17).

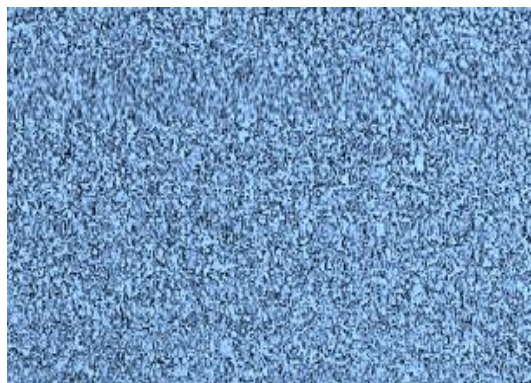


Fig. 17- Microestrutura representativa das peças produzidas com a mistura PolyMIM.

Na Tabela 5 estão compiladas algumas das propriedades físicas e mecânicas dos componentes produzidos com a mistura PolyMIM.

Tabela 5 - Propriedades de componentes obtidos a partir da mistura PolyMIM.

Propriedades	Peso específico (g/cm ³)	Resistência à ruptura transversa (MPa)	Resistência à compressão (MPa)	Dureza (HV30)
	≥ 14,90	≥ 2400	≥ 3500	≥ 1770

Misturas OptiMIM WC0,8Co8

As misturas com esta referência foram desenvolvidas pelo CTCV e dividem-se em dois tipos:

- mistura OptiMIM B50, é composto por pó de metal duro produzido na DURIT e um ligante desenvolvido no CTCV;
- mistura OptiMIM B51, produzida com os mesmos componentes da mistura OptiMIM B50, para uma fracção de sólidos distinta.

A partir desta última mistura foram ainda produzidas duas novas misturas, em que só foram alteradas as condições utilizadas na etapa de mistura, tendo-lhes sido atribuídas as referências OptiMIM B52 e OptiMIM B53 (ver Fig. 16).

Finalmente, foi estudada outro tipo de mistura, constituído por pó de metal duro produzido na DURIT e um ligante comercial (Siliplast), a que foi atribuída a referência OptiMIM S11.

Pó de metal duro

O pó de metal duro utilizado na formulação das misturas com a referência OptiMIM WC0,8Co8 é do grau GD08 (WC-8%Co) da DURIT. A produção deste pó começa com a mistura das matérias-primas, nomeadamente, o carboneto de tungsténio e o cobalto, efectuada em moinhos apropriados. Posteriormente, os pós são secos em destiladores, em vácuo. É um grau constituído por carboneto de tungsténio (92%, em peso), com tamanho de grão 0,8 µm, e cobalto (8%, em peso).

O recurso a este grau deve-se ao facto de ser um grau com características muito idênticas às do grau de metal duro da mistura comercial (PolyMIM).

Ligante CTCV

Este ligante foi desenvolvido no CTCV e, devido ao sigilo industrial imposto por esta entidade, não foi possível obter informações relativas aos teores de cada um dos seus componentes. Pelo que nos foi possível auscultar, esse ligante apresenta na sua formulação: um componente principal solúvel em água, o polietilenoglicol (PEG); polietileno de baixa densidade (LDPE) ou polietileno metaloceno (MPE), como polímeros secundários; uma cera de polietileno (PEW), como lubrificante; e ainda ácido esteárico (SA), como surfactante.

Ligante comercial - Siliplast

O ligante Siliplast é desenvolvido pela empresa Zschimmer & Schwarz, sendo a sua formulação baseada em poliálcoois modificados. O poliálcool é obtido por modificação de açúcares, i.e., mono e oligossacarídeos, apresentando cadeias moleculares curtas solúveis em água. A formulação do ligante inclui igualmente polímeros termoplásticos, tais como poliolefinas e copolímeros de etileno-acetato de venila (EVA), lubrificantes, e agentes molhantes que actuam directamente nos pontos de contacto entre a superfície das partículas do pó e o ligante [34, 35].

A composição do ligante é a seguinte: 65% (em peso) de polímero solúvel em água e 35% (em peso) de polímeros insolúveis em água; assim, torna-se viável a extracção parcial do ligante por imersão em água. A Tabela 6 apresenta algumas das características do ligante Siliplast [35].

Tabela 6 - Características do ligante Siliplast [35].

Apresentação	Peletes de cor castanha-amarelada
Solubilidade	65% solúvel em água
Peso específico (20°C)	≈ 1,2 g/cm ³
Ponto de fusão	≈ 115°C
Viscosidade (160°C)	2200 mPa.s

3.2 - Preparação, mistura e granulação

Antes de se iniciar a etapa de mistura e posterior granulação, foi realizada uma etapa de preparação das misturas. Esta etapa de preparação consistiu na análise da fracção de sólidos óptima para as misturas OptiMIM B50-53 e OptiMIM S11.

No caso da mistura PolyMIM, não foram executadas as etapas de preparação, mistura e granulação uma vez que já era fornecida de forma a poder ser utilizada directamente na máquina de injecção.

A optimização da fracção de sólidos baseou-se em ensaios de reometria realizados com um reómetro Brabender Plastograph EC, constituído por uma câmara de mistura com capacidade de 55 cm³ e dois rotores, em forma de "W", que rodam, em sentidos opostos, a velocidades diferentes (3:2). O princípio de funcionamento baseia-se na medição da resistência imposta pela mistura durante o processo de mistura, sendo essa medição realizada, de modo contínuo, através de um dinamómetro acoplado ao eixo do rotor. Este dinamómetro permite registar a taxa de corte, em função do tempo, para uma temperatura e carga previamente definidas. A fracção crítica de sólidos é determinada para adições sucessivas de pó à mistura de base - ver Fig. 18. Para valores iguais ou superiores a esta fracção crítica, a homogeneidade da mistura virá comprometida, e a quantidade de ligante insuficiente para promover o fluxo da mistura, com a consequente redução da sua moldabilidade [2].



Fig. 18 - Taxa de corte, em função do tempo de mistura, para diferentes fracções de sólidos [2].

Por sua vez, a operação de mistura foi realizada num equipamento Coperion do tipo LUK 8,0 K2. Este equipamento é constituído por uma câmara com capacidade de 12 dm³ e dois rotores, em forma de "Z", que giram, a velocidades diferentes, em sentidos opostos. O aquecimento e o arrefecimento da mistura são promovidos através de um óleo térmico que circula numa camisa que envolve toda a câmara. A temperatura da mistura é medida, através de um termopar, directamente no interior da câmara.

O processo de mistura inicia-se com o aquecimento da câmara até à temperatura a que se vai realizar a mistura. De seguida, é adicionado o ligante e aguarda-se que ocorra a sua fusão. Uma vez estabilizada a temperatura, procede-se à adição do pó. Esta adição é

feita em quatro partes iguais de modo a evitar a descida brusca da temperatura e, conseqüentemente, a cristalização do ligante. No final, a mistura é arrefecida no interior da câmara, para uma rotação lenta das lâminas, até se obter uma granulação fina dessa mistura.

A etapa de granulação foi realizada num equipamento Bellaform do tipo BSW 135, constituído por rolos horizontais que apresentam uma superfície com ranhuras helicoidais e que giram em sentidos opostos. As diferentes velocidades de rotação vão originar, juntamente com as ranhuras, zonas de corte intenso entre os rolos.

É importante referir que, devido ao sigilo industrial por parte do CTCV, não foram divulgadas as condições de processamento relativas às etapas de preparação, de mistura e de granulação das misturas ensaiadas.

3.3 - Caracterização das misturas

3.3.1 - Reometria capilar

O dispositivo utilizado para estudar as propriedades reológicas das misturas foi um reómetro capilar Thermo-Haake Rheoflizer HT. Este dispositivo tem um controlador de temperatura que garante uma estabilidade de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ para as medidas registadas por dois termopares (Fig. 19). Os capilares são fabricados em metal duro, de modo a minimizar o seu desgaste.

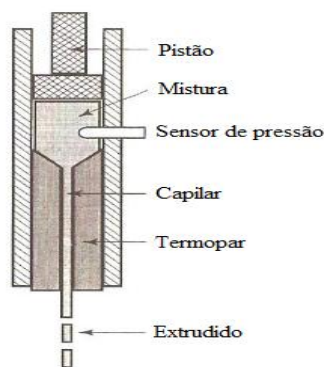


Fig. 19 - Representação da secção recta de reómetro capilar [2].

As condições experimentais utilizadas nos ensaios de reometria de cada mistura estão compiladas na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições experimentais dos ensaios de reometria.

Mistura	Temperatura (°C)	Diâmetro da fieira (mm)	Caudal (mm ³ /s)	Pressão (bar)
PolyMIM	180	2	628	--
OptiMIM B51-53	160	2	628	--
OptiMIM S11	160	2	628	260

Deste ensaio foram produzidos extrudidos para cada mistura cujos diâmetros e peso/unidade de comprimento são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Diâmetro e peso/unidade de comprimento dos extrudidos obtidos.

Mistura	Diâmetro (mm)	Peso/unidade de comprimento (g/mm)
PolyMIM	1,91	0,021
OptiMIM B51-53	1,96	0,023
OptiMIM S11	1,94	0,021

3.3.2 - Análise microestrutural

A análise microestrutural das misturas foi realizada por difracção raios-X e microscopia electrónica de varrimento equipada com um sistema de microanálise por espectroscopia por dispersão de energia (*Scanning Electronic Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy - SEM/EDS*). Estas análises tiveram por objectivo detectar a ocorrência de potencial contaminação das misturas utilizadas ao longo do presente estudo.

As análises por difracção de raios-X foram efectuadas num aparelho Rigaku Geigerflex da Universidade de Aveiro, equipado com um goniómetro de alta resolução (instalado na vertical) do tipo PMG-VM, uma ampola de cobre, monocromador de grafite e filtro de níquel. Estas análises incidiram sobre amostras das peças em verde produzidas a partir dos três tipos de mistura anteriormente referidos. De realçar que, para cada uma dessas misturas, foram recolhidas amostras após cada uma das etapas de extracção aquosa de ligante, extracção térmica e sinterização. Foi efectuado um varrimento contínuo das amostras no intervalo de difracção de 2θ entre 10° e 80° , a uma velocidade de $3^\circ/\text{min}$.

A avaliação microestrutural por SEM/EDS incidiu apenas sobre dois tipos de misturas (PolyMIM e OptiMIM) e o pó de metal duro utilizado na formulação das misturas OptiMIM B50-53 e S11. Para tal, recorreu-se ao microscópio electrónico de varrimento JEOL, modelo JSM-6301F, do CEMUP.

Este equipamento foi também utilizado para avaliar a evolução da perda de ligante das misturas em função do tempo. Esta avaliação foi apenas realizada em barras das misturas PolyMIM e OptiMIM B50. Para esse efeito foram retiradas amostras das barras, com um máximo de 5 mm de altura, para observar a sua superfície de fractura. Face à sua natureza, as amostras tiveram de ser previamente revestidas com um filme de ouro

3.3.3 - Análise Termogravimétrica

O estudo da decomposição térmica do ligante utilizado na formulação de cada mistura é muito importante para definir as condições óptimas de processamento. Para tal,

foi realizada uma análise termogravimétrica (TG) que permitiu determinar as temperaturas a que os polímeros iniciam a sua degradação e, subsequentemente delinear os ciclos de extracção térmica com elevado rigor.

Embora os resultados de maior interesse fossem os relativos às amostras após extracção aquosa de ligante uma vez que, basicamente, só continham o ligante a ser removido na etapa de extracção térmica, esta análise foi também efectuada sobre amostras das peças em verde de cada uma das misturas. Os ensaios foram realizados num equipamento TG-DTA/DSC, sob vácuo, e para uma taxa de aquecimento de 5°C/min até à temperatura máxima de 750°C.

3.4 - Moldação por injecção

Máquina

A moldação por injecção foi executada numa injectora Arburg Allrounder 270S 500-150 (Fig. 3). Esta injectora, que se encontra nas instalações do CTCV, tem uma força de injecção de 50 toneladas e um volume máximo de injecção de 78 cm³.

De realçar que estas máquinas são especificamente projectadas para a tecnologia PIM uma vez que as partes em contacto com a mistura no estado pastoso, nomeadamente a superfície interna do cilindro aquecido, o fuso e o bocal, são em materiais especiais. O projecto do fuso é específico para a moldação de pós, permitindo uma baixa taxa de compressão.

Molde

A cavidade moldante foi produzida em aço AISI H13 (DIN 1.2344), sendo este um material que apresenta elevadas resistências à fractura e ao desgaste, e facilidade de maquinação médias.

Geralmente, a cavidade moldante utilizada na tecnologia PIM apresenta um grau de acabamento fino de diamante que se afigura fundamental para evitar a aderência das matérias-primas às superfícies moldantes.

A Fig. 20 apresenta o molde utilizado para a moldação por injecção das barras.

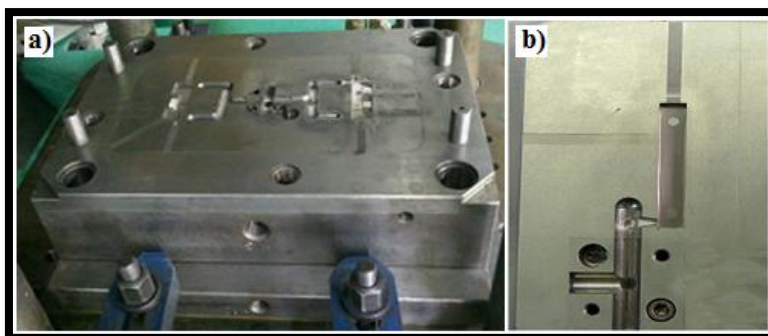
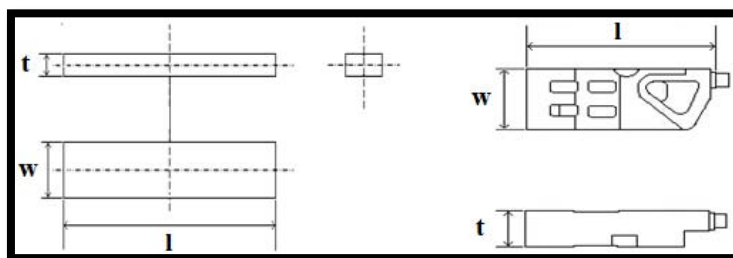


Fig. 20 - Molde utilizado para a moldação por injecção da barra, a), e cavidade moldante da barra, b).

Geometria e dimensões da cavidade moldante

A geometria e as dimensões das cavidades moldantes utilizadas para a injecção da barra e do pivot são apresentadas na Fig. 21.



Dimensão	Dimensões (mm)		Tolerâncias (mm)
	Barra	Pivot	
l	60	47	± 0,2
w	10	15	± 0,2
t	4	9	± 0,2

Fig. 21 - Geometria e dimensões das cavidades moldantes utilizadas para a injecção da barra e do pivot.

Processo

No processo de moldação por injecção, o ciclo inicia-se com o fecho da moldação e o aquecimento da mistura no interior de um cilindro a temperaturas suficientemente elevadas até ficar com um aspecto viscoso. A fim de garantir o sucesso da injecção de peças, a mistura deverá ter uma viscosidade suficientemente baixa que garanta o preenchimento de toda a cavidade moldante de uma forma isenta de defeitos.

No interior do cilindro existe um fuso que é utilizado para homogeneizar, pressurizar e comprimir a mistura na cavidade moldante. Após o enchimento do molde, ocorre o arrefecimento da mistura por dissipação de calor através desse molde que apresenta um sistema de refrigeração. Por fim, abre-se o molde e a peça é retirada e separada dos gitos de alimentação.

As condições utilizadas para a injecção da barra e do pivot, para cada tipo de mistura, são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Condições utilizadas para a moldação por injecção.

	Barra		Pivot
	PolyMIM	OptiMIM B50	PolyMIM
Temperatura (°C)			
Zona 1*	180	155	180
Zona 2*	185	160	185
Zona 3*	190	165	190
Zona 4*	195	168	195
Bico de injecção	200	170	200
Molde	65	65	75
Injecção			
Velocidade média de injecção (cm ³ /s)	17,5	23	20,5
Tempo de injecção (s)	1,02	1	1,15
Compactação			
Pressão (bar)	700	600	800
Tempo (s)	3	5	3
Arrefecimento			
Tempo de arrefecimento (s)	20	40	20

*Ver Fig. 8.

Após o processo de moldação por injecção, todas as peças foram examinadas visualmente, com a finalidade de controlar a potencial ocorrência de algum tipo de não conformidade. Por fim, efectuou-se uma pesagem e uma medição de todas as peças. Para as pesagens foi utilizada uma balança analítica com uma precisão de 0,0001 g e, para as medições, um paquímetro com uma resolução de 0,01 mm.

3.5 - Extracção do ligante e Sinterização

O processo de extracção do ligante das peças processou-se em duas fases. Numa primeira fase promoveu-se a extracção da fracção de ligante solúvel em água (extracção aquosa) e, numa segunda fase, a do ligante remanescente através de processos de degradação e evaporação assentes em ciclos térmicos controlados, em vácuo (extracção térmica).

As condições utilizadas na extracção aquosa do ligante estão compiladas na Tabela 10.

Tabela 10 - Condições da extracção aquosa do ligante.

Solvente	98% (em vol.) H ₂ O + 2% (em vol.) inibidor de corrosão
Volume	5 dm ³
Temperatura	Temperatura ambiente, 40 e 60°C
Secagem	Temperatura de 80°C, em vácuo

A avaliação da perda de peso em função do tempo, para diferentes temperaturas, foi realizada em extrudidos (resultantes dos ensaios de reometria), em meias-barras (Barra A), barras (Barra B) e pivots. Para tal, as peças foram sujeitas a tempos de imersão diferentes, durante um tempo total de 3h no caso dos extrudidos, e um tempo total

máximo de 48h no caso das barras do tipo A e B e pivots (Tabela 11). É importante referir que, face à escassez de pivots, só foram analisados quatro tempos de imersão.

Tabela 11 - Tempos de imersão das peças nos ensaios de extracção aquosa do ligante.

Amostra	Tempos de imersão (hh:mm)			
	Extrudido	Barra A	Barra B	Pivot
1	00:15	01:00	06:00	06:00
2	00:30	03:00	16:00	16:00
3	00:45	05:00	26:00	26:00
4	01:00	07:00	48:00	48:00
5	01:40	17:00	--	--
6	02:20	24:00	--	--
7	03:00	48:00	--	--

No final de cada tempo de imersão as peças foram devidamente pesadas para determinar a perda de peso que sofreram.

Em relação à extracção térmica e sinterização, foram testados vários ciclos, tanto em processos contínuos como em processos descontínuos (Fig. 22).

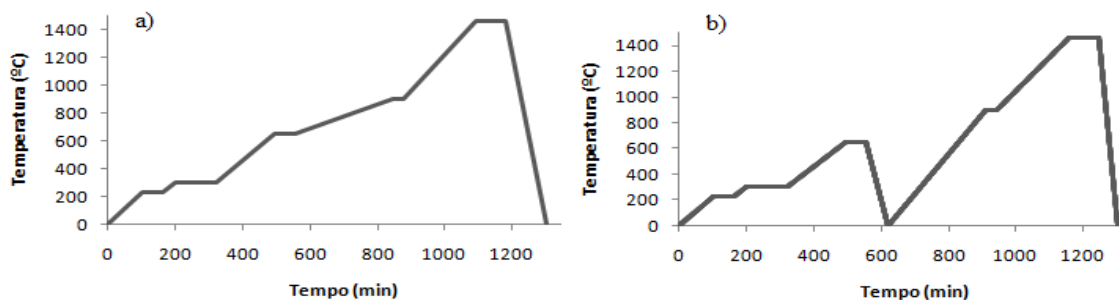


Fig. 22 - Exemplos de ciclos térmicos ensaiados para a extracção térmica e sinterização realizada em processo contínuo (a), e descontínuo (b).

A extracção térmica e a sinterização, em processo contínuo, foram realizadas em forno de vácuo. Os ciclos térmicos testados foram o recomendado pelo fabricante da mistura PolyMIM e o delineado pelo CTCV para as misturas OptiMIM (Tabela 12).

Tabela 12 - Ciclos térmicos utilizados na extracção térmica e sinterização em processo contínuo.

Ref ^a .	CT PolyMIM			CT OptiMIM		
	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Duração (min)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Duração (min)
Patamar 1	2	450	60	2	225	60
Patamar 2		600	120		300	120
Patamar 3		1150	40		650	60
Patamar 4	5	1250	40	3,1	900	30
Patamar 5	3	1380	60	2,6	1460	90
Patamar 6	Arrefecimento			Arrefecimento		

Nos casos em que a extracção térmica e a sinterização ocorreram em processo descontínuo, foram ensaiados três ciclos térmicos (Tabela 13):

- dois deles compreendendo, para um mesmo ciclo de extracção térmica, dois ciclos de sinterização, todos eles desenvolvidos pela DURIT;
- um outro compreendendo um ciclo de extracção térmica delineado pelo CTCV e um dos ciclos de sinterização da DURIT.

As extracções térmicas foram realizadas num forno sob vácuo; por sua vez, as sinterizações processaram-se em forno SinterHIP, igualmente sob vácuo, tendo-se procedido à insuflação de argon, à pressão de 20 bar, nos últimos 20 minutos do último estágio de sinterização.

Tabela 13 - Ciclos térmicos utilizados na extracção térmica e sinterização em processo descontínuo.

Ref ^a .	DURIT + SinterHIP I			DURIT + SinterHIP II			CTCV + Sinter HIP II		
	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Duração (min)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Duração (min)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Duração (min)
Patamar 1	2	150	45	2	150	45	2	225	60
Patamar 2		200			300			120	
Patamar 3		250			650			60	
Patamar 4		300			3,1		900	30	
Patamar 5		350			2,6		1460	90	
Patamar 6		400			Arrefecimento				
Patamar 7	4	500	10	4	500	10			
Patamar 8		750	45		750	45			
Patamar 9	3	900	30	3,1	900	30			
Patamar 10	3	1370	90	2,6	1460	90			
Patamar 11	Arrefecimento			Arrefecimento					

Em todos os casos, as peças foram colocadas numa placa de grafite revestida com pintura à base de alumina e carbono para evitar a aderência das peças. No final da extracção térmica e da sinterização, as peças foram pesadas de modo a determinar a perda de peso que sofreram em cada etapa. Foram ainda medidas as peças com a finalidade de determinar a contracção linear sofrida por cada uma durante a extracção térmica e sinterização.

3.6 - Análise metalográfica e propriedades físicas e mecânicas

As análises metalográficas foram realizadas com a finalidade de verificar se as peças apresentavam porosidade e/ou carbono livre, segundo a norma ISO 4505 [36]. Para tal, as peças foram previamente e devidamente rectificadas e polidas. Para a visualização das microestruturas, as peças foram atacadas com o reagente de Murakami. As superfícies

polidas, antes e após ataque, foram observadas em microscópio óptico tendo as imagens sido registadas recorrendo ao software IM50.

As propriedades físicas analisadas no decorrer do trabalho foram a densidade, a dureza, a tenacidade à fractura e a resistência à ruptura transversa. Além disso, foram também determinadas a percentagem de fase ferromagnética, a força coerciva e a saturação magnética de várias peças.

A percentagem de fase ferromagnética (FG) foi medida no equipamento Ferritgehaltmesser 1.054. Este equipamento é utilizado para medir o ferromagnetismo, obtendo-se directamente um valor aproximado da percentagem de fase ferromagnética presente na peça. A força coerciva foi determinada num coercímetro Koerzimat CS 1.096. Por sua vez, a saturação magnética foi medida através do equipamento Magnetic Multimeter LDJ 702.

A densidade foi determinada através do método de Arquimedes. Este método destina-se a medir o peso de cada peça e o seu peso aparente. Para tal, primeiro determina-se o peso da peça ao ar (peso seco) e, posteriormente, com as peças imersas em água (peso aparente). Estas pesagens foram realizadas com uma balança analítica. A densidade é determinada a partir da equação 3.

$$\rho = \frac{\text{Peso seco}}{\text{Peso seco} - \text{Peso aparente}} \quad (3)$$

Para determinar a dureza e a tenacidade à fractura (K_{IC}), foram realizados ensaios de indentação, utilizando um equipamento de ensaios de dureza Wolpert - Dia Testor 2 RC, com um indentador de diamante piramidal Vickers, de base quadrada, com um ângulo de abertura entre faces de 136° e $2'$. A carga utilizada nestes ensaios foi de 30 Kgf. Esta carga foi aplicada lentamente na superfície da peça durante ≈ 7 segundos, sendo posteriormente retirada; a observação das indentações foi feita em microscopia óptica. Desta forma, consegue-se determinar a dureza superficial da peça e estimar a sua tenacidade à fractura recorrendo a fórmulas sobejamente conhecidas. A Fig. 23 apresenta, esquematicamente, uma impressão obtida no ensaio de dureza Vickers bem como os comprimentos da diagonal do indentador e das fissuras.

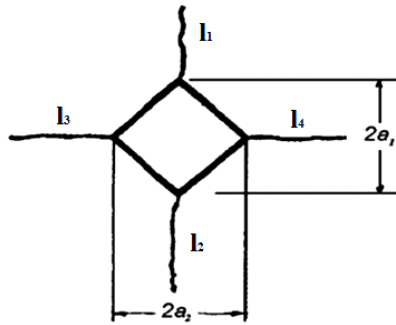


Fig. 23- Representação esquemática das medidas da indentação e das fissuras a serem utilizadas na estimativa da tenacidade à fractura do material pelo método de Palmqvist [37].

A tenacidade à fractura a partir do ensaio de dureza de Vickers foi determinada com base no modelo de Palmqvist através das equações 4, 5 e 6 [38]:

$$Wk = A\sqrt{HV} \times \sqrt{Wg} \quad (4)$$

$$Wg = \frac{P}{T} \quad (5)$$

$$T = l1 + l2 + l3 + l4 \quad (6)$$

<p>Wk - Tenacidade à fractura pelo método Palmqvist (MN.m^{-3/2}); A - Constante adimensional de valor 0,0028; HV - Dureza Vickers (Kgf.mm²); Wg - Tenacidade Palmqvist (N.mm⁻¹) P - Carga aplicada (N); T - Somatório dos comprimentos de todas as fissuras (mm); ln - Comprimento de cada fissura (mm)</p>
--

Para determinar a resistência à ruptura transversa (*TRS - Transverse Rupture Strength*) utilizou-se o equipamento Zwick\Roell 2020, da Universidade de Aveiro. A resistência à ruptura reflecte a força de flexão que é necessário aplicar a um material para que ocorra a sua fractura. Essa fractura ocorre normalmente na zona que está sujeita à tracção uma vez que a resistência à compressão do material é normalmente superior. Esta grandeza é geralmente utilizada como medida da resistência mecânica do metal duro pelo facto deste tipo de material ser muito sensível à presença de porosidade e de outros defeitos característicos destes materiais. Este ensaio foi realizado apenas nas barras da mistura PolyMIM uma vez que foram as únicas preparadas em tempo útil e que não apresentavam porosidade e/ou carbono livre. As peças ensaiadas foram previamente rectificadas e polidas e, por fim, fizeram-se chanfros nas quatro arestas.

4 - Resultados e discussão

4.1 - Caracterização do pó metal duro

4.1.1 - Análise morfológica

Esta análise foi realizada às partículas de pó de metal duro utilizado na formulação das misturas OptiMIM B50-53 e S11.

Quando as partículas apresentam dimensões na gama dos micrómetros, normalmente usadas na tecnologia de moldação por injecção de pós, torna-se particularmente difícil determinar a distribuição granulométrica das partículas face à sua grande tendência para aglomerarem. Desta forma, procedeu-se, única e exclusivamente, à análise da morfologia das partículas através de observações em SEM (Fig. 24).

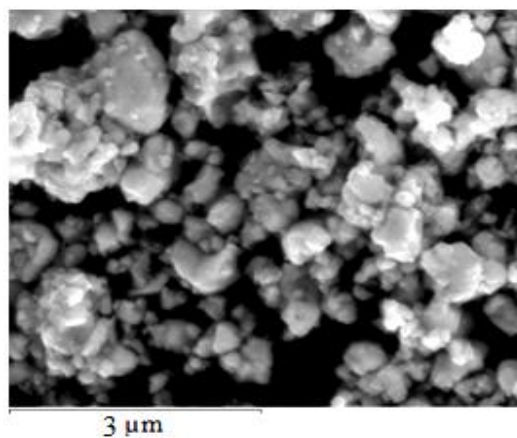


Fig. 24 - Imagens de SEM do pó de metal duro WC-8%Co utilizado nas misturas OptiMIM B50-53 e S11.

Dessas observações poder-se-á afirmar que as partículas apresentam, na sua maioria, uma forma moderadamente irregular. Muito embora as partículas com formas irregulares promovam o aumento da resistência do componente após a etapa de extracção do ligante, induzem, em contrapartida, um aumento da viscosidade da mistura e uma diminuição da taxa de compactação. Assim, procura-se utilizar partículas com forma esféricas ou quase esféricas devido à sua elevada compactabilidade, baixa viscosidade e tendência para promoverem uma densificação isotrópica na sinterização.

Foi ainda possível comprovar dessas observações a grande tendência para a aglomeração dessas partículas.

4.1.2 - Análise microestrutural

Das análises feitas em SEM/EDS foram identificados dois tipos de microconstituintes (Z1 e Z2) - ver Fig 25. De acordo com os espectros obtidos, verifica-se que existem zonas constituídas maioritariamente por cobalto (Z1 - zonas mais escuras) e outras constituídas maioritariamente por tungsténio (Z2 - zonas mais claras) - ver Fig. 26. Este facto pode estar associado ao tamanho médio de grão uma vez que normalmente existem zonas em

que muitos grãos de carboneto de tungstênio estão embebidos em cobalto. É possível ainda comprovar a não ocorrência de qualquer tipo de contaminação do pó de metal duro.

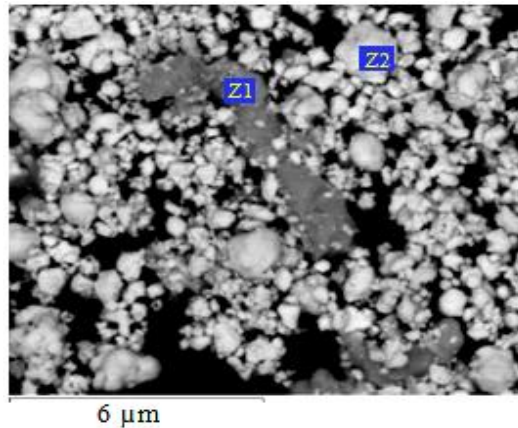


Fig. 25 - Imagem em SEM do pó de metal duro WC-8%Co.

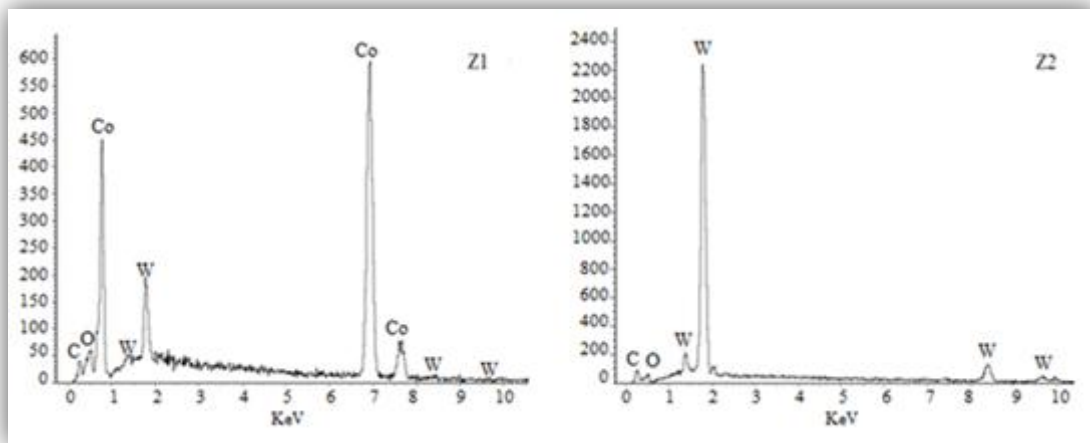


Fig. 26 - Espectros EDS relativos à mistura WC-8%Co.

4.1.3 - Propriedades e microestrutura

As propriedades do grau de metal duro GD 08 medidas em amostras prensadas bem como os valores especificados pela DURIT estão compiladas na Tabela 14. Procurava-se, desta forma, verificar se as propriedades do pó fabricado se ajustavam aos valores especificados. Como se pode verificar, os valores obtidos estão muito próximos dos especificados pela DURIT para este grau.

Tabela 14 - Propriedades do grau de metal duro GD 08.

Propriedades	Peso específico (g/cm ³)	Coercividade (Oe)	FG (%)	Dureza (HV 30)	Porosidade
A	14,75±0,10	260±20	6,00±1,00	1625±30	<<A02; <<B02; <<C02
B	14,72	299	5,5	1626	<<A02; <<B02; <<C02

A - Segundo as especificações da DURIT; B - Valores determinados no âmbito deste trabalho.

Em relação à microestrutura do grau GD08, após sinterização à temperatura de 1460°C, verifica-se a presença de alguns grãos com um tamanho superior ao de outros, pelo que somos levados a concluir que essa heterogeneidade já provém da própria mistura (Fig. 27).

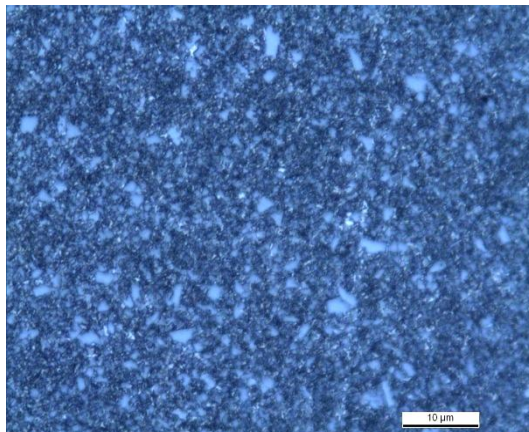


Fig. 27 - Microestrutura do grão GD08 sinterizado à temperatura de 1460°C.

4.2 - Preparação da mistura

A preparação da mistura, tal como já referido anteriormente, consistiu na determinação da fracção de sólidos óptima a utilizar nas formulações de cada mistura elaborada no CTCV.

Atendendo ao sigilo industrial imposto pelo CTCV, apenas nos foram facultados os valores das fracções de sólidos optimizadas a serem utilizadas na preparação de cada mistura (Tabela 15).

Tabela 15 - Fracção de sólidos optimizada a ser utilizada na elaboração de cada mistura.

Fracção de sólidos (% vol)	Mistura OptiMIM B50	Mistura OptiMIM B51-53	Mistura OptiMIM S11
	48	51	51

4.3 - Caracterização das misturas

4.3.1 - Propriedades reológicas

Em relação aos ensaios de reometria, o CTCV forneceu as curvas de viscosidade a 160°C, versus taxa de corte, relativas às misturas OptiMIM B51 e OptiMIM S11, que apresentam uma fracção de sólidos de 51% (em volume) (Fig. 28).

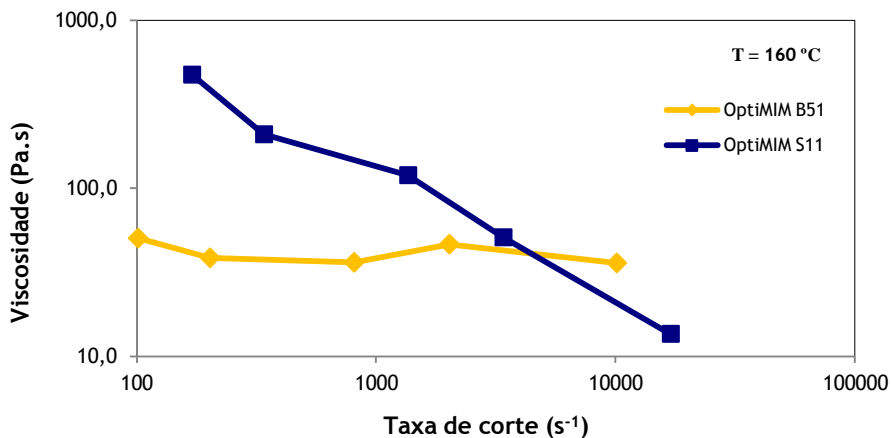


Fig. 28 - Variação da viscosidade a 160°C, versus taxa de corte, das misturas com uma fracção de sólidos de 51% (em volume).

A viscosidade de qualquer mistura dependerá, como é óbvio, da viscosidade dos seus componentes. As misturas com polímeros que apresentam elevado peso molecular, maior entrelaçamento entre as cadeias poliméricas e baixa mobilidade dessas cadeias terão uma maior viscosidade. A maior parte das misturas utilizadas na tecnologia PIM apresentam um comportamento pseudoplástico, i.e., a viscosidade diminui com o aumento da taxa de corte. Esta diminuição de viscosidade com o aumento da taxa de corte implica a orientação e ordenação das partículas (ou moléculas e ligante) no sentido do fluxo, o que facilita o processo de produção de peças com elevada complexidade. No entanto, as elevadas taxas de corte que se verificam durante a injeção causam um aumento desproporcional do contacto entre partículas, dificultando o fluxo. Durante a injeção, a taxa de corte varia tradicionalmente entre 10^2 e 10^5 s⁻¹; nesta gama, a viscosidade máxima para as misturas, à temperatura de moldação, é de 10^3 Pa.s [2].

Face ao exposto, é possível verificar que a mistura OptiMIM B51, constituída pelo ligante desenvolvido pelo CTCV, apresenta uma viscosidade inferior à da mistura OptiMIM S11, não se verificando grande flutuação do seu valor com o aumento da taxa de corte. A mistura OptiMIM S11, constituída pelo ligante comercial (Siliplast) e com a mesma fracção de sólidos, apresenta uma viscosidade elevada para uma taxa de corte baixa, verificando-se uma tendência para a sua diminuição com o aumento da taxa de corte.

Em suma, será possível admitir que o ligante desenvolvido pelo CTCV terá uma menor quantidade de polímero com elevado peso molecular, e/ou um menor entrelaçamento entre as cadeias poliméricas, e/ou uma elevada mobilidade das cadeias poliméricas, quando comparado com o ligante comercial. De referir ainda que uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de corte favorece o processo de injeção uma vez que nos canais de menor dimensão do molde, onde a taxa de corte é

mais elevada, será preferível operar com uma baixa viscosidade. Assim, a mistura produzida a partir do ligante comercial (OptiMIM S11) apresentará, à partida, um melhor comportamento quando comparada com a mistura constituída pelo ligante desenvolvido pelo CTCV (OptiMIM B51).

4.3.2 - Análise microestrutural

Os resultados das análises microestruturais realizadas por difracção raios-X em todas as amostras, retiradas das peças no final de cada etapa do processo, permitiram descartar a potencial ocorrência de contaminação (ver Anexo A). A fim de confirmar esta constatação, decidiu-se realizar uma análise em SEM/EDS apenas sobre amostras recolhidas antes de injectar as misturas PolyMIM e OptiMIM (Fig. 29).

Da análise dos espectros obtidos é possível verificar que não existe qualquer tipo de contaminação das misturas. Pode ainda constatar-se que a mistura PolyMIM evidencia picos de cobalto com uma intensidade inferior aos da mistura OptiMIM B50. Esta diferença é justificada pelo facto da mistura PolyMIM apresentar um teor de cobalto inferior (6%) ao da mistura OptiMIM B50 (8%). De salientar ainda que a mistura OptiMIM B50 apresenta picos de oxigénio relativamente elevados pelo que se pode inferir da ocorrência de uma ligeira oxidação dessa mistura.

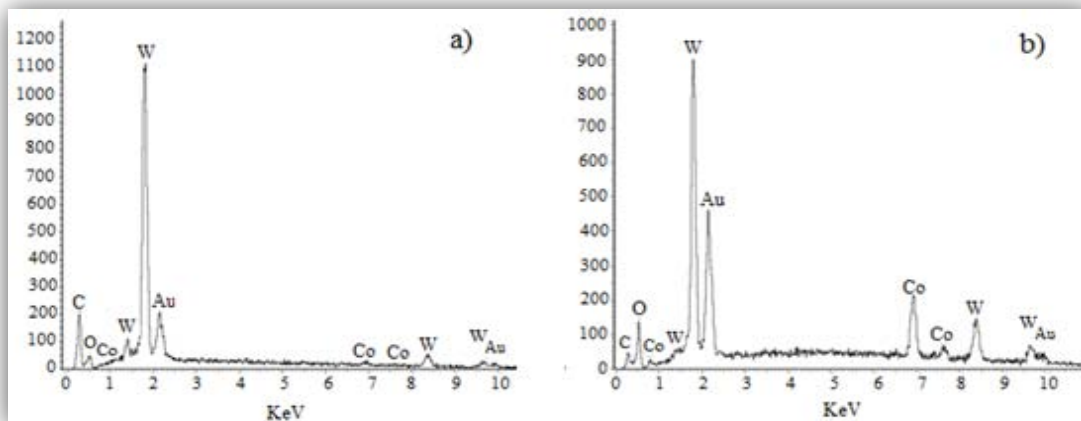


Fig. 29- Espectros EDS relativos às misturas PolyMIM (a) e OptiMIM B50 (b).

4.3.3 - Análise térmica

Uma vez que o objectivo desta análise consistiu principalmente em avaliar o comportamento térmico de cada mistura, e assim definir o ciclo térmico a utilizar na extracção térmica, apenas serão apresentados os resultados da análise TG das amostras das peças após extracção a aquosa de ligante de cada mistura.

A Fig. 30 apresenta as curvas termogravimétricas para cada tipo de mistura após a extracção aquosa de ligante. Regista-se um ligeiro aumento inicial do peso das amostras de cada mistura, muito provavelmente devido à sua oxidação.

As curvas termogravimétricas das misturas PolyMIM e OptiMIM S11 são muito idênticas. Em ambas as curvas assiste-se a uma primeira reacção na gama de temperaturas 350-410°C que corresponde a uma eventual degradação do ligante primário remanescente. Uma segunda reacção ocorre na gama de temperaturas 425-470°C que corresponderá à degradação do polímero secundário do ligante.

No que concerne a curva termogravimétrica relativa à mistura OptiMIM B50-53, verificam-se duas reacções de degradação de polímero; uma no intervalo 425-470°C e outra entre 650 e 660°C.

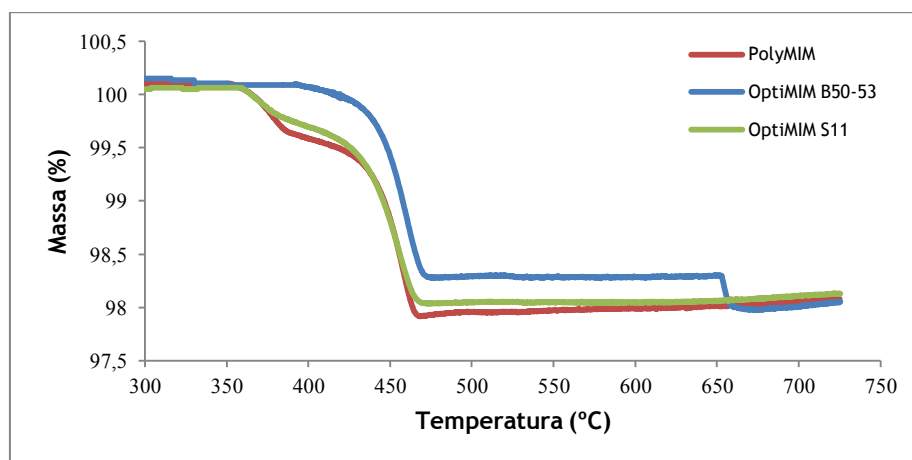


Fig. 30 - Curvas TG relativas às misturas PolyMIM, OptiMIM B50-53 e S11.

4.4 - Processo de injecção

Os parâmetros utilizados na etapa de moldação por injecção foram baseados nas propriedades dos ligantes e das misturas e optimizadas através do método da tentativa e erro. No entanto, efectuaram-se alguns ajustes das condições de processamento com base em procedimentos anteriores.

As temperaturas a utilizar nas várias zonas de aquecimento do cilindro bem como a temperatura do bico de injecção variam consoante o tipo de mistura a injectar.

A integridade das peças obtidas a partir da mistura PolyMIM foi conseguida através da utilização de pressões de injecção de 700 e 800 bar, respectivamente para a barra e pivot. Para a injecção das peças (barras) da mistura OptiMIM B50 foi utilizada uma pressão de 600 bar.

A utilização de temperaturas de molde mais baixas resulta num arrefecimento mais rápido da peça e, conseqüentemente, ciclos de injecção mais curtos. Desta forma, foram

necessários 20-40 segundos para as peças atingirem uma resistência que permitisse a sua extracção do molde sem quaisquer riscos para a sua integridade física.

No final da etapa de moldação por injecção todas as peças foram alvo de um controlo visual minucioso de modo a detectar a potencial presença de algum tipo de defeito. Nas barras não foi detectado qualquer tipo de defeito; por sua vez, os pivots apresentavam na sua parte inferior zonas enrugadas.

Na Fig. 31 são apresentadas fotografias de uma barra e de um pivot após a etapa de moldação por injecção.



Fig. 31 - Fotografias de uma barra e de um pivot em verde.

A Fig. 32 apresenta as imagens de SEM de uma superfície de fractura de uma barra produzida a partir da mistura PolyMIM e outra com a mistura OptiMIM B50. É possível observar que o ligante ocupa praticamente todos os espaços intersticiais entre as partículas de pó. Observa-se também alguns vazios entre as partículas de pó o que indicia que poderá ter ocorrido aprisionamento de ar ou contracção do ligante durante o arrefecimento.

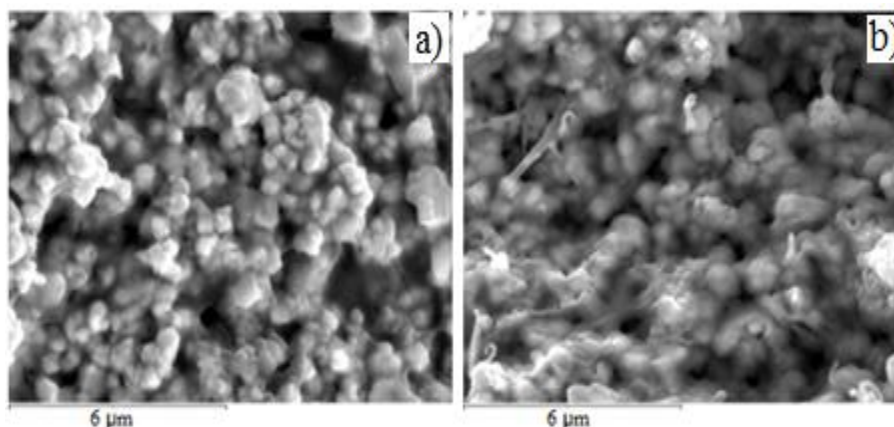


Fig. 32 - Imagens em SEM das misturas PolyMIM (a) e OptiMIM B50 (b).

4.5 - Extracção de ligante e sinterização

Extracção aquosa

O estudo da extracção de ligante foi iniciado com a realização de ensaios de extracção aquosa. Os primeiros ensaios consistiram em extrair o ligante de apenas uma peça teste que foi alvo de imersão, a uma temperatura de 40°C, por períodos com duração distinta. O processo consistiu em colocar a peça numa solução constituída por 98% (vol.) de H₂O e 2% (vol.) de inibidor de corrosão. A secagem foi realizada, em vácuo, a 80°C durante 2h. Logo nos primeiros ensaios, verificou-se a impossibilidade de utilizar apenas uma peça uma vez que se registavam perdas de peso pouco significativas após a aplicação de tempos de imersão superiores. Desta forma, nunca foi possível atingir a percentagem mínima de extracção de ligante recomendada pelo fabricante. Uma vez que não foi encontrada qualquer explicação para esta questão, a solução passou por utilizar várias peças para testar os diferentes tempos de imersão.

Outro parâmetro estudado nestes ensaios primários foi a influência da utilização de água destilada ou água potável. Não se tendo constatado a existência de diferenças na utilização dos dois tipos de água, passou-se a utilizar água potável.

Após este estudo inicial, procedeu-se à extracção aquosa do ligante das peças das diferentes misturas.

Esta etapa de extracção de ligante, tal como referido anteriormente, ocorreu em duas etapas: numa primeira ocorreu a extracção aquosa de ligante solúvel em água e, numa segunda, a extracção térmica do ligante remanescente.

Durante a extracção aquosa do ligante, as moléculas dipolares da água dissolvem a fracção de ligante solúvel em água. A sua extracção inicia-se à superfície das peças, assistindo-se a uma penetração gradual da água para o seu interior. Desta forma, a água difunde-se no interior da peça, dissolvendo e extraíndo a fracção de ligante solúvel em água. Este ligante é transportado pelos espaços entre partículas até à solução aquosa. Este processo é conduzido por mecanismos de forças capilares e gradientes de concentração do ligante na peça e na solução aquosa [15].

O objectivo da extracção aquosa de ligante é o de criar uma estrutura de poros abertos no interior da peça. Os componentes do ligante não solúveis em água são os que conferem resistência à estrutura da peça durante e após a extracção aquosa de ligante. Esta fracção de ligante é depois extraída na extracção térmica por processos de degradação.

Apresentam-se de seguida as curvas relativas à perda de massa, em função do tempo de extracção de ligante, para as diferentes temperaturas utilizadas nos ensaios. No que concerne à mistura OptiMIM S11, não foi possível traçar estas curvas uma vez que,

devido à sua fragilidade, ocorreu o colapso das peças após a sua remoção da solução aquosa.

Apresentam-se igualmente algumas fotomicrografias obtidas em SEM que permitem acompanhar a evolução da perda de ligante em algumas peças.

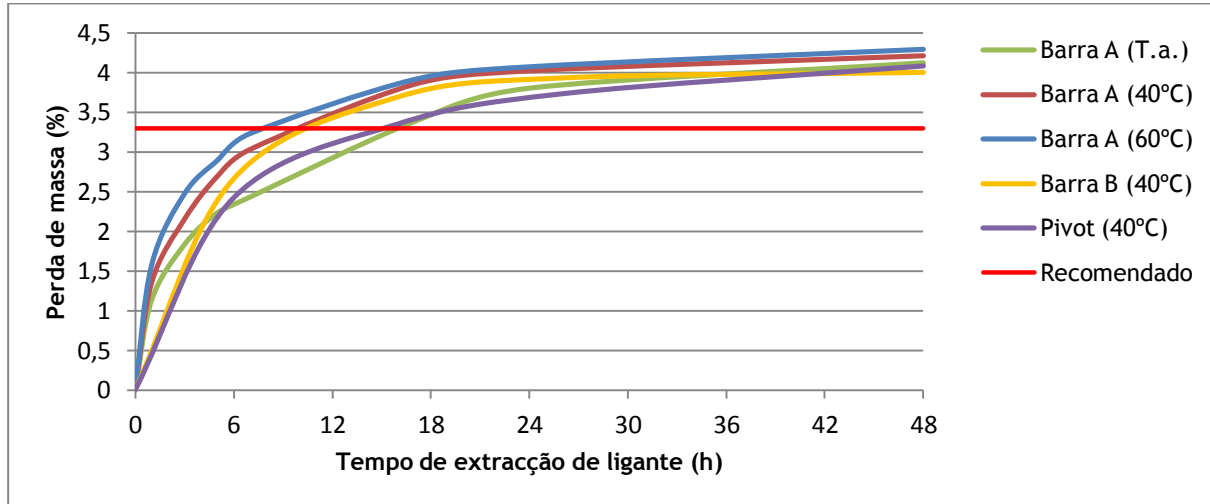


Fig. 33 - Curvas relativas à extração aquosa, a diferentes temperaturas, do ligante da mistura PolyMIM nas barras A e B, e pivot.

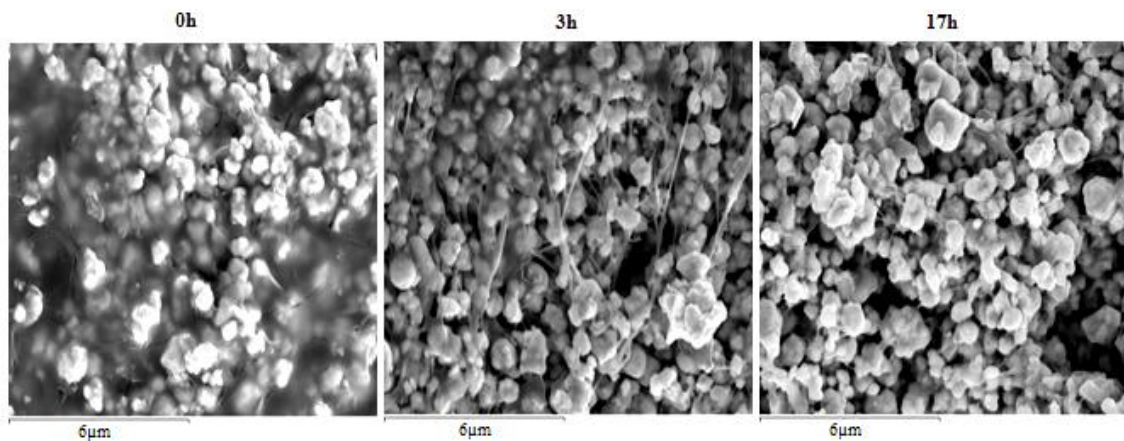


Fig. 33 - Evolução da perda de ligante na mistura PolyMIM em função do tempo de imersão da barra A em solução aquosa, a uma temperatura de 40°C.

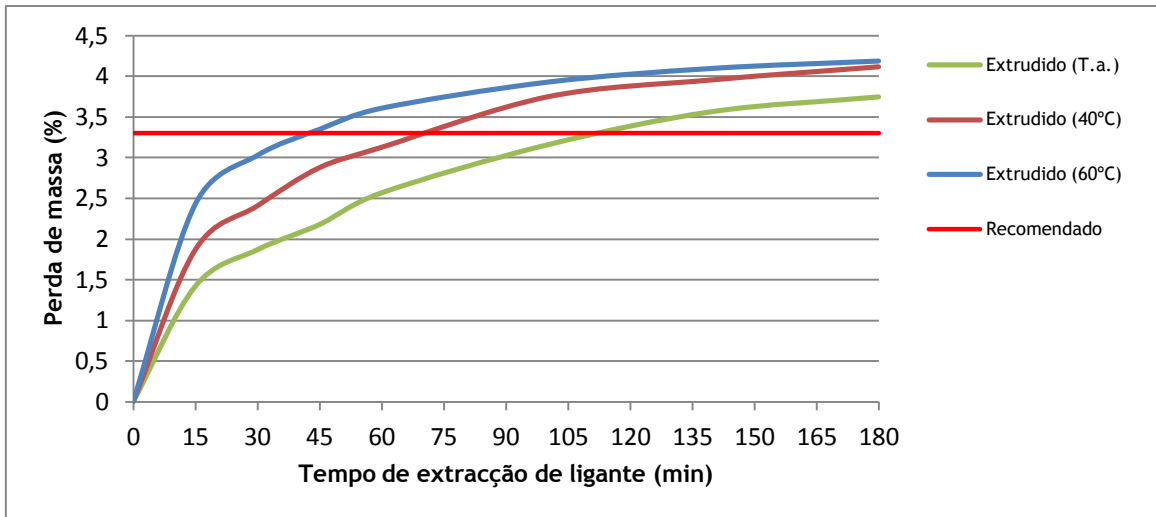


Fig. 34 - Curvas relativas à extracção aquosa, a diferentes temperaturas, do ligante da mistura PolyMIM nas peças extrudidas.

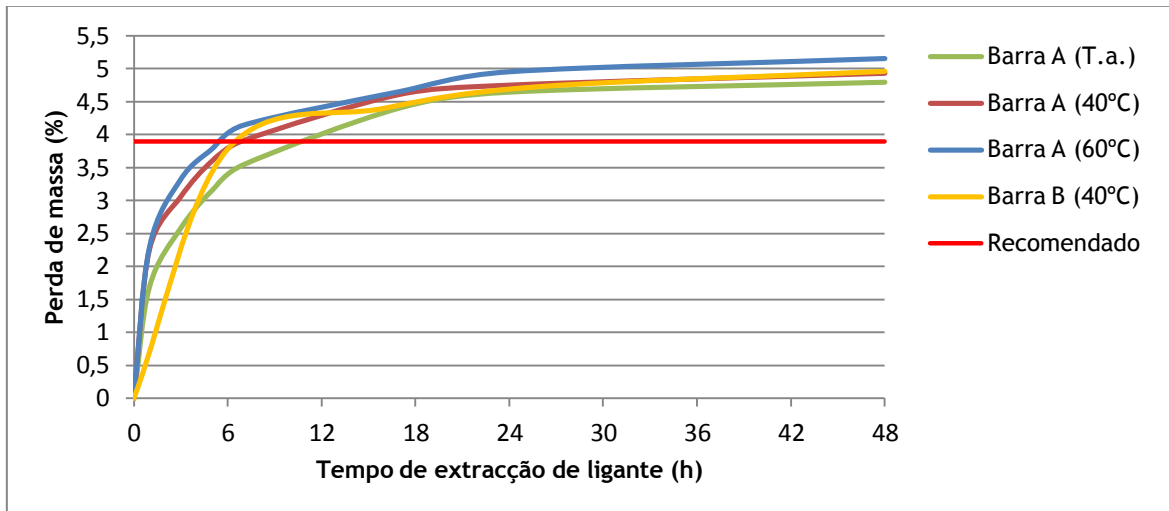


Fig. 35 - Curvas relativas à extracção aquosa, a diferentes temperaturas, do ligante da mistura OptiMIM B50 nas barras A e B.

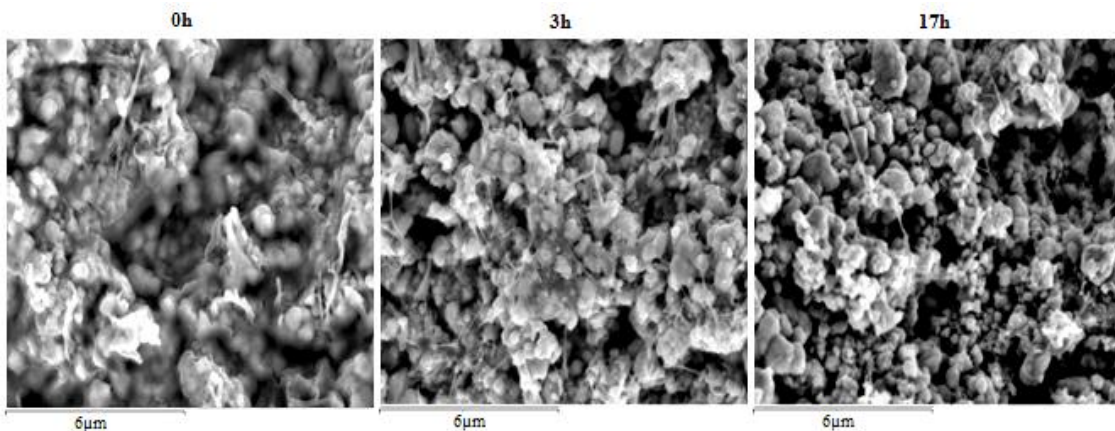


Fig. 36 - Evolução da perda de ligante na mistura OptiMIM B50 em função do tempo de imersão da barra A em solução aquosa, a uma temperatura de 40°C.

Verifica-se em todos os ensaios uma perda de massa muito acentuada no início do processo de extracção de ligante, valor esse que tende a estabilizar numa fase posterior. A perda acentuada de massa inicial deve-se ao facto de ser mais fácil extrair o ligante à superfície das peças. À medida que a extracção progride, a penetração da água para o interior das peças torna-se mais difícil pelo que a extracção do ligante passa a processar-se por mecanismos de força capilar. É ainda possível constatar que tanto as barras e pivots (PolyMIM) como as barras (OptiMIM B50) apresentam uma perda mínima de ligante, correspondente ao valor indicado pelo fabricante, para um tempo de extracção máximo de 17 e 12h, respectivamente.

As Fig. 33 e 36 evidenciam a formação de uma estrutura porosa com a perda de ligante ao fim de 3 e 17h de extracção de ligante. Nas zonas em que o ligante primário vai sendo extraído, verifica-se o aparecimento de pontes entre partículas formadas a partir do ligante residual. Este ligante residual é que vai conferir a resistência à peça nas etapas seguintes, tal como mencionado anteriormente.

É ainda possível constatar uma grande influência da temperatura na extracção de ligante. Efectivamente, verifica-se que, quanto maior a temperatura, mais rápida é a dissolução da fracção de ligante solúvel em água.

Nos ensaios realizados, as melhores condições de extracção de ligante foram obtidas para 60°C, tanto para a mistura PolyMIM como para a OptiMIM (Tabela 16).

Tabela 16 - Dados relativos à extracção aquosa de ligante.

Mistura	Tempo de extracção para 4 mm espessura (h)	Temperatura (°C)	Perda de peso (%)	Perda de peso (segundo dados do fabricante) (%)
PolyMIM	17	T.a.	3,38	3,30
		40	3,85	
		60	3,91	
OptiMIM B50	17	T.a.	4,40	3,90
		40	4,61	
		60	4,65	

Comparando as curvas representativas da perda de massa em função do tempo para as barras do tipo A e B, que apresentam áreas diferentes e uma mesma espessura, verifica-se que não existem diferenças significativas na extracção de ligante em função do tempo de extracção. Assim, confirma-se que a extracção de ligante é influenciada apenas pela espessura das peças e não pela sua área, tal como já observado por Xuanhuia, Q. et al. em ensaios de determinação de velocidades de extracção de ligante [21].

A Fig. 37 apresenta a influência da espessura das peças na perda de massa, verificando-se uma perda de peso mais significativa nas peças com menor espessura (2 mm) comparativamente à registada nas peças com maior espessura (4 e 10 mm). Estas

curvas foram traçadas a partir dos valores de perda de peso, ocorrida a 40°C, após 1, 2 e 3h de imersão das peças extrudadas (2 mm de espessura), da barra do tipo A (4 mm de espessura) e do pivot (10 mm de espessura) injectadas com a mistura PolyMIM.

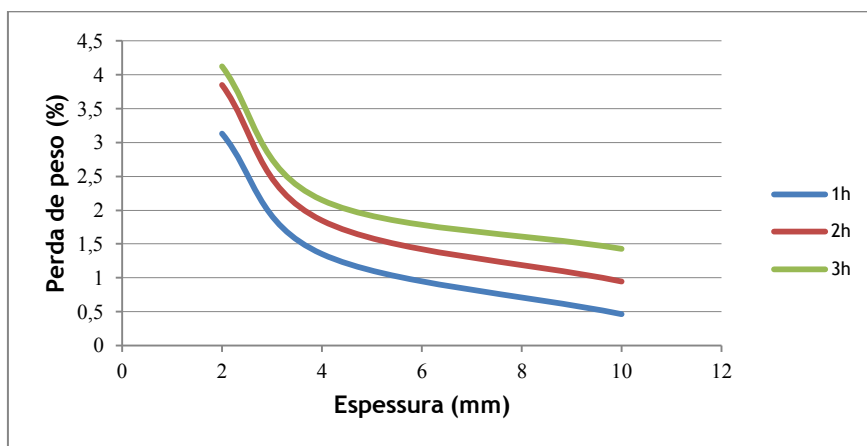


Fig. 37 - Efeito da espessura da peça na extracção aquosa do ligante, a uma temperatura de 40°C, da mistura PolyMIM.

Extracção térmica e sinterização

Na extracção térmica as peças foram sujeitas a um ciclo de aquecimento controlado para quebrar as cadeias poliméricas dos componentes do ligante remanescente. Como resultado, formam-se gases que terão de ser removidos do interior das peças pois, caso contrário, vão gerar pressões internas que podem originar defeitos e distorções. Desta forma, impôs-se a realização de uma análise termogravimétrica para avaliar o comportamento à degradação térmica do ligante de cada mistura.

Tal como já referido, foram analisadas condições de extracção térmica e sinterização em processos contínuos e descontínuos. Nos casos em que a extracção térmica e a sinterização ocorreram em processo descontínuo, analisou-se a perda de massa sofrida por cada peça em cada uma dessas etapas. De um modo geral verificou-se que, tal como seria de esperar, as peças sujeitas a um menor tempo de extracção aquosa de ligante perderam mais peso na extracção térmica, comparativamente às peças que foram sujeitas a períodos de extracção aquosa de ligante mais extensos (Fig. 38).

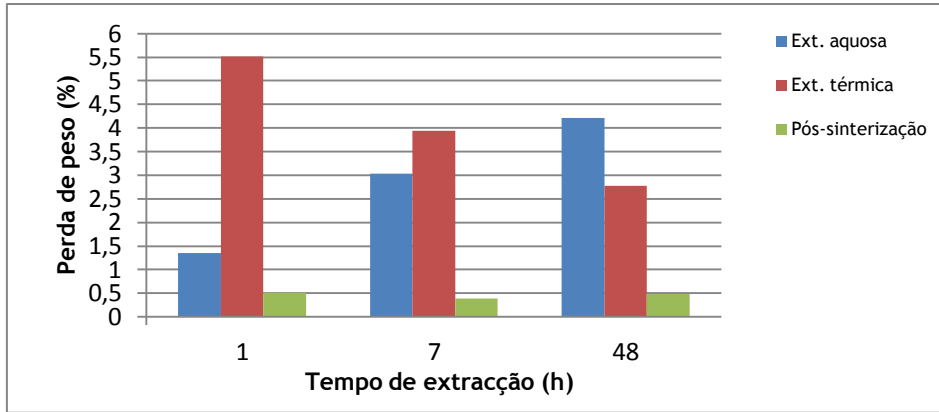


Fig. 38 - Perda de peso em cada etapa, em função do tempo de extracção, em barras do tipo A da mistura PolyMIM.

Em relação à perda de peso após sinterização, registaram-se perdas muito idênticas para todas as peças - ver Tabela 17. No Anexo B são apresentadas as tabelas onde foram registadas as perdas de peso sofridas pelas peças ao longo do processo.

Tabela 17 - Perda de peso total das peças da mistura PolyMIM e OptiMIM B50.

	PolyMIM			OptiMIM B50	
	Barra A	Barra B	Pivot	Barra A	Barra B
Perda de peso total % % (em peso) ligante	7,38 ±0,07	7,51 ±0,05	7,39 ±0,03	8,71 ±0,08	8,55 ±0,41
		--		7,9	

É de notar que as peças da mistura OptiMIM B50 perderam mais peso do que era de esperar, muito provavelmente devido a uma heterogeneidade na distribuição do ligante na mistura ou à reacção química do pó com o ligante.

A Fig. 39 apresenta fotografias de uma barra e de um pivot após sinterização.



Fig. 39 - Fotografias de um pivot e de uma barra após sinterização.

Na Tabela 18 são apresentados os valores relativos à perda de peso verificada, para as diferentes condições de extracção térmica e sinterização segundo o ciclo térmico recomendado pelo fabricante da mistura (processo contínuo) e os ciclos térmicos utilizados pela DURIT (processo descontínuo), nas peças produzidas a partir da mistura PolyMIM. Este

estudo visou estudar a capacidade de extracção do ligante por acção térmica e de sinterização destes três ciclos.

Tabela 18 - Dados relativos aos ensaios desenvolvidos com peças produzidas a partir da mistura PolyMIM para análise do impacto dos ciclos de extracção térmica e de sinterização.

Ciclo térmico	Peça	Extracção aquosa		Perda de peso (%)
		Temperatura (°C)	Tempo (h)	
CT PolyMIM	Barra B Extrudido	T.a.	48	4,12
		40	3	4,12
DURIT + SinterHIP I	Barra A	40	17	3,85
			48	4,21
DURIT + SinterHIP II	Barra B	40	16	3,69
			48	4,00
	Pivot	40	48	4,08

A Fig. 40 apresenta a fotomicrografia da superfície polida representativa das peças produzidas com a mistura PolyMIM (barra do tipo B e extrudido) que foram sujeitas à extracção térmica e sinterização, em processo contínuo, segundo o ciclo térmico CT PolyMIM (ver Tabela 12).



Fig. 40 - Fotomicrografia da superfície polida de uma peça produzida a partir da mistura PolyMIM, tendo a extracção térmica e a sinterização ocorrido, em processo contínuo, segundo o ciclo térmico CT PolyMIM.

Por sua vez, a Fig. 41 apresenta as fotomicrografias da superfície polida representativa das peças produzidas com a mistura PolyMIM (barra A) que foram sujeitas ao ciclo térmico, em processo descontínuo, DURIT + SinterHIP I (ver Tabela 13).

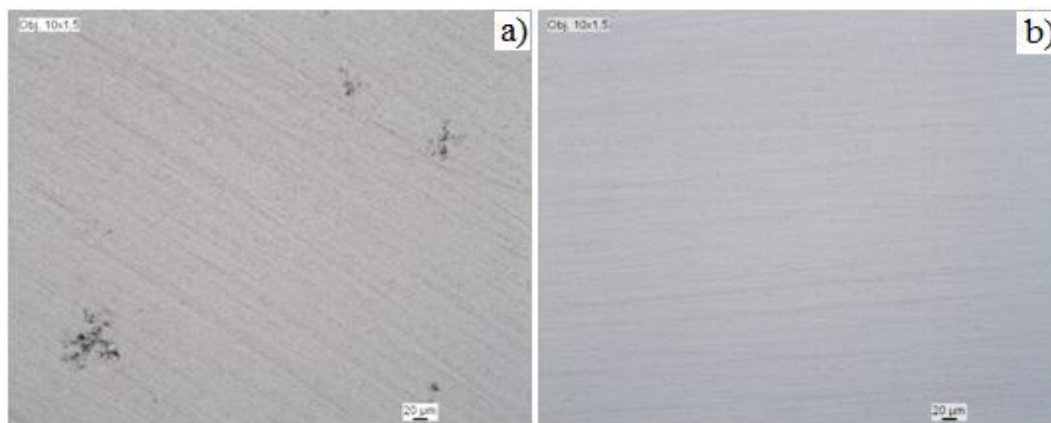


Fig. 41 - Fotomicrografias da superfície polida das peças produzidas a partir da mistura PolyMIM e que foram sujeitas ao ciclo térmico DURIT + SinterHIP I: a) após extracção aquosa do ligante durante 17h; b) após extracção aquosa do ligante durante 48h.

A Fig. 42 apresenta as fotomicrografias das superfícies polidas das barras B que foram sujeitas a extracção térmica e sinterização, em processo descontínuo, segundo o ciclo térmico DURIT + SinterHIP II (ver Tabela 13).

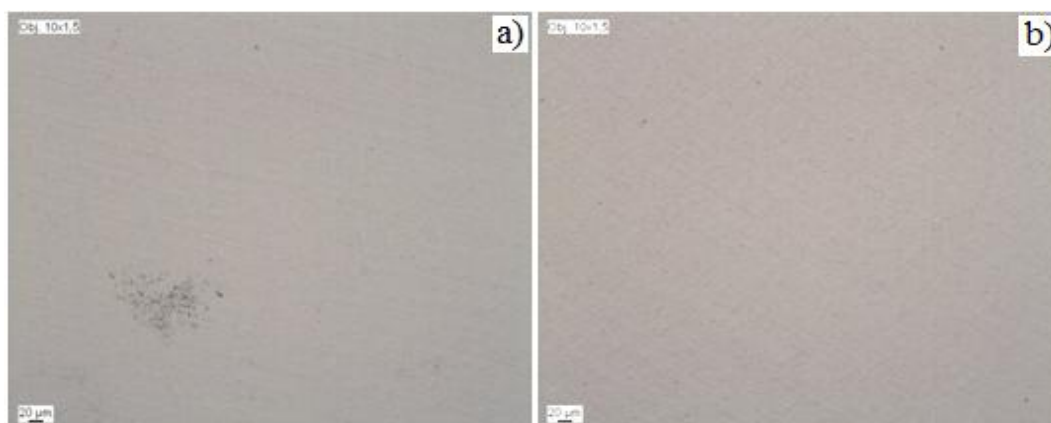


Fig. 42 - Fotomicrografias da superfície polida das barras B produzidas a partir da mistura PolyMIM e que foram sujeitas ao ciclo térmico DURIT + SinterHIP II: a) após extracção aquosa do ligante durante 16h; b) após extracção aquosa do ligante durante 48h.

As fotomicrografias das superfícies polidas das peças em que a extracção térmica e a sinterização foram realizadas segundo o ciclo CT PolyMIM (Fig. 40 a)), bem como das que foram sujeitas a extracção aquosa de ligante durante tempos curtos, põem em evidência a ocorrência de precipitação de carbono livre (Fig. 41-42 a)).

A presença de carbono residual origina uma redução drástica das propriedades mecânicas e físicas pelo que há que assegurar a extracção completa de ligante sem ocorrência de precipitação de carbono. De realçar que o ligante pode induzir aumentos, até 5%, no teor de carbono das peças no final da injecção. Contudo, para alguns componentes sinterizados, o teor final de carbono deverá ser $\leq 0,03\%$ [2].

Uma das soluções testadas para evitar o aparecimento do carbono residual nas peças após sinterização consistiu em aumentar o tempo da extracção aquosa de ligante. Efectivamente, da observação das fotomicrografias da superfície polida das peças sujeitas a extracção aquosa de ligante durante tempos mais longos constata-se a não ocorrência de precipitação carbono (Fig. 41-42 b)).

Outra solução já sobejamente testada pela DURIT para eliminar o carbono livre nas peças de metal duro consiste em ajustar as condições de sinterização, promovendo uma atmosfera mais oxidante mediante a pintura da superfície das peças com uma camada fina de alumina. Com esta técnica pretendia-se que o oxigénio presente na alumina reagisse com o carbono livre.

A Fig 43 apresenta as fotomicrografias das superfícies polidas das barras B que foram sujeitas a um ciclo térmico CT PolyMIM seguido de nova sinterização a 1370°C, num forno SinterHIP, após pintura das peças com uma camada fina de alumina. A nova sinterização foi realizada num forno SinterHIP a fim de promover uma redução da microporosidade das peças.

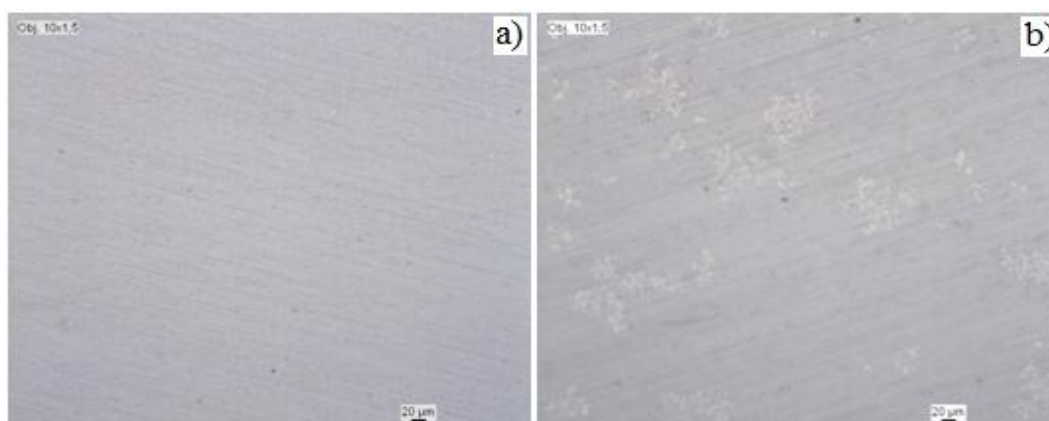


Fig. 43 - Fotomicrografias da superfície polida das peças pintadas com alumina e que foram alvo de nova sinterização a 1370°C num forno SinterHIP: a) estrutura isenta de carbono livre; b) estrutura com fase η .

Na fotomicrografia da superfície polida das peças em que se aplicou essa pintura é possível verificar o não aparecimento de carbono livre (Fig 43 a)). De realçar contudo que um excesso de alumina poderá originar o aparecimento da fase η como resultado de um défice de carbono (Fig. 43 b)).

Pelo seu lado, a Fig. 44 apresenta as fotomicrografias das superfícies polidas dos pivots que foram sujeitos a extracção térmica e sinterização, em processo descontínuo, segundo o ciclo térmico DURIT + SinterHIP II (ver Tabela 13).

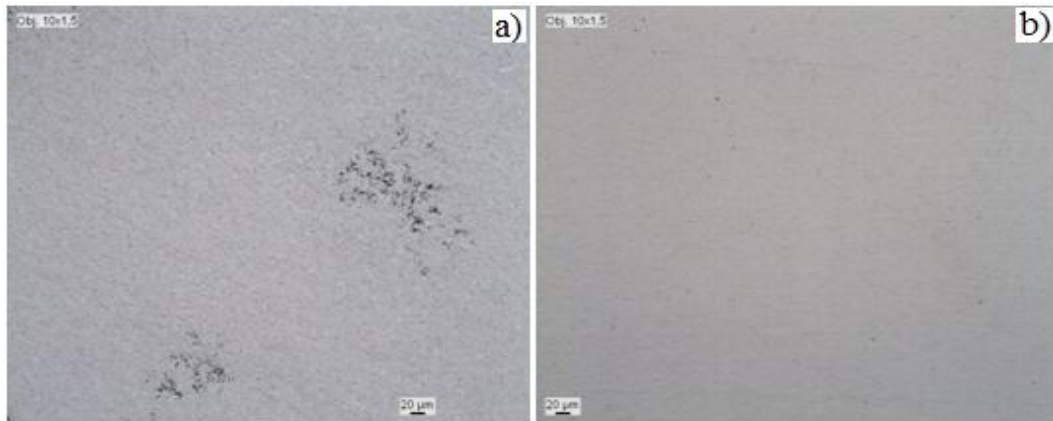


Fig. 44 - Fotomicrografias da superfície polida dos pivots que foram sujeitos ao ciclo térmico DURIT + SinterHIP II, após extracção aquosa de ligante durante 48h: a) zona com carbono livre; b) zona sem carbono livre.

Em relação às microestruturas dos pivots também se verificou que, para tempos de extracção mais curtos, ocorria precipitação de carbono livre. Para tempos de extracção de ligante de 48h, as microestruturas dos pivots evidenciaram, para as secções mais espessas, a presença de uma pequena quantidade de carbono livre (Fig. 44 a)). O aparecimento do carbono livre nestas zonas resulta do facto de a extracção do ligante ser mais lenta nessas zonas. No entanto, a maior parte da microestrutura apresentava-se sem carbono livre - ver Fig 44 b).

Apresentam-se de seguida os resultados obtidos, para as diferentes condições de extracção térmica e sinterização, sobre as peças produzidas a partir da mistura OptiMIM B50.

A Tabela 19 sintetiza as condições de extracção aquosa de ligante a que as peças da mistura OptiMIM B50 foram sujeitas, o tipo de ciclo de extracção térmica e sinterização a que cada peça foi submetida, bem como a perda de peso total (ver Tabelas 12 e 13).

Tabela 19 - Dados relativos aos ensaios desenvolvidos com peças produzidas a partir da mistura OptiMIM B50 para análise do impacto dos ciclos de extracção térmica e de sinterização.

Ciclo térmico	Peça	Extracção aquosa		Perda de peso (%)
		Temperatura (°C)	Tempo (h)	
CT OptiMIM	Barra B	40	48	4,97
CTCV + SinterHIP II	Barra A	T.a.	72	5,10
		60	24	4,95

A Fig. 45 apresenta a fotomicrografia da superfície polida da peça (barra B) em que se operou a extracção térmica e sinterização, em processo contínuo, segundo o ciclo térmico CT OptiMIM.

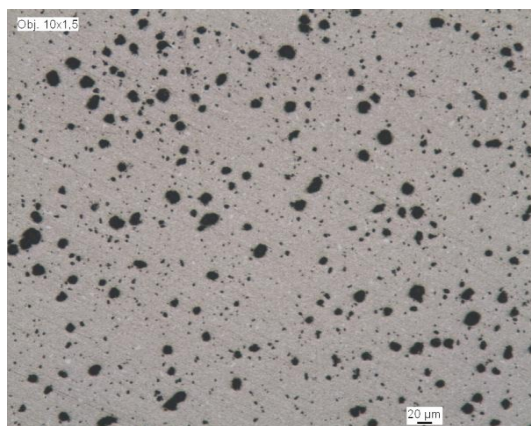


Fig. 45 - Fotomicrografia da superfície polida da peça que foi submetida ao ciclo térmico CT OptiMIM, após extracção aquosa do ligante durante 48h.

A Fig. 46 apresenta, por seu turno, fotomicrografias da superfície polida das peças (barra A) que foram sujeitas a extracção térmica e sinterização, em processo descontínuo, segundo o ciclo térmico CTCV + SinterHIP II (ver Tabela 13).

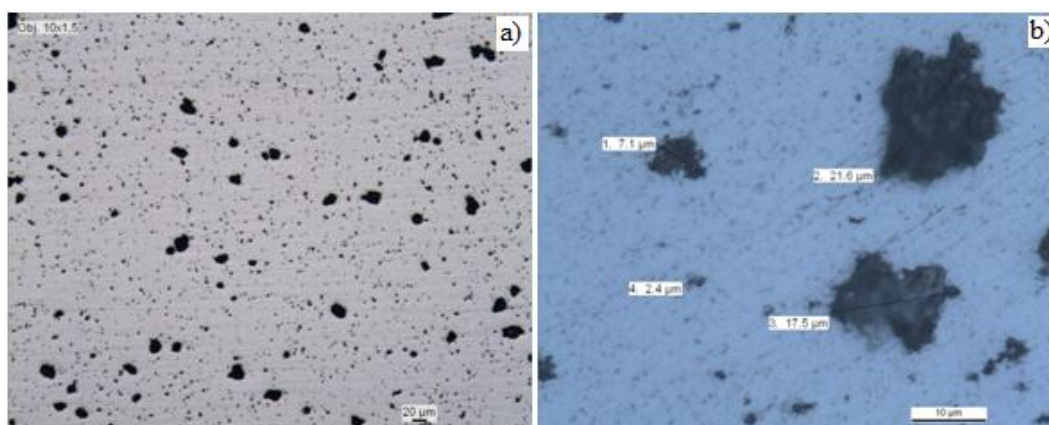


Fig. 46 - Fotomicrografias da superfície polida das peças que foram submetidas ao ciclo térmico CTCV + SinterHIP II: a) superfície polida; b) mesmo que a) a maior ampliação para determinação do tamanho dos poros.

De acordo com as análises realizadas sobre estas peças é possível constatar a presença de microporosidade, com dimensões inferiores a $10\ \mu\text{m}$, e de macroporosidade, com dimensões na gama $10\text{-}25\ \mu\text{m}$ [36]. É deveras importante referir que foi ainda possível detectar a presença de espaços vazios de grandes dimensões.

O aparecimento da macroporosidade poderá ser explicado pela heterogeneidade da distribuição do ligante na mistura. Uma má distribuição de ligante pode provir da utilização de parâmetros de mistura não apropriados para este tipo de mistura, originando este tipo de porosidade aquando da extracção do ligante. Uma outra explicação para o aparecimento deste tipo de porosidade pode basear-se numa deficiente execução da operação de extracção do ligante.

Comparando os resultados referentes aos dois ciclos térmicos a que estas peças foram submetidas, verifica-se que as superfícies polidas das peças que sofreram extracção térmica e sinterização de acordo com o ciclo CTCV + SinterHIP II (ver Tabela 13) apresentam uma diminuição de macroporosidade relativamente às que foram submetidas ao ciclo CT OptiMIM. Esta redução pode ser explicada pela aplicação do ciclo SinterHIP.

De modo a perceber melhor as razões do aparecimento deste tipo de porosidade, foram produzidas novas misturas recorrendo à utilização de parâmetros de mistura diferentes. Os resultados obtidos são apresentados no ponto 5.

No que diz respeito à mistura OptiMIM S11, só foram produzidas peças extrudidas. No entanto, tal como já referido, não foi possível determinar a perda de peso dessas peças devido à sua elevada fragilidade. Desta forma, a caracterização destas peças só incidiu sobre duas peças que foram sujeitas a uma extracção aquosa do ligante, durante 4h, a uma temperatura de 40°C (Tabela 20). Foram analisados o ciclo térmico recomendado pelo fabricante da mistura PolyMIM uma vez que esse ligante é idêntico ao utilizado nesta mistura, e o ciclo térmico DURIT + SinterHIP I (Tabela 13) em que a extracção térmica e a sinterização se desenvolveram segundo um processo descontínuo.

Tabela 20 - Dados relativos aos ensaios desenvolvidos com peças produzidas a partir da mistura OptiMIM S11 para análise do impacto dos ciclos de extracção térmica e de sinterização.

Ciclo térmico	Peça	Extracção aquosa		Perda de peso (%)
		Temperatura (°C)	Tempo (h)	
CT PolyMIM	Extrudido	40	4	5,85
DURIT + SinterHIP I				

A Fig. 47 apresenta as fotomicrografias da superfície polida das peças extrudidas e que foram sujeitas aos ciclos térmicos CT PolyMIM e DURIT + SinterHIP I (ver Tabela 13).

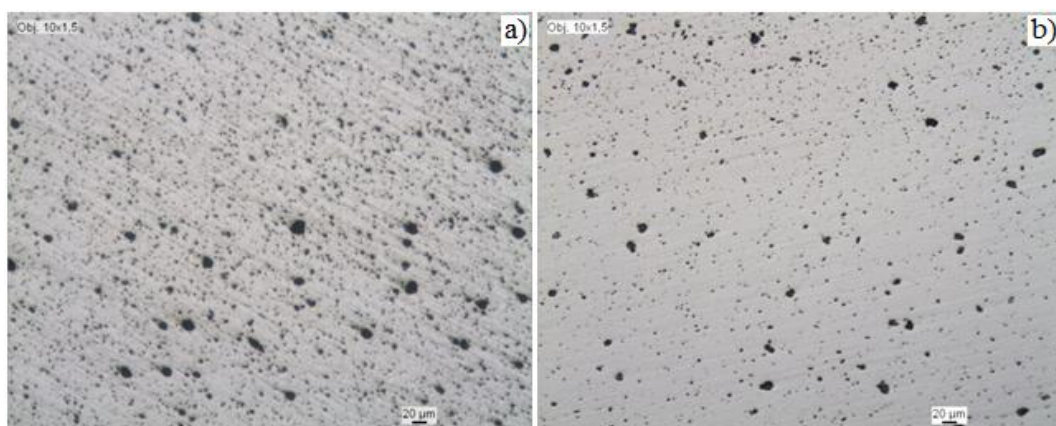


Fig. 47 - Fotomicrografias da superfície polida das peças extrudidas que foram sujeitas aos ciclos térmicos: a) CT PolyMIM; b) DURIT + SinterHIP I.

Da observação destas fotomicrografias, relativas à mistura OptiMIM S11, é possível concluir que os resultados são idênticos aos já obtidos com a mistura OptiMIM B50, ou seja, as peças apresentam micro e macroporosidade.

Comparando os ciclos térmicos a que estas peças foram sujeitas, é possível concluir que o ciclo térmico DURIT + SinterHIP I promove uma diminuição da microporosidade, o que vai de encontro ao esperado.

De modo a perceber melhor a razão do aparecimento deste tipo de porosidade dever-se-ia melhorar as condições de mistura e de extracção aquosa de ligante; contudo devido à escassez de tempo, não foi possível realizar esse estudo.

4.6 - Variação dimensional

Ao longo do processo as peças sofrem contracções de volume devido à perda de ligante, ao longo da etapa de extracção térmica do ligante, e à densificação que ocorre na sinterização. No entanto, observou-se que algumas amostras apresentavam, após a extracção aquosa de ligante, uma ligeira contracção em termos de comprimento e uma ligeira expansão segundo as duas direcções perpendiculares, i.e., na largura e espessura. Este comportamento poderá ser explicado pelo facto das cadeias poliméricas de polímeros secundários utilizados serem mais alongadas numa dada direcção (comprimento), daí resultando, durante a extracção do PEG, uma contracção preferencial da amostra segundo o seu comprimento. O rearranjo estrutural que daí resulta poderá explicar a ligeira expansão verificada nas outras duas direcções.

A Fig 48 apresenta os valores médios relativo às contracções dimensionais sofridas, ao longo de todo o seu processo, por cada tipo de peça produzida com misturas PolyMIM e OptiMIM B50.

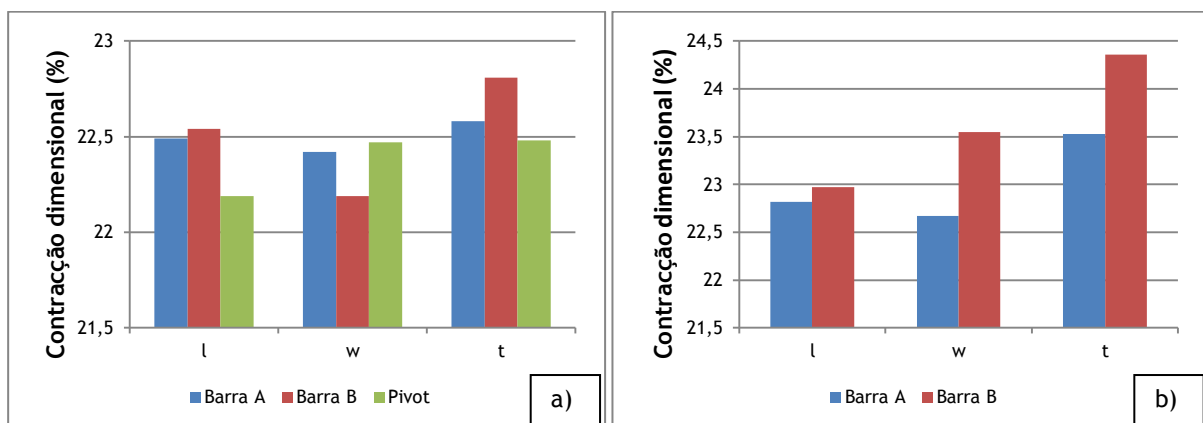


Fig. 48 - Contracções dimensionais das peças: a) mistura PolyMIM; b) mistura OptiMIM B50.

Na Tabela 21 são apresentados os valores médios relativos à contracção volumétrica sofrida por cada uma das peças produzidas com as misturas PolyMIM e OptiMIM B50.

Tabela 21 - Contrações volumétricas das peças produzidas com misturas PolyMIM e OptiMIM B50.

Contração volumétrica (%)	PolyMIM			OptiMIM B50	
	Barra A	Barra B	Pivot	Barra A	Barra B
	53,62±0,52	53,48±0,40	53,24±0,21	54,00±1,14	55,45±0,06

Segundo German, R. M., e Yang, M. J [16], os componentes produzidos através da tecnologia PIM apresentam, no final da sinterização, contrações lineares da ordem dos 18-26%, ou seja 45-60% em volume.

Da análise dos resultados obtidos sobre as peças produzidas a partir da mistura PolyMIM é possível verificar que não existem diferenças muito significativas entre os valores relativos à contração linear e, conseqüentemente, volumétrica que ocorreu nos três tipos de peças estudadas. Verifica-se ainda que os valores das contrações, tanto lineares como volumétricas, se encontram dentro das gamas anteriormente referidas.

Em relação aos resultados obtidos sobre as peças produzidas com a mistura OptiMIM B50, verifica-se igualmente que os valores se encontram dentro do intervalo esperado. No entanto, constata-se que as peças de maior comprimento (barra B) sofreram contrações dimensionais lineares ligeiramente superiores e, conseqüentemente, volumétricas, em comparação com as peças de menor comprimento (barra A). Não foi possível encontrar uma explicação para este facto devido à impossibilidade temporal de realizar mais ensaios.

No Anexo C são apresentadas as tabelas contendo todos os valores relativos às contrações dimensionais apresentadas, ao longo do seu processamento, por cada peça produzida a partir das misturas PolyMIM e OptiMIM B50.

4.7 - Propriedades físicas e microestrutura

Os valores relativos às propriedades físicas determinadas sobre peças produzidas a partir da mistura PolyMIM, segundo diferentes ciclos de sinterização, estão compilados na Tabela 22.

Tabela 22 - Propriedades físicas determinadas sobre peças produzidas com mistura PolyMIM.

Ciclo térmico	TRS (MPa)	Dureza (HV30)	K_{IC} (MN.m ^{-3/2})	FG (%)	Peso específico (g/cm ³)	Porosidade
CT PolyMIM	--	1757 ±10	8,99±0,02	5,20±0,00	14,86±0,00	<A02;<<B02;C02
DURIT + SinterHIP I	2209 ±320	1733 ±3	9,58±0,19	4,23±0,21	15,00±0,02	<<A02;<<B02;<<C02
DURIT + SinterHIP II	--	1472 ±11	12,09±0,81	5,85±0,17	14,98±0,00	<<A02;<<B02;<C02

A Fig. 49 apresenta as microestruturas das peças produzidas a partir da mistura PolyMIM e que foram sujeitas aos ciclos térmicos CT PolyMIM, DURIT + SinterHIP I e DURIT + SinterHIP II.

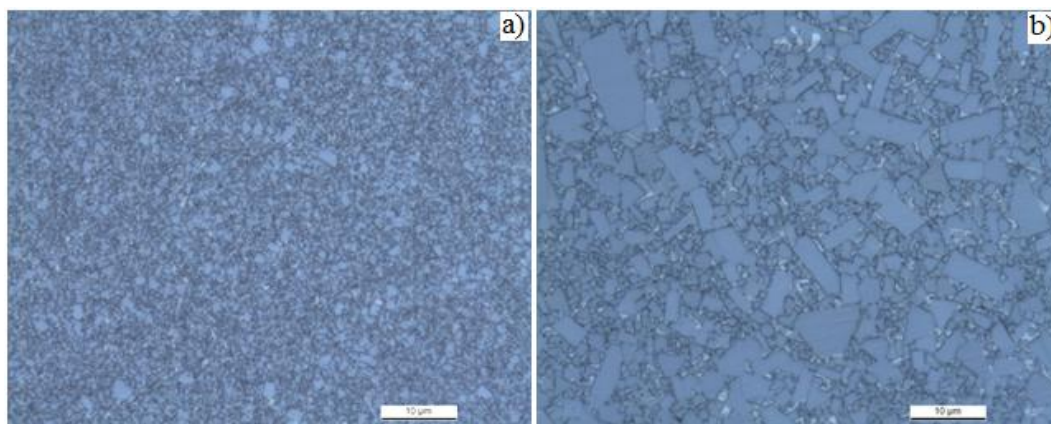


Fig. 49 - Microestruturas das peças produzidas com a mistura PolyMIM e sinterizadas segundo os ciclos: a) CT PolyMIM ou DURIT + SinterHIP I; b) DURIT + SinterHIP II.

Verifica-se que as peças sujeitas aos ciclos térmicos CT PolyMIM ou DURIT + SinterHIP I apresentam uma microestrutura muito idêntica, com grãos de tamanho reduzido (microgrão) (Fig. 49 a)). As peças com este tipo de estrutura apresentam valores de resistência à ruptura transversa e de dureza próximos dos valores esperados, enquanto o peso específico é ligeiramente superior ao indicado pelo fabricante da mistura. É ainda possível verificar que as peças sujeitas aos ciclos térmicos realizados em forno SinterHIP apresentam microporosidade mais reduzida (porosidade do tipo A), o que confirma a eficácia do ciclo SinterHIP no final da sinterização.

No que concerne às peças sujeitas a um ciclo térmico DURIT + SinterHIP II, as suas microestruturas apresentam-se bastante heterogêneas em termos de tamanho de grão (Fig. 49 b)). Esta heterogeneidade induziu uma redução acentuada da dureza e um consequente aumento da tenacidade à fractura (Tabela 22). As peças sujeitas a este ciclo térmico não foram objecto de ensaios para determinação da resistência à ruptura transversa uma vez que os valores de dureza eram demasiado baixos.

Na Tabela 23 são apresentados os valores relativos às propriedades físicas determinadas sobre peças produzidas a partir das misturas OptiMIM B50 e S11, segundo diferentes ciclos de sinterização.

Tabela 23 - Propriedades físicas determinadas sobre as peças produzidas com misturas OptiMIM B50 e S11.

Ciclo térmico	Mistura	Dureza (HV30)	K_{IC} (MN.m ^{-3/2})	FG (%)	Peso específico (g/cm ³)	Porosidade
CT OptiMIM	OptiMIM B50	1433 ±63	10,98±1,05	6,28±0,13	14,01±0,10	A08;B08;<C02
CTCV + SinterHIP II	OptiMIM B50	1481 ±31	10,4±0,43	6,24±0,13	13,99±0,19	A08;B08;<C02
DURIT + SinterHIP I	OptiMIM S11	1526 ±38	10,57±0,27	--	14,10±0,07	A08;B08;<C02

Na Fig. 50 são apresentadas as microestruturas relativas às peças produzidas a partir da mistura OptiMIM B50 e sujeitas aos ciclos CT OptiMIM e CTCV + SinterHIP II, bem como das peças produzidas a partir da mistura OptiMIM S11 e sujeitas ao ciclo térmico DURIT + SinterHIP I.

Da análise dos resultados da Tabela 23, verifica-se que os valores de dureza e do peso específico das peças produzidas a partir das misturas OptiMIM B50 e S11 são inferiores aos valores esperados (ver Tabela 14). Esta discrepância de valores advém da presença de micro e macroporosidade nas respectivas microestruturas (Fig. 50). Por essa mesma razão não foram realizados ensaios de resistência à ruptura transversa.

De relevar que os ciclos térmicos ensaiados sobre estas amostras não induziram um crescimento acentuado do tamanho de grão que, maioritariamente, é de tamanho reduzido (Fig. 50).

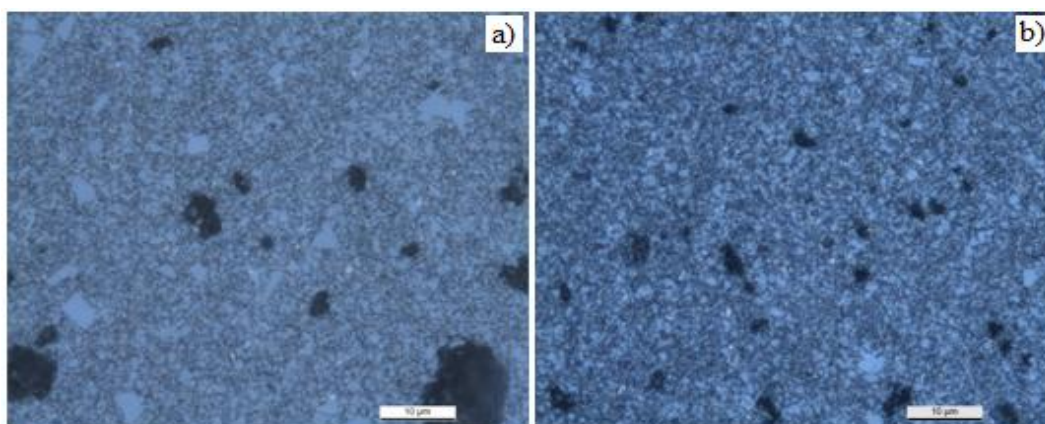


Fig. 50 - Microestruturas das peças: a) produzidas com mistura OptiMIM B50 e sinterizadas segundo o ciclo CT OptiMIM e CTCV + SinterHIP II; b) produzidas com mistura OptiMIM S11 e sinterizadas segundo o ciclo DURIT + SinterHIP I.

5 - Optimização da mistura OptiMIM B50

A finalizar este trabalho, foi desenvolvido um estudo sobre misturas optimizadas a partir da mistura OptiMIM B50 com o intuito de tentar perceber se o aparecimento de porosidade nas peças produzidas anteriormente com aquela mistura está associada à utilização incorrecta dos parâmetros de mistura ou à deficiente extracção aquosa de ligante. Para tal, foram produzidos três tipos de mistura, designadas por OptiMIM B51, OptiMIM B52 e OptiMIM B53 a que correspondem parâmetros de mistura distintos.

Na Tabela 24 estão compiladas as condições de extracção aquosa de ligante a que as peças das misturas OptiMIM B51-53 foram sujeitas, a perda peso que apresentaram no final bem como o tipo de ciclo de extracção térmica e sinterização a que cada peça foi submetida.

Tabela 24 - Dados relativos aos ensaios desenvolvidos com peças produzidas a partir das misturas OptiMIM B51-53 para análise do impacto dos ciclos de extracção térmica e de sinterização.

Ciclo térmico	Peça	Extracção aquosa		Perda de peso (%)
		Temperatura (°C)	Tempo (h)	
CT PolyMIM	OptiMIM B51	T.a.	3	4,34
CTCV + SinterHIP II	OptiMIM B51	40	3	4,42
CT OptiMIM	OptiMIM B52	40	3	4,55
	OptiMIM B53	40	3	3,94

Da análise metalográfica das superfícies polidas das peças produzidas com a mistura OptiMIM B51 constata-se que se mantém o aparecimento de micro e macroporosidade nas peças que foram sujeitas tanto ao ciclo térmico CT PolyMIM como ao ciclo CTCV + SinterHIP II.

Tais defeitos foram igualmente observados nas superfícies polidas das peças produzidas a partir das misturas OptiMIM B52 e B53 sujeitas ao ciclo térmico CT OptiMIM.

Entretanto, estas peças foram submetidas a nova sinterização, em forno do tipo SinterHIP, a uma temperatura de 1460°C, visando a eliminação da microporosidade.

A Fig. 51 apresenta as fotomicrografias da superfície polida das peças produzidas com mistura OptiMIM B52 e B53 após novo ciclo de sinterização, em forno do tipo SinterHIP, à temperatura de 1460°C.

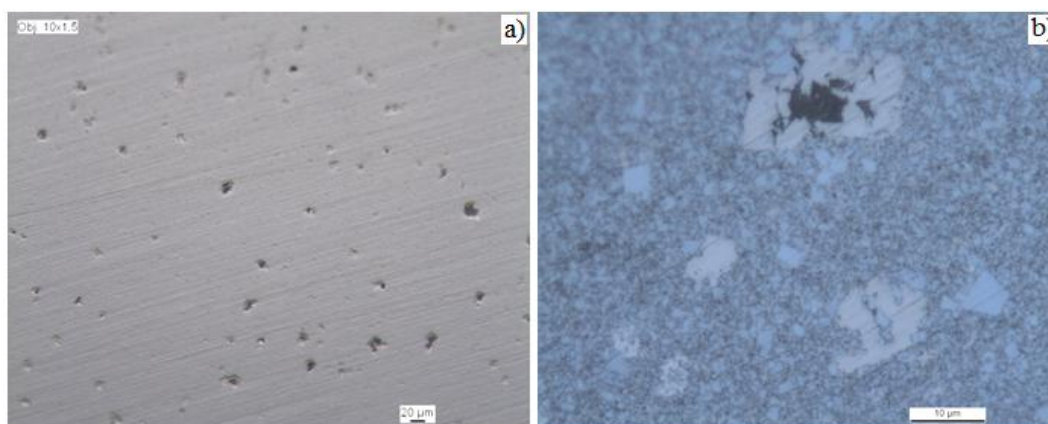


Fig. 51 - Fotomicrografias da superfície das peças produzidas a partir das misturas OptiMIM B52 e B53 e que foram submetidas a novo ciclo de sinterização SinterHIP a 1460°C: a) sem ataque; b) com ataque.

Com a observação da fotomicrografia da superfície polida é possível verificar a eliminação total da microporosidade e uma redução significativa da macroporosidade (Fig. 51 a)). A porosidade é preenchida pelo cobalto, embora não se verifique o preenchimento total de todos os poros uma vez que alguns se tratavam de macroporos (Fig. 51 b)).

A fim de comprovar que estes defeitos remanescentes correspondiam efectivamente a macroporosidade, repetiram-se estes últimos ensaios após pintar a superfície das peças com uma camada fina de alumina, a exemplo do que já tínhamos efectuado em ensaios anteriores.

Não se tendo registado qualquer alteração nas observações efectuadas, foi assim possível confirmar que se tratava efectivamente de macroporosidade.

Como já referido anteriormente, o aparecimento deste tipo de porosidade pode provir igualmente de uma deficiente extracção aquosa de ligante. Assim, foi realizado um último ensaio com peças produzidas com misturas OptiMIM B52 e B53, tendo-se procedido à extracção aquosa no CTCV; por sua vez, a extracção térmica e sinterização foi realizada na DURIT segundo o ciclo térmico CT OptiMIM.

Verificou-se que as superfícies das peças em que a extracção aquosa de ligante tinha sido realizada no CTCV só apresentavam microporosidade (Fig. 52), assistindo-se à sua quase completa eliminação após submeter as peças a novo ciclo de sinterização em forno SinterHIP, à temperatura de 1460°C (Fig. 53).

Face aos resultados obtidos, somos levados a concluir que é necessário melhorar as condições de extracção aquosa de ligante utilizadas na DURIT.



Fig. 52 - Fotomicrografia da superfície polida das peças produzidas a partir das misturas OptiMIM B52 e B53, tendo a extracção aquosa do ligante sido realizada no CTCV e o resto do processamento na DURIT segundo o ciclo térmico CT OptiMIM.

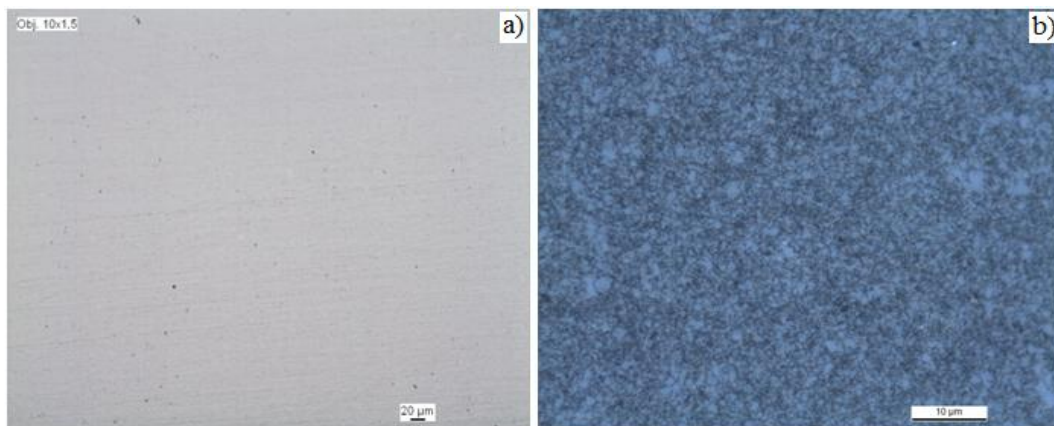


Fig. 53 - Fotomicrografias da superfície das peças produzidas a partir da mistura OptiMIM B53 e que foram submetidas a novo ciclo de sinterização SinterHIP a 1460°C: a) sem ataque; b) com ataque.

6 - Conclusões

Este estudo conduziu à caracterização do processo de produção de componentes em metal duro por injecção, principalmente em termos dos parâmetros intrínsecos mais relevantes, bem como de algumas peças produzidas por recurso a essa tecnologia.

Relativamente à etapa de injecção da mistura, foi possível concluir que os parâmetros de injecção terão de ser definidos em função do tipo de mistura e da geometria da peça a injectar.

No que concerne a extracção aquosa de ligante das peças, relevam:

- a impossibilidade de interrupção do processo;
- a influência da temperatura no processo. Verificou-se que, tanto para a mistura PolyMIM como para a OptiMIM B50, as melhores condições de extracção foram obtidas para a temperatura de 60°C;
- a influência da espessura das peças, tendo-se registado perdas de peso mais significativas nas peças de menor espessura.

Em termos dos ciclos térmicos aplicados na extracção térmica e sinterização foi possível chegar às seguintes conclusões:

- as peças produzidas a partir da mistura PolyMIM, e sujeitas aos ciclos térmicos CT PolyMIM ou DURIT + SinterHIP I, conduziram à obtenção de resultados muito idênticos em termos microestruturais e de propriedades mecânicas, e em grande consonância com os especificados pelo fabricante da mistura. No entanto, o ciclo térmico DURIT + SinterHIP I deu origem a uma redução na porosidade do tipo A.

Contudo, as peças que foram sujeitas ao ciclo térmico DURIT + SinterHIP II apresentavam heterogeneidade em termos de tamanho de grão, daí resultando uma diminuição acentuada das características mecânicas dos produtos obtidos.

Assim, o ciclo térmico DURIT + SinterHIP I foi considerado como sendo o melhor a aplicar às peças produzidas a partir desta mistura;

- as microestruturas das peças sujeitas a tempos de extracção aquosa de ligante mais curtos apresentavam carbono livre. No entanto, foi possível corrigir esta não conformidade através do alargamento do período de extracção aquosa de ligante ou pela alteração das condições de sinterização;

- as peças produzidas a partir da mistura OptiMIM B50 segundo os ciclos térmicos CT OptiMIM ou CTCV + SinterHIP II apresentavam micro e macroporosidade, com o consequente impacto sobre as propriedades mecânicas do material. No entanto, as peças que foram objecto de extracção térmica e sinterização de acordo com o ciclo CTCV + SinterHIP II apresentaram uma macroporosidade inferior relativamente às que foram submetidas ao ciclo CT OptiMIM;

- as peças produzidas a partir das misturas OptiMIM B52 e B53, para as quais a extracção aquosa de ligante foi realizada no CTCV e a sinterização na DURIT a uma temperatura de 1460°C em forno SinterHIP, não apresentavam macroporosidade e a microporosidade apresenta-se como residual.

Assim, o problema do aparecimento de micro e macroporosidade parece residir na deficiente extracção aquosa de ligante pelo que se impõe uma reformulação das condições operatórias utilizadas pela DURIT;

- as peças produzidas a partir das misturas OptiMIM S11 segundo os ciclos térmicos CT PolyMIM e DURIT + SinterHIP I apresentavam micro e macroporosidade. Contudo, é possível concluir que o ciclo térmico DURIT + SinterHIP I conduz à obtenção de melhores resultados pelo menos no que diz respeito à microporosidade. No entanto, dever-se-á prolongar o estudo visando otimizar as condições de mistura e de extracção de ligante empregues pela DURIT com vista a eliminar por completo a micro e macroporosidade das peças.

7 - Trabalhos futuros

Neste ponto são apresentadas algumas sugestões de trabalhos a desenvolver no futuro que permitiam complementar o estudo desenvolvido, nomeadamente:

- realizar novos ensaios para encontrar as melhores condições de extracção aquosa de ligante realizadas na DURIT de modo a combater o problema do aparecimento de micro e macroporosidade nas peças produzidas a partir da mistura OptiMIM;

- no caso da mistura OptiMIM S11, seria interessante desenvolver novos tipos de mistura com a finalidade de definir os melhores parâmetros de mistura e obter peças isentas de micro e macroporosidade.

Referências Bibliográficas

- [1] LIMA, Cristina. *Sinterização da Liga 50% Fe - 50% Ni*. Universidade São Francisco. Itatiba, 2009. São Paulo.
- [2] German, R. M. and Bose, A. *Injection molding of metals and ceramics*. Metal Powder Industries Federation, 1997. New Jersey
- [3] BONATO, M. *Resistência à Corrosão do Aço ABNT 316L Injectado Sinterizado*. Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná - Unidade Curitiba, 2003.
- [4] MATULA, G. *Carbide Allowed Composite Manufactured with the PIM Method*. Archives of Materials Science and Engineering, 2010. Vol.43 (2): 117-124.
- [5] TORRES, C. S.; Schaeffer, L. *Sinterização do Compósito Metal Duro WC- Co*. Revista Electrónica de Materiais e Processos, 2009. Vol.4.3: 58-63.
- [6] PRAKASH, L. *Powder Injection Moulding of Cemented Carbides: a global industry with a bright future*. Powder Injection Moulding International, 2007. Vol.1 (3): 17-24.
- [7] SANDVIK HARD MATERIALS. *Cemented Carbide, Sandvik New Developments and Applications*, 2005.
- [8] JOHNSON, J. L. *Powder Power*. USA. Cutting Tool Engineering Magazine, 2005. Vol. 60 (2).
- [9] Omar, M. A. et al. *Rapid debinding of 316L stainless steel injection moulded component*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. Vol. 140 (1-3): 397-400.
- [10] EPMA. *Metal Injection Moulding - A Manufacturing Process for Precision Engineering Components*. United Kingdom.
- [11] TANDON, R. 2001. *Metal Injection Molding*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology.
- [12] MIM-Technology by OESTERLE GmbH - <http://www.oesterle-gmbh.com/no/category-mim/advantages.htm> (acedido a 06 de Janeiro de 2011).
- [13] Barreiros, F. *Optimização da moldação por injeção de pós de resíduos industriais inorgânicos*, Departamento de Engenharia Mecânica - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2002. pp:10, 27. [14] *An Introduction to PIM Ceramic and Metal Injection Molding* - http://www.greenegroup.com/lit_mimtech.html (acedido a 06 de Janeiro de 2011)
- [15] Roberjot, S.; Auzène, D. *Investigations into water soluble binder systems for Powder Injection Moulding*. Powder Injection Moulding International, 2011. Vol. 5 (1): 54-57.
- [16] GERMAN, M.; Yang, M. J. *Nanophase and Superfine Cemented Carbides Processed by Powder Injection Molding*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1998. Vol. 16: 107-117.

- [17] Overview: Key Criteria For Selection MIM Technology - http://www.pim-international.com/designing_for_PIM/summary (acedido a 06 de Janeiro de 2011).
- [18] Supati, R.; Khor, K.A.; Tor, S.B. *Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding*. Materials Letters, 2000. Vol. 46 (2-3): 109-114.
- [19] - BONALDI, P. O.; Schaeffer, L. *Processo de Moldagem de Pós Metálicos por Injeção - Uma Revisão*. Processo de Engenharia - Metalurgia, 2008. Vol. 589: 164-167.
- [20] CHOI, S. H. et al. *The Effect Sintering Conditions on the Properties of WC-10wt % Co PIM Compacts*. Research on Chemical Intermediates, 2010. Vol. 36 (6-7): 743-748.
- [21] Xuanhua, Q.; Gao, J.; Lei, C. *Application of a Wax-based Binder in PIM of WC-TiC-Co Cemented Carbides*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2005. Vol. 23 (4-6): 273-277.
- [22] BAOJUN, Z.; Xuanhua, Q.; Ying, T. *Powder Injection Molding of WC-8%Co Tungsten Cemented Carbide*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2002. Vol. 20 (5-6): 389-394.
- [23] CHUANKRERKKUL, N.; Messer, P. F.; Davies, H. A. *Powder Injection Moulding of Cemented Carbides: Feedstock Preparation and Injection Moulding*. Journal of Metals, Materials and Minerals, 2007. Vol.17. (1): 53-57.
- [24] Jonsson, P.; Puide, M. *Method for making cemented carbide products*. Patente WO 2010/096003 A1.
- [25] SURI, P. et al. *Effect of Mixing on the Rheology and Particle Characteristics of Tungsten-based Powder Injection Molding Feedstock*. Materials Science and Engineering A, 2003. Vol. 356 (1-2): 337-344.
- [26] Viana, H. Aspectos da reometria, Aula 2. Disponível em: www3.fsa.br/materiais/Reologia%20-%20aula%202.pdf (acedido a 06 de Junho de 2011).
- [27] Somwangthanaroj, A. *Rheology and polymer characterization*, 2010. Disponível em: <http://pioneer.netserv.chula.ac.th/~sanongn1/course.html> (acedido a 06 de Junho de 2011).
- [28] PELLETIER, S. *Powder Injection Moulding and Micromoulding: Net Shaping of Metallic and Ceramic Components for Biomedical Applications*. Industrial Materials Institute, 2006. Canadá.
- [29] polyMIMDebinding Process in Detail - <http://www.polymim.com> (acedido a 28 de Dezembro de 2010).
- [30] The Unique Principle of Catalytic Debinding - http://www.catamold.de/ca/internet/Catamold/en/content/Microsite/Catamold/Produkt_und_Technologie/Katalytische_Entbinderung (acedido a 03 de Janeiro de 2011).

- [31] Soares, E., “Produção de Ferramentas em Metal Duro”, Palestra no âmbito da disciplina Materiais Avançados do curso Mestrado Integrado Engenharia de Metalurgia e Materiais, ano curricular 2009/2010;
- [32] Upadhyaya, G. *Cemented Tungsten Carbides - Production, Properties, and Testing*. Noyes Publications, 1998.
- [33] Consolidation of cemented carbides - Sintering of WC-Co hardmetals: 111 - 131
- [34] Jorge, H. *Compounding and processing of a water soluble binder for powder injection moulding*. Universidade do Minho, 2008.
- [35] SILIPLAST HE. *Thermoplastic injection moulding binder for stainless steel powder*, 2011. Disponível em: http://www.zschimmer-schwarz.com/SILIPLAST_HE/simon/zschimmer-schwarz/media/site/downloads/merkblatt/1_K_K_ENG_3094_20_1_600.pdf (acedido a 20 de Maio de 2011).
- [36] ISO 4505:1978 - *Hardmetals - Metallographic determination of porosity and uncombined carbon*.
- [37] Dias, A. M. S.; Miranda, J. S.; Godoy, G.C. *Avaliação da tenacidade à fratura através do ensaio de indentação em pastilhas de metal duro*. Revista matéria, 2009. Vol. 14. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11080/> (acedido a 08 de Maio de 2011).
- [38] ISO 28079:2009 - *Hardmetals - Palmqvist toughness test*.

Anexos

A. Análises por Difracção Raio-X

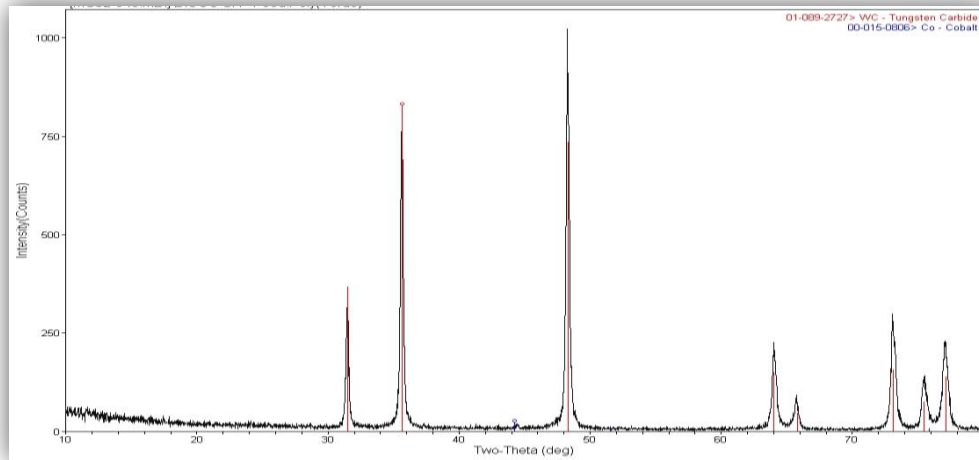


Fig. A1 - Diffractograma relativo a amostras, em verde, produzidas a partir da mistura PolyMIM.

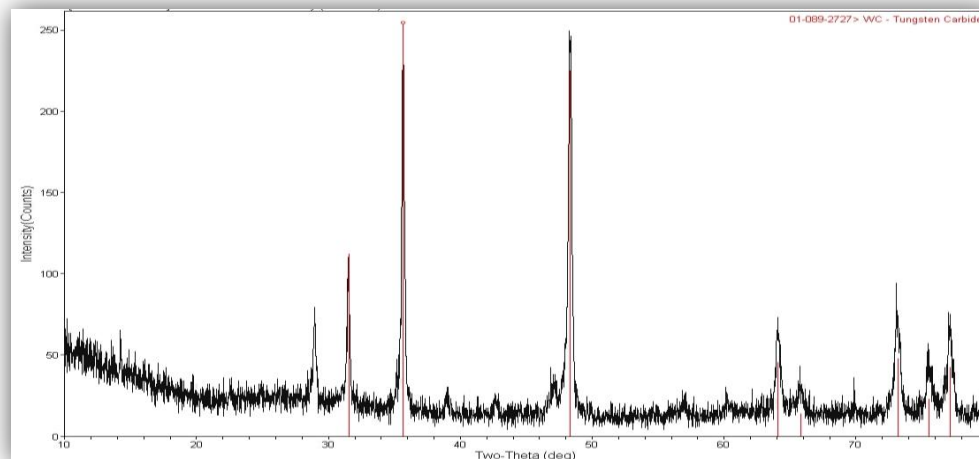


Fig. A2 - Diffractograma relativo a amostras produzidas a partir da mistura PolyMIM, após extracção aquosa do ligante.

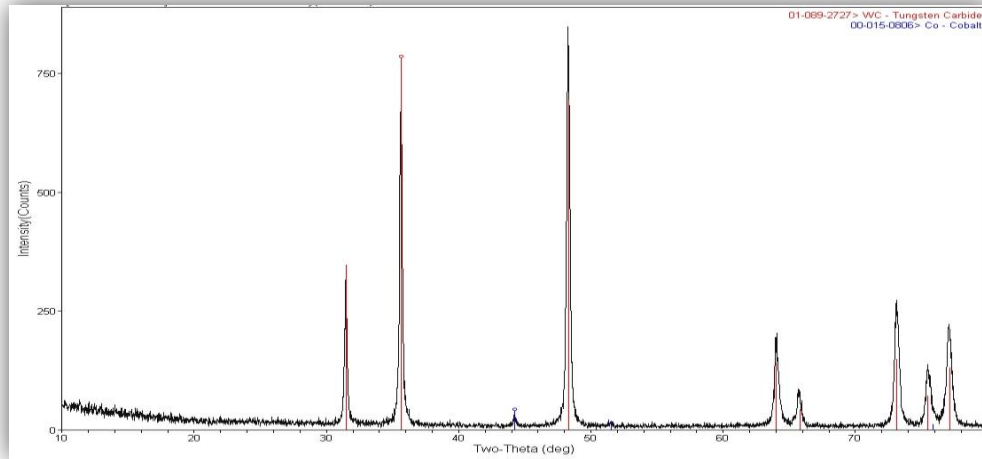


Fig. A3 - Diffractograma relativo a amostras produzidas a partir da mistura PolyMIM, após extracção térmica do ligante.

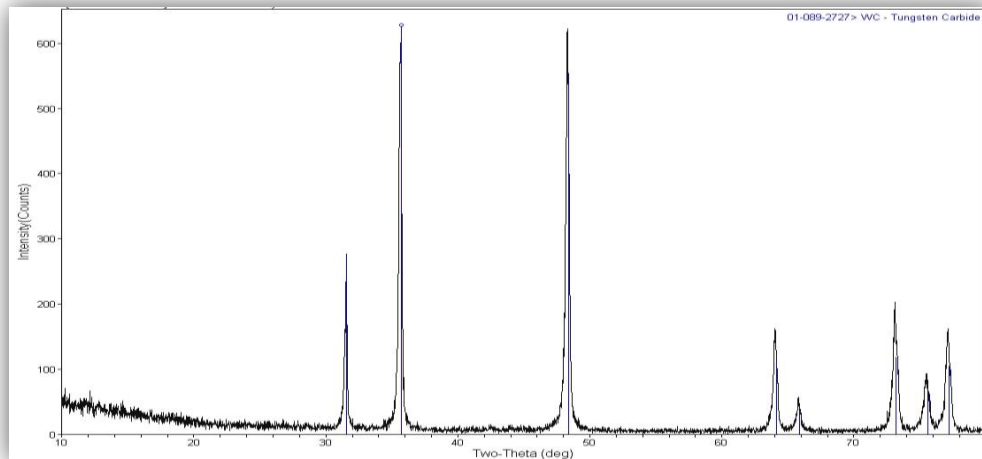


Fig. A4 - Diffractograma relativo a amostras produzidas a partir da mistura PolyMIM, após sinterização.

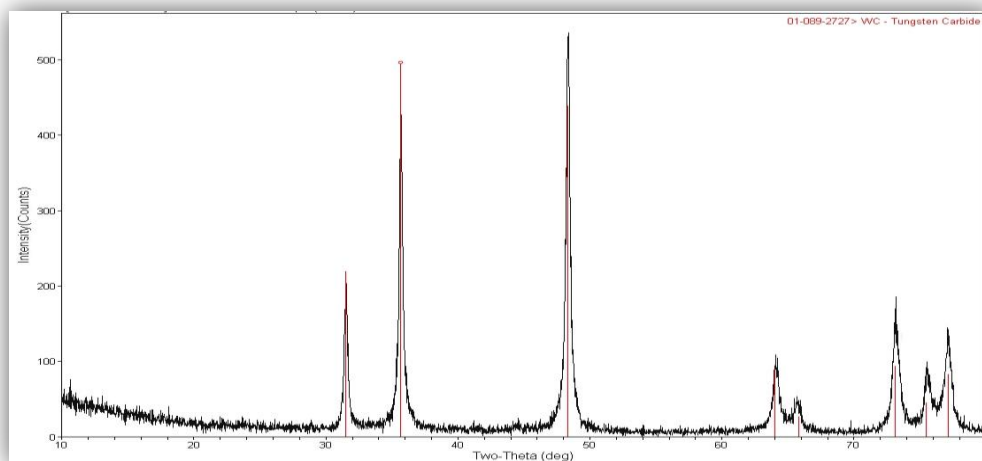


Fig. A5 - Diffractograma relativo a amostras produzidas a partir da mistura OptiMIM B50, em verde.

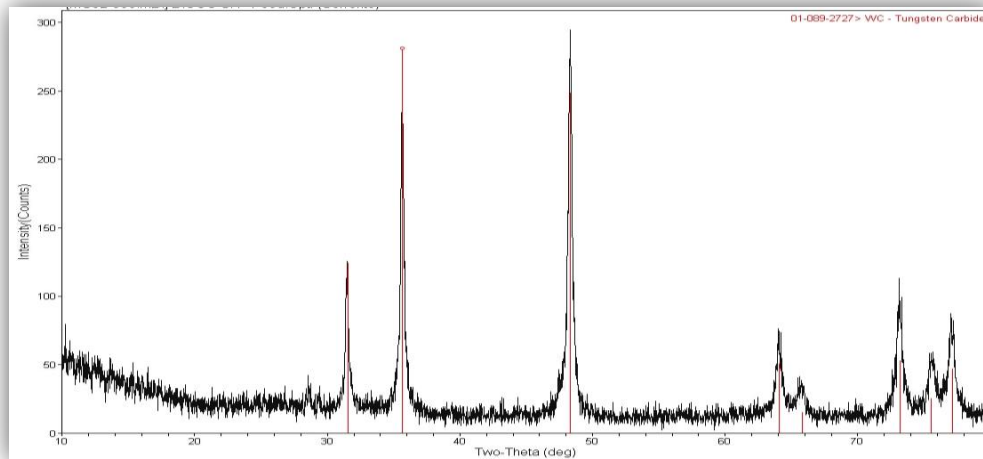


Fig. A6 - Difractograma relativo a amostras produzidas a partir da mistura OptiMIM B50, após extracção aquosa do ligante.

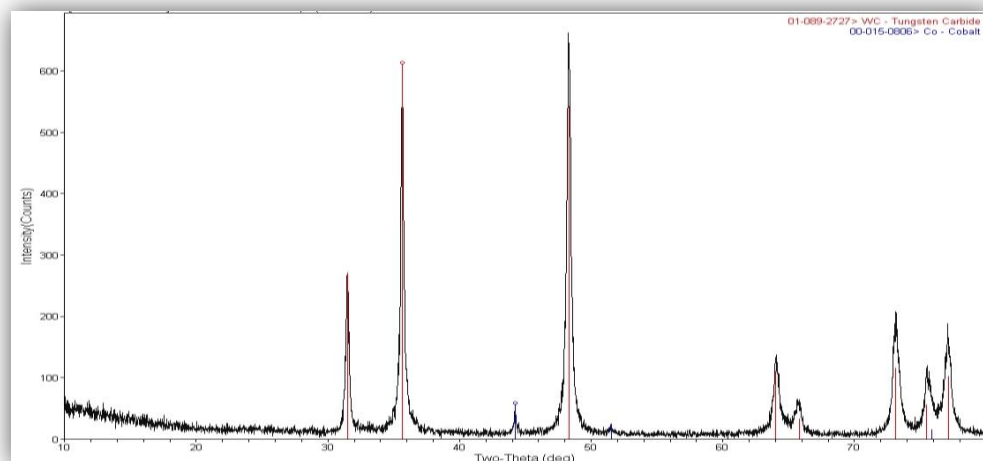


Fig. A7 - Difractograma relativo a amostras produzidas a partir da mistura OptiMIM B50, após extracção térmica do ligante.

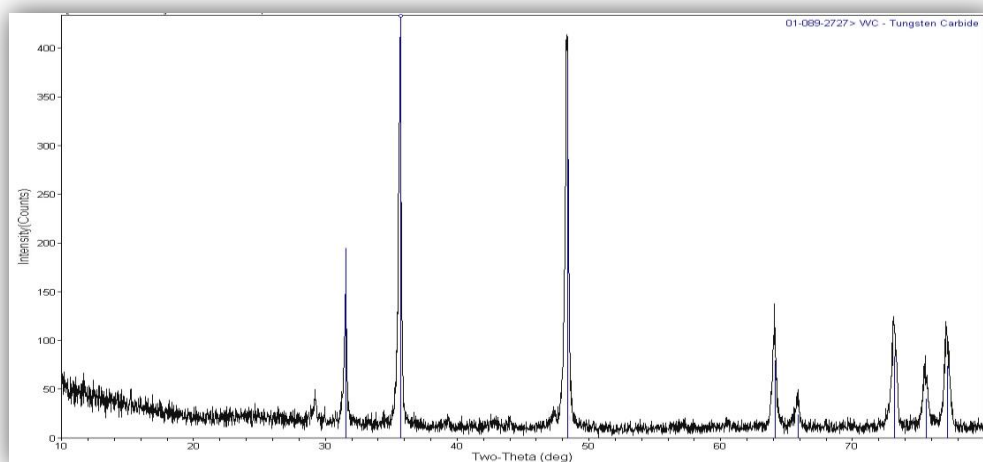


Fig. A8 - Difractograma relativo a amostras produzidas a partir da mistura OptiMIM B50, após sinterização.

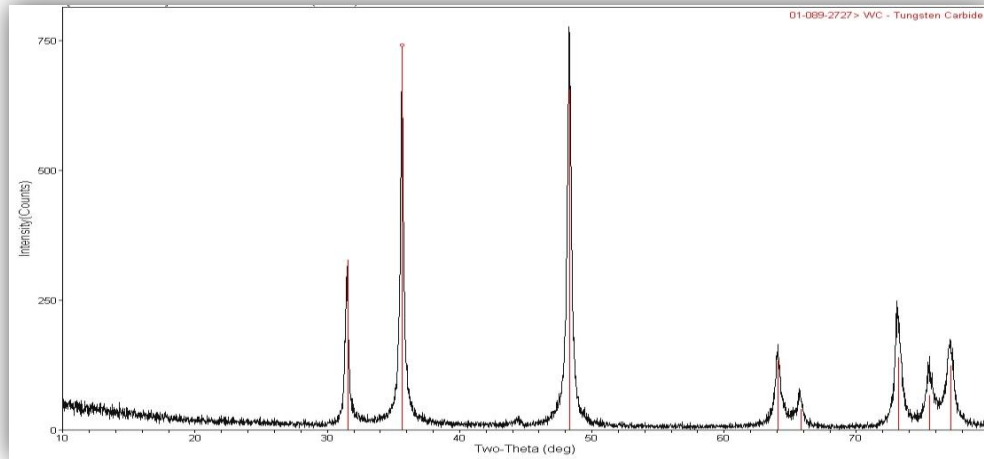


Fig. A9 - Difractograma relativo a amostras produzidas a partir da mistura OptiMIM S11, em verde.

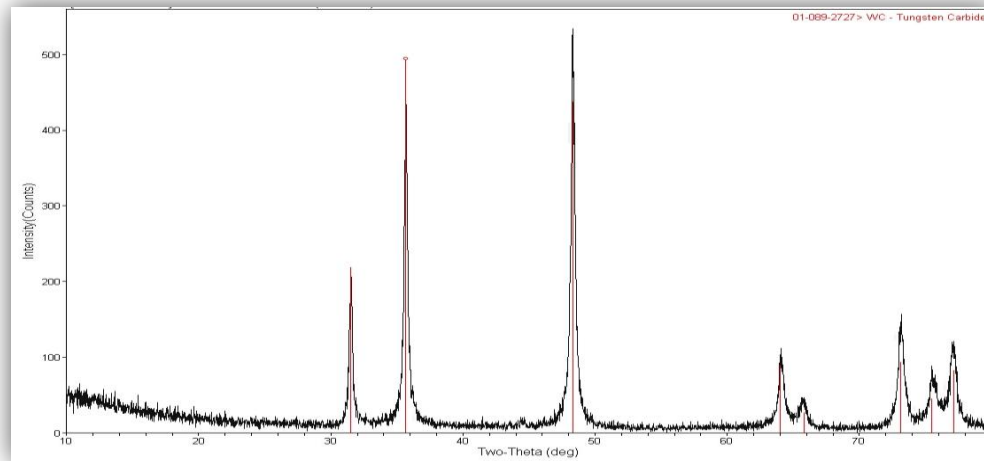


Fig. A10 - Difractograma relativo a amostras produzidas a partir da mistura OptiMIM S11, após extracção aquosa do ligante.

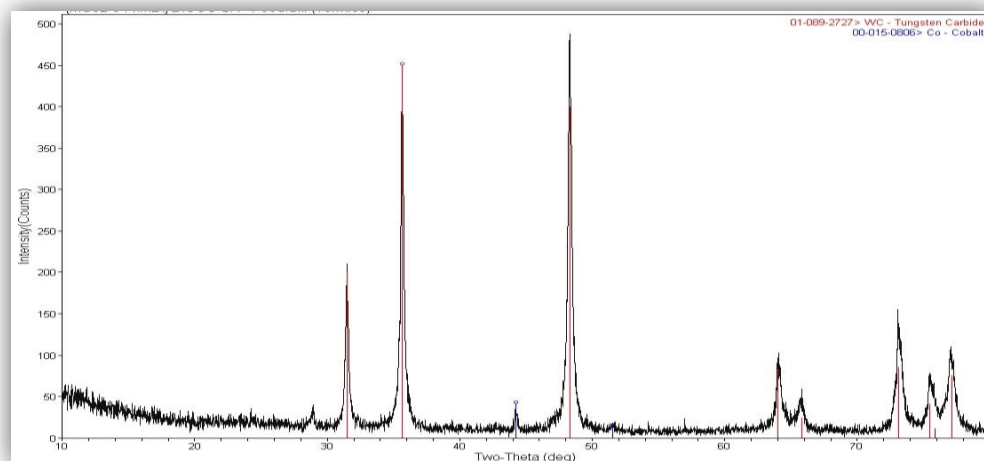


Fig. A11 - Difractograma relativo a amostras produzidas a partir da mistura OptiMIM S11, após extracção térmica do ligante.

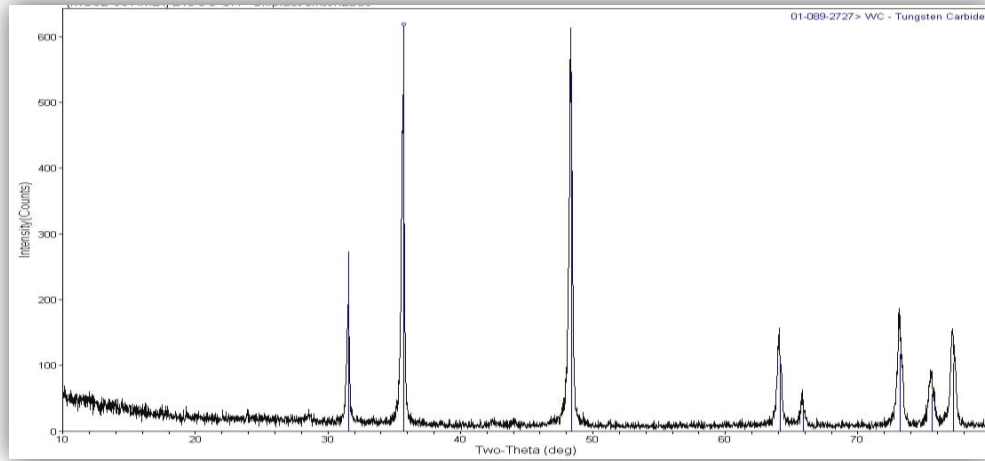


Fig. A12 - Diffractograma relativo a amostras produzidas a partir da mistura OptiMIM S11, após sinterização.

B. Controlo da perda de peso

Tabela B3 - Perda de peso das barras do tipo A produzidas a partir da mistura PolyMIM, com à extracção aquosa de ligante efectuada à temperatura ambiente.

Peça	Peça em verde	Peça após extracção aquosa		Peça após extracção térmica		Peça após sinterização		Perda peso total (%)
	Peso (g)	Peso (g)	Perda peso (%)	Peso (g)	Perda peso (%)	Peso (g)	Perda peso (%)	
1	8,8711	8,7706	1,1329	8,2556	5,8054	8,2237	0,3596	7,2979
2	8,9721	8,8081	1,8279	8,3455	5,1560	8,3136	0,3555	7,3394
3	9,0442	8,8423	2,2324	8,4149	4,7257	8,3809	0,3759	7,3340
4	8,8648	8,6620	2,2877	8,2454	4,6995	8,2141	0,3531	7,3403
5	8,7975	8,5004	3,3771	8,1775	3,6704	8,1459	0,3592	7,4066
6	8,9706	8,6299	3,7980	8,3386	3,2473	8,3087	0,3333	7,3785
7	8,7603	8,3990	4,1243	8,1413	2,9417	8,1135	0,3173	7,3833

Tabela B4 - Perda de peso das barras do tipo A produzidas a partir da mistura PolyMIM, com à extracção aquosa de ligante efectuada a 40 °C.

Peça	Peça em verde	Peça após extracção aquosa		Peça após extracção térmica		Peça após sinterização		Perda peso total (%)
	Peso (g)	Peso (g)	Perda peso (%)	Peso (g)	Perda peso (%)	Peso (g)	Perda peso (%)	
1	8,9100	8,7896	1,3513	8,2981	5,5163	8,2527	0,5095	7,3771
2*	8,9055	8,7142	2,1481	-	-	-	-	-
3	8,5593	8,3291	2,6895	7,9594	4,3193	7,9254	0,3972	7,4060
4	8,7987	8,5323	3,0277	8,1851	3,9460	8,1512	0,3853	7,3590
5*	8,6567	8,3235	3,8490	-	-	-	-	-
6	8,7241	8,3730	4,0245	8,1158	2,9482	8,0764	0,4516	7,4243
7	8,7091	8,3421	4,2140	8,1005	2,7741	8,0585	0,4823	7,4704

Tabela B3 - Perda de peso das barras do tipo A produzidas a partir da mistura PolyMIM, com à extracção aquosa de ligante efectuada a 60 °C.

Peça	Peça verde	Peça após extracção aquosa		Peça após extracção térmica		Peça após sinterização		Perda peso total (%)
	Peso (g)	Peso (g)	Perda peso (%)	Peso (g)	Perda peso (%)	Peso (g)	Perda peso (%)	
1	9,0223	8,8809	1,5672	8,3816	5,5341	8,3648	0,1862	7,2875
2	8,9892	8,7671	2,4707	8,3506	4,6333	8,3333	0,1925	7,2965
3	8,8094	8,5550	2,8878	8,1806	4,2500	8,1557	0,2827	7,4205
4	9,2426	8,9444	3,2264	8,5840	3,8993	8,5635	0,2218	7,3475
5	8,8384	8,4924	3,9147	8,2052	3,2495	8,1838	0,2421	7,4063
6	8,5821	8,2329	4,0689	7,9695	3,0692	7,9486	0,2435	7,3816
7	9,0395	8,6517	4,2901	8,3784	3,0234	8,3536	0,2744	7,5878

Tabela B4 - Perda de peso das barras do tipo B produzidas a partir da mistura PolyMIM, com extracção aquosa de ligante efectuada a 40 °C.

Peça	Peça em verde	Peça após extracção aquosa		Peça após extracção térmica		Peça após sinterização		Perda peso total (%)
	Peso (g)	Peso (g)	Perda peso (%)	Peso (g)	Perda peso (%)	Peso (g)	Perda peso (%)	
1	17,7801	17,3079	2,6558	16,4843	4,6321	16,4403	0,2475	7,5354
2	17,9327	17,2705	3,6927	16,6311	3,5656	16,5768	0,3028	7,5611
3	17,9328	17,2280	3,9302	16,6383	3,2884	16,5962	0,2348	7,4534
4	17,9352	17,2170	4,0044	16,6425	3,2032	16,5862	0,3139	7,5215

Tabela B5 - Perda de peso das peças pivot produzidas a partir da mistura PolyMIM, com extracção aquosa de ligante efectuada a 60 °C.

Peça	Peça em verde	Peça após extracção aquosa		Peça após extracção térmica		Peça após sinterização		Perda peso total (%)
	Peso (g)	Peso (g)	Perda peso (%)	Peso (g)	Perda peso (%)	Peso (g)	Perda peso (%)	
1*	33,9879	33,1639	2,4244	-	-	-	-	-
2	33,6685	32,5400	3,3518	31,2651	3,7866	31,1934	0,2130	7,3514
3	34,0254	32,7558	3,7313	31,5782	3,4609	31,5084	0,2051	7,3974
4	33,8993	32,5152	4,0830	31,4776	3,0608	31,3865	0,2687	7,4125

*esta peça partiu durante a etapa de extracção térmica do ligante

Tabela B6 - Perda de peso das barras do tipo A produzidas a partir da mistura OptiMIM B50, com extracção aquosa de ligante efectuada à temperatura ambiente.

Peça	Peça em verde	Peça após extracção aquosa		Peça após extracção térmica		Peça após sinterização		Perda peso total (%)
	Peso (g)	Peso (g)	Perda peso (%)	Peso (g)	Perda peso (%)	Peso (g)	Perda peso (%)	
1	8,3073	8,1673	1,6853	7,602	6,8049	7,5859	0,1938	8,6839
2	8,5839	8,3627	2,5769	7,8464	6,0148	7,8292	0,2004	8,7920
3	8,6004	8,3298	3,1464	7,8572	5,4951	7,8412	0,1860	8,8275
4	8,4176	8,1197	3,5390	7,6981	5,0086	7,6802	0,2127	8,7602
5	8,4584	8,0860	4,4027	7,7345	4,1556	7,7171	0,2057	8,7641
6	8,4996	8,1050	4,6426	7,7687	3,9567	7,7507	0,2118	8,8110
7	8,2773	7,8812	4,7854	7,5622	3,8539	7,5431	0,2308	8,8700

Tabela B7 - Perda de peso das barras do tipo A produzidas a partir da mistura OptiMIM B50, com extracção aquosa de ligante efectuada a 40 °C.

Peça	Peça em verde	Peça após extracção aquosa		Peça após extracção térmica		Peça após sinterização		Perda peso total (%)
	Peso (g)	Peso (g)	Perda peso (%)	Peso (g)	Perda peso (%)	Peso (g)	Perda peso (%)	
1	8,3182	8,1298	2,2649	7,5954	6,4245	7,5847	0,1286	8,8180
2*	8,3307	8,0757	3,0610	-	-	-	-	-
3	8,3892	8,0868	3,6046	7,6682	4,9898	7,6551	0,1562	8,7505
4	8,6561	8,3177	3,9094	7,9110	4,6984	7,8962	0,1710	8,7787
5*	8,4402	8,0508	4,6136	-	-	-	-	-
6	8,4320	8,0314	4,7510	7,7147	3,7559	7,7003	0,1708	8,6776
7	8,5635	8,1417	4,9256	7,8447	3,4682	7,8279	0,1962	8,5899

*peça utilizada para análise em SEM/EDS.

Tabela B8 - Perda de peso das barras do tipo A produzidas a partir da mistura OptiMIM B50, com extracção aquosa de ligante efectuada a 60 °C.

Peça	Peça em verde	Peça após extracção aquosa		Peça após extracção térmica		Peça após sinterização		Perda peso total (%)
	Peso (g)	Peso (g)	Perda peso (%)	Peso (g)	Perda peso (%)	Peso (g)	Perda peso (%)	
1	8,3538	8,1629	2,2852	7,6528	6,1062	7,6390	0,1652	8,5565
2	8,5773	8,2922	3,3239	7,8481	5,1776	7,8343	0,1609	8,6623
3	8,3644	8,0485	3,7767	7,6521	4,7391	7,6371	0,1793	8,6951
4	8,6075	8,2513	4,1383	7,8858	4,2463	7,8687	0,1987	8,5832
5	8,6508	8,2486	4,6493	7,9215	3,7812	7,9028	0,2162	8,6466
6	8,7046	8,2735	4,9526	7,9685	3,5039	7,9473	0,2436	8,6999
7	8,5981	8,1554	5,1488	7,8878	3,1123	7,8604	0,3187	8,5798

Tabela B9 - Perda de peso das barras do tipo B produzidas a partir da mistura OptiMIM B50, com extracção aquosa de ligante efectuada a 40 °C.

Peça	Peça em verde	Peça após extracção aquosa		Peça após extracção térmica + sinterização		Perda peso total (%)
	Peso (g)	Peso (g)	Perda peso (%)	Peso (g)	Perda peso (%)	
1	17,0476	16,4035	3,7782	15,5848	4,8024	8,58068
2	17,1550	16,4004	4,3987	15,6045	4,6395	9,03818
3	17,0704	16,2629	4,7304	15,6982	3,3081	8,03848
4	17,1257	16,2750	4,9674	15,6598	3,5923	8,55965

C. Controlo dimensional

Tabela C1 - Controlo dimensional das barras do tipo A produzidas a partir da mistura PolyMIM, com extracção aquosa de ligante efectuada à temperatura ambiente.

Peça	Peça em verde			Peça sinterizada			Contração total			Contração volúmica (%)
	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (%)	w (%)	t (%)	
1	30,07	10,05	4,05	23,63	7,84	3,15	21,42	21,99	22,22	52,32
2	29,95	10,07	4,05	23,4	7,80	3,12	21,87	22,54	22,96	53,38
3	30,04	10,04	4,03	22,98	7,80	3,12	23,50	22,31	22,58	53,99
4	30,10	10,05	4,04	23,50	7,85	3,11	21,93	21,89	23,02	53,06
5	29,68	10,05	4,04	22,90	7,83	3,12	22,84	22,09	22,77	53,58
6	29,30	10,06	4,05	22,60	7,82	3,12	22,87	22,27	22,96	53,81
7	29,71	10,04	4,05	23,39	7,80	3,12	21,27	22,31	22,96	52,88

Tabela C2 - Controlo dimensional das barras do tipo A produzidas a partir da mistura PolyMIM, com extracção aquosa de ligante efectuada a 40°C

Peça	Peça em verde			Peça sinterizada			Contração total			Contração volúmica (%)
	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (%)	w (%)	t (%)	
1	29,76	10,07	4,05	22,94	7,79	3,13	22,92	22,64	22,72	53,92
2*	29,79	10,06	4,02	-	-	-	-	-	-	-
3	29,27	10,04	4,03	22,53	7,69	3,13	23,03	23,41	22,33	54,21
4	30,14	10,05	4,00	23,2	7,74	3,12	23,03	22,99	22,00	53,76
5*	29,54	10,04	4,03	-	-	-	-	-	-	-
6	29,73	10,04	4,00	22,95	7,71	3,1	22,81	23,21	22,50	54,06
7	29,60	10,04	4,03	22,79	7,71	3,13	23,01	23,21	22,33	54,08

*peças utilizadas para análise em SEM/EDS.

Tabela C3 - Controlo dimensional das barras do tipo A produzidas a partir da mistura PolyMIM, com extracção aquosa de ligante efectuada a 60°C.

Peça	Peça em verde			Peça sinterizada			Contração total			Contração volúmica (%)
	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (%)	w (%)	t (%)	
1	30,1	10,04	4,03	23,14	7,82	3,12	23,12	22,11	22,58	53,64
2	30,02	10,04	4,04	23,21	7,82	3,13	22,68	22,11	22,53	53,34
3	30,05	10,06	4,06	23,65	7,84	3,11	21,30	22,07	23,40	53,02
4	30,12	10,05	4,05	22,95	7,80	3,14	23,80	22,39	22,47	54,15
5	29,73	10,05	4,03	22,66	7,80	3,13	23,78	22,39	22,33	54,06
6	30,57	10,04	4,04	23,36	7,83	3,14	23,5852	22,012	22,277	53,68
7	30,07	10,05	4,04	23,71	7,83	3,15	21,1506	22,0896	22,03	52,10

Tabela C4 - Controlo dimensional das barras do tipo B produzidas a partir da mistura PolyMIM, com extracção aquosa de ligante efectuada a 40°C.

Peça	Peça em verde			Peça sinterizada			Contração total			Contração volúmica (%)
	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (%)	w (%)	t (%)	
1	59,43	10,00	4,04	46,08	7,83	3,09	22,46	21,70	23,51	53,57
2	59,53	10,00	4,02	46,14	7,77	3,14	22,49	22,30	21,89	52,96
3	59,49	10,01	4,05	46,06	7,78	3,10	22,58	22,278	23,46	53,94
4	59,51	10,01	4,02	46,04	7,76	3,12	22,63	22,478	22,39	53,45

Tabela C5 - Controlo dimensional das peças pivot produzidas a partir da mistura PolyMIM, com extracção aquosa de ligante efectuada a 40°C.

Peça	Peça em verde			Peça sinterizada			Contração total			Contração volúmica (%)
	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (%)	w (%)	t (%)	
1*	47,21	15,03	8,90	-	-	-	-	-	-	-
2	47,2	15,02	8,85	36,67	11,66	6,89	22,31	22,37	22,15	53,05
3	47,2	15,04	8,89	36,73	11,67	6,89	22,18	22,4	22,5	53,20
4	47,21	15,07	8,95	36,78	11,66	6,91	22,09	22,63	22,79	53,46

*esta peça partiu durante a sinterização.

Tabela C6 - Controlo dimensional das barras do tipo A produzidas a partir da mistura OptiMIM B50, com extracção aquosa de ligante efectuada à temperatura ambiente.

Peça	Peça em verde			Peça após extracção aquosa			Peça após sinterização			Contração linear total			Contração volumétrica (%)
	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (%)	w (%)	t (%)	
1	29,44	10,16	4,07	29,6	10,45	4,05	22,72	7,74	3,08	22,83	23,82	24,32	55,51
2	30,26	10,16	4,13	30,35	10,13	4,13	23,29	7,80	3,10	23,03	23,23	24,94	55,65
3	30,23	10,16	4,09	30,15	10,12	4,08	23,24	7,79	3,09	23,12	23,33	24,45	55,47
4	29,73	10,03	3,94	29,76	10,11	4,05	22,89	7,75	3,10	23,01	22,73	21,32	53,19
5	29,90	10,01	3,96	29,88	10,09	4,05	23,10	7,74	3,10	22,74	22,68	21,72	53,24
6	29,81	10,06	4,04	29,77	10,08	4,13	22,96	7,77	3,13	22,98	22,76	22,52	53,91
7	29,34	10,03	3,96	29,28	10,09	4,05	22,63	7,81	3,09	22,87	22,13	21,97	53,14

Tabela C7 - Controlo dimensional das barras do tipo A produzidas a partir da mistura OptiMIM B50, com extracção aquosa de ligante efectuada a 40°C.

Peça	Peça em verde			Peça após extracção aquosa			Peça após sinterização			Contração linear total			Contração volumétrica (%)
	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (%)	w (%)	t (%)	
1	29,83	10,13	4,08	29,80	10,10	4,05	23,24	7,75	3,10	22,09	23,49	24,02	54,71
2*	30,08	10,15	4,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	30	10,14	4,07	29,93	10,11	4,06	23	7,78	3,10	23,33	23,27	23,83	55,20
4	30,41	10,15	4,11	30,29	10,13	4,08	23,32	7,91	3,10	23,31	22,06	24,57	54,92
5*	29,65	10,00	3,95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	29,93	10,01	3,93	29,88	10,06	4,04	23,12	7,75	3,11	22,75	22,58	20,87	52,67
7	30,26	9,98	3,93	30,16	10,04	4,04	23,46	7,78	3,10	22,47	22,04	21,112	52,33

*peças utilizadas para análise em SEM/EDS.

Tabela C8 - Controlo dimensional das barras do tipo A produzidas a partir da mistura OptiMIM B50, com extracção aquosa de ligante efectuada a 60°C.

Peça	Peça em verde			Peça sinterizada			Contração linear total			Contração volumétrica (%)
	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (%)	w (%)	t (%)	
1	29,46	10,08	4,06	22,78	7,80	3,09	22,67	22,62	23,89	54,46
2	30,34	10,06	4,10	23,46	7,79	3,11	22,68	22,56	24,15	54,58
3	29,44	10,03	4,07	22,70	7,82	3,12	22,89	22,03	23,34	53,92
4	30,42	10,05	4,06	23,50	7,80	3,10	22,75	22,39	23,65	54,22
5	30,50	10,04	4,08	23,61	7,80	3,12	22,59	22,31	23,53	54,01
6	30,58	10,06	3,99	23,65	7,80	3,11	22,66	22,47	22,06	53,26
7	30,49	10,04	3,94	23,56	7,81	3,17	22,73	22,21	19,54	51,64

Tabela C9 - Controlo dimensional das barras do tipo B produzidas a partir da mistura OptiMIM B50, com extracção aquosa de ligante efectuada a 40°C.

Peça	Peça em verde			Peça sinterizada			Contração linear total			Contração volumétrica (%)
	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (mm)	w (mm)	t (mm)	l (%)	w (%)	t (%)	
1	60,28	10,16	4,11	46,32	7,81	3,10	23,16	23,13	24,57	55,45
2	60,32	10,16	4,09	46,55	7,75	3,10	22,83	23,72	24,21	55,38
3	60,33	10,15	4,09	46,48	7,73	3,10	22,96	23,84	24,21	55,53
4	60,33	10,13	4,09	46,50	7,75	3,09	22,92	23,49	24,45	55,45