



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**COMPACTAÇÃO ISOSTÁTICA A QUENTE DO PÓ
DE AÇO RÁPIDO AISI M2**

JOÃO FRANKLIN LIBERATI

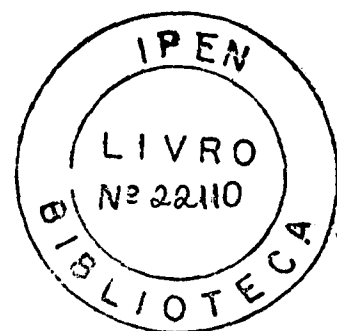
**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:
Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho**

**São Paulo
2001**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**COMPACTAÇÃO ISOSTÁTICA A QUENTE DO PÓ
DE AÇO RÁPIDO AISI M2**



JOÃO FRANKLIN LIBERATI

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho

SÃO PAULO
2001

É mais freqüente que a confiança seja gerada pela ignorância do que pelo conhecimento; são os que conhecem pouco, e não os que conhecem muito, os que afirmam tão positivamente que este ou aquele problema nunca será solucionado pela ciência.

Charles Darwin

Aos meus pais João Baptista
Liberati (em memória) e Deolinda
Izabel R. Liberati.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho pela atenção, sugestões, incentivo e apoio na execução do trabalho.

Aos professores do curso de Pós-Graduação do IPEN que ministraram as disciplinas como parte necessária a conclusão do trabalho.

Em especial aos amigos de pós-graduação do Laboratório de Metalurgia do Pó - IPEN, Aroldo José Mourisco, Edval Gonçalves de Araújo, Edmara Marques Rodrigues da Silva, Antonio Fernando Cambiucci, Henrique Akira Ishii, João Vicente Zampieron, Lúcio Salgado, Luzinete Pereira Barbosa e Ronildo Menezes pelos longos tempos de conversas, amizade e convivência.

Aos funcionários do Laboratório de Metalurgia do Pó, Alan Naor da Silva, Odília C. S. Ribeiro, Rejane A. Nogueira, Cláudio José Rocha e Maurício D. M. Neves, pelo apoio e incentivo.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pelo uso de suas instalações, em especial aos funcionários do IEO/ IPEN e aos funcionários da Pós-Graduação.

COMPACTAÇÃO ISOSTÁTICA A QUENTE DO PÓ DE AÇO RÁPIDO AISI M2

João Franklin Liberati

RESUMO

A Compactação isostática a quente (CIQ / *Hot isostatic pressing* – HIP) é uma técnica de metalurgia do pó para produção de pré-formas ou peças. No Brasil este processo ainda não é usado industrialmente e em termos de pesquisa sua principal aplicação está voltada para a área de cerâmica fina.

Este estudo desenvolveu a técnica de encapsulamento metálico de pó solto ou pré-formas para posterior compactação isostática a quente, visando à obtenção de peças de aço rápido M2, com relação altura/diâmetro (h/d) maior do que três.

Os experimentos de HIP foram realizados nas seguintes condições:

- 1) pré-formas obtidas por compactação uniaxial e sem encapsulamento metálico;
- 2) encapsulamento metálico de pó solto;
- 3) pré-formas obtidas na compactação uniaxial ($h/d < 3$) e por compactação isostática a frio ($h/d > 3$) e encapsulamento metálico.

As amostras obtidas pela condição 1 atingiram apenas 82% da densidade teórica. Já na condição 2, as peças obtidas apresentaram mais de 98% da densidade teórica. No entanto, houve acentuada distorção da forma inicial.

A condição 3 produziu amostras com alta densidade, acima de 98% da teórica, e sem distorções.

A análise microestrutural das amostras processadas por HIP, quando comparadas com as obtidas por sinterização com presença de fase líquida e por metalurgia convencional, mostra uma maior homogeneidade na distribuição dos carbonetos e um menor tamanho médio de grãos de austenita e dos carbonetos.

HOT ISOSTATIC PRESSING OF HIGH SPEED STEEL POWDER AISI M2

João Franklin Liberati

ABSTRACT

The hot isostatic compaction is a powder metallurgy technique for production of preforms or parts. In Brazil, such a process has not been used industrially yet and concerning researches its main application has been done on fine ceramics.

The present study developed the technique of metallic encapsulation of the non-compacted powder, as well as compacted preforms for subsequent hot isostatic compaction, aiming to obtain parts of high speed steels M2 having length/diameter ratio (h/d) higher than three.

The HIP experiments were done in the following conditions:

- 1) preforms obtained by uniaxial compaction and without metallic encapsulation;
- 2) metallic encapsulation of non-compacted powder;
- 3) preforms obtained by uniaxial compaction ($h/d < 3$) and by cold isostatic compaction ($h/d > 3$) followed by metallic encapsulation.

The samples obtained in condition 1 attained only 82% of the theoretical density. The samples obtained in condition 2, presented more than 98% of the theoretical density; however, this condition resulted in important distortions from the initial shape.

Condition 3 resulted in samples having high densities, over 98% of the theoretical density, without distortions.

Microstructural analysis of the samples processed by HIP showed higher homogeneity of carbide distribution, smaller carbides and smaller grain size of austenite when compared to samples produced by liquid phase sintering or by conventional metallurgy.

SUMÁRIO

	<u>Página</u>
<u>I. Introdução</u>	01
I.1 – Objetivos e justificativa	01
I.2 – Estruturação da Tese	01
<u>II. Revisão da Literatura</u>	03
II.1 – Aços Ferramentas	03
II.1.1 – Aços Rápidos	04
II.1.2 – Processamento de Aços Rápidos	06
II.1.2.1 – Aços Rápidos Convencionais	08
II.1.2.2 – Aços Rápidos Produzidos por Metalurgia do Pó	08
II.2 – Compactação	12
II.2.1 - Compactação Isostática a Frio	14
II.2.1.1 – Tipos de Moldagem por CIP	14
II.2.1.2 – Os Fluidos de Pressurização	16
II.2.1.3 – Características Especiais da CIP	17
II.2.1.4 – Moldes para CIP	18
II.2.1.5 – Tipo de Material do Molde	19
II.2.1.6 – Estrutura e Dimensões dos Moldes	20
II.3 – Compactação Isostática a Quente	24
II.3.1 – Histórico	24
II.3.2 – Mecanismos atuantes na HIP	27
II.3.3– Métodos de Compactação Isostática a Quente	29
a) Método de HIP sem Cápsula	29

b) Método de HIP com Cápsula	30
II 3.4 - Tipos de controle de pressão e temperatura	36
II.4 – Sinterização	37
II.4.1 – Sinterização com Fase Líquida	37
II.4.2 – Estágios da Sinterização com Fase Líquida	39
II.4.3 – Sinterização Supersolidus (SS)	41
II.4.4 – A Sinterização do aço Rápido M2	44
<u>III. Materiais e Métodos</u>	46
III.1 – Materiais	46
III.2 – Métodos	46
<u>IV. Resultados e Discussão</u>	54
IV.1 – Características do Pó	54
IV.2 – Compactação isostática a frio	55
IV.3 – Compactação isostática a quente	57
IV.4 - Microestrutura	61
<u>V. Conclusões e Sugestões</u>	66
V.1 - Conclusões	66
V.2 – Sugestões para trabalhos futuros	67
<u>VI. Referência Bibliográfica</u>	68

I.INTRODUÇÃO

I.1 – OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

A compactação isostática a quente (CIQ / *Hot isostatic pressing* - HIP) é um dos processos utilizados comercialmente para consolidação de uma ampla gama de pós metálicos e cerâmicos até a densidade teórica, para a obtenção das propriedades exigidas nas aplicações: de alto desempenho da indústria aeroespacial, de componentes das indústrias petrolífera e nuclear e na fabricação de ferramentas e peças resistentes ao desgaste.

Esta dissertação insere-se numa linha de pesquisa desenvolvida, desde 1990, no Laboratório de Metalurgia do Pó do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, que visa a produção de peças de aço rápido ou de compósitos de matriz metálica resistentes ao desgaste.

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver a técnica de encapsulamento metálico, de pó solto ou pré-compactado, para a produção por compactação isostática a quente de peças com razão altura/diâmetro maior do que três.

Um objetivo complementar foi comparar as microestruturas de peças de aço rápido AISI M2 obtidas por metalurgia convencional, sinterização com fase líquida e as processadas por compactação isostática a quente.

I.2 – ESTRUTURAÇÃO DA TESE

As ferramentas teóricas utilizadas nesta exposição são detalhadas no capítulo 2: Revisão da Literatura que também constituem o suporte para a análise dos resultados, estando sistematizadas da seguinte forma:

No item **II.1** da revisão são discutidas a evolução histórica e as principais propriedades dos aços ferramenta, dando ênfase às características químicas e microestruturais dos aços rápidos produzidos por metalurgia do pó.

No item **II.2** descreve-se a compactação isostática a frio, os tipos de equipamentos utilizados e os materiais para a confecção dos moldes.

No item **II.3** tem-se uma revisão da técnica de compactação isostática a quente com ênfase nos tipos de encapsulamento possíveis de serem utilizados.

O item **II.4** versa sobre os aspectos fundamentais da sinterização com presença de fase líquida, detalhando a sinterização *supersolidus*, típica dos aços rápidos, com especial atenção ao mecanismo de sinterização do aço rápido M2.

O procedimento experimental utilizado nos ensaios é descrito no terceiro capítulo, seguindo-se os resultados e discussão no capítulo quatro.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões da pesquisa e, finalmente, no capítulo seis são enumeradas as referências bibliográficas consultadas para a elaboração desta Dissertação.

II. REVISÃO DA LITERATURA

II.1 - AÇOS FERRAMENTA

Os aços ferramenta são ligas ferrosas complexas que contêm elevados teores tungstênio, molibdênio, vanádio, manganês e cromo, além de outros elementos, o que possibilita sua utilização na produção de ferramentas de corte e de conformação¹.

A primeira aplicação dos aços foi para a fabricação de ferramentas e armas, devido a sua alta resistência mecânica e poder de corte. Apenas no início do século 20 é que os aços começaram a ser largamente usados para outros propósitos. Atualmente, os aços ferramenta representam cerca de 1% do volume total dos aços produzidos².

Robert Mushet descobriu acidentalmente, em 1868, que um aço com manganês e tungstênio temperava ao ar e resultava em um material com excelentes propriedades de dureza a quente e de resistência ao desgaste, o que possibilitou sua utilização em operações de usinagem de materiais de alta dureza. A composição química do aço de Mushet era 2%C, 2,5%Mn e 7%W².

Em 1898, Taylor estudou a necessidade de se realizar, para cada composição química, tratamentos térmicos precisos para a otimização das propriedades dos aços ferramenta. Sua pesquisa mostrou que os aços ao tungstênio podiam ser aquecidos a temperaturas muito superiores às utilizadas normalmente pelos fabricantes da época. Além disso, produziu um aço que se tornou protótipo dos aços rápidos modernos, cuja composição era: 0,70%C, 14%W e 4%Cr².

Por causa da Segunda Guerra Mundial foi efetuada a substituição do tungstênio por molibdênio em algumas categorias de aços ferramenta, o que ocasionou uma redução de até 40% do custo inicial dos aços rápidos. Atualmente, os aços ao molibdênio (classe M) correspondem a mais de 95% de toda a produção de aços rápidos nos Estados Unidos¹.

O desenvolvimento dos aços ferramenta nas décadas de 60 a 80 pode ser dividido em duas vertentes: a ação de elementos químicos (C, S, N, Si, Co, Al) e o

refinamento da estrutura através da utilização das técnicas de metalurgia do pó. Ambos os enfoques visam promover a melhora no desempenho das ferramentas a altas velocidades de corte, mantendo-se a alta tenacidade.

Os aços ferramenta fabricados pelas técnicas convencionais (fusão, lingotamento e forjamento) possuem, atualmente, segundo a AISI - *American Iron and Steel Institute*, cerca de 100 composições diferentes, das quais aproximadamente 40 são as mais utilizadas².

II.1.1. - AÇOS RÁPIDOS

Os aços rápidos são uma classe dos aços ferramenta que apresentam muitas características metalúrgicas em comum, apesar da marcante diversidade de composição química, são assim designados pela capacidade que apresentam de usinar materiais a elevadas velocidades de corte. Eles possuem teores de carbono variando entre 0,65 e 2,30%, tungstênio de 0 a 20%, molibdênio de 0 a 9,50%, vanádio de 1 a 6,50% e cobalto de 0 a 12%. Na Tabela 1 estão apresentadas as composições químicas dos aços rápidos mais importantes².

Tabela 1 - Composição química nominal dos aços rápidos convencionais mais importantes².

Tipo	AISI	C	Mn	Si	Cr	V	W	Mo	Co
610	T1	0,75	0,30	0,30	4,00	1,00	18,00	0,70 ^(a)	
611	T2	0,80	0,30	0,30	4,00	2,00	18,00	0,60 ^(a)	
620	T4	0,70	0,30	0,30	4,00	1,00	18,00	0,70 ^(a)	5,00
621	T5	0,80	0,30	0,30	4,00	2,00	18,00	0,80 ^(a)	8,00
622	T6	0,80	0,30	0,30	4,50	1,80	20,00	0,70 ^(a)	12,00
623	T15	1,50	0,30	0,30	4,00	5,00	12,00	0,50 ^(a)	5,00
630	M1	0,85	0,30	0,30	4,00	1,00	1,50	8,50	
631	M10	0,90	0,30	0,30	4,00	2,00	8,00		
650	M2	0,85	0,30	0,30	4,00	2,00	6,00	5,00	
651	M3	1,05	0,30	0,30	4,00	2,50	6,00	5,00	
653	M4	1,30	0,30	0,30	4,00	4,00	5,50	4,50	

(a) elemento opcional

O carbono e os elementos de liga são balanceados de modo a resultar, após tratamento térmico, um produto quimicamente estável, com elevada dureza, alta resistência ao desgaste, retenção da resistência mecânica com o aumento da temperatura, resistência a choques térmicos e boa tenacidade³.

Diversos autores verificaram que, para vários aços rápidos, a composição química da matriz martensítica independe, dentro de uma certa faixa, do volume de carbonetos presentes. A Tabela 2 fornece a composição química das matrizes de alguns aços rápidos, estando os teores de elementos de liga razoavelmente constantes: 0,4 a 0,6% de carbono, 3,9 a 5,1% de cromo, 0,9 a 1,9% de vanádio, 7,3 a 8,6% de tungstênio (para os aços à base de tungstênio - série T) e 5,0 a 6,7% para a soma dos teores de tungstênio e molibdênio (nos aços ao molibdênio - série M)^{3,4,5}.

Tabela 2 - Composição química de matrizes de aços rápidos, após tratamento térmico⁵.

AISI	C	Fe	W	Mo	Cr	V	Co
T1	0,5	85,3	8,6	0,2	4,4	1,0	
T2	0,5	85,3	8,0	0,2	4,4	1,7	
T4	0,4	79,5	8,3	0,5	4,7	1,1	5,6
T15	0,4	81,2	7,3	0,2	5,1	1,4	4,3
M1	0,6	89,1	0,9	4,7	3,9	0,9	
M2	0,5	89,0	2,0	3,0	4,6	1,0	
M4	0,5	86,1	3,5	3,2	4,7	1,9	

Os aços rápidos, no estado temperado e revenido, podem, portanto, ser considerados como compósitos "in situ". A matriz é constituída de martensita revenida de alto carbono (ou uma combinação de martensita e bainita) com uma composição química relativamente estável. Associada à matriz, há uma fração volumétrica variável de reforço, no caso carbonetos homoganeamente distribuídos.

Esses carbonetos podem ser classificados em carbonetos primários esferoidizados e em carbonetos secundários hiper finos provenientes da precipitação no estado sólido⁴.

Os carbonetos primários são tipicamente do tipo M_6C e MC (7 a 13% em volume). Os carbonetos secundários, precipitados a partir da austenita durante o resfriamento ou no revenimento, são predominantemente do tipo MC , M_6C e M_2C ^{3,6}. No estado recozido ou bruto de fusão encontram-se também carbonetos $M_{23}C_6$ e M_2C . Apesar destes carbonetos terem sua composição dependente da composição do aço e do tratamento térmico, eles podem ser convenientemente identificados pelas fórmulas descritas, onde "M" representa a soma dos átomos metálicos (W, Mo, Cr, V e Fe)^{2,7}.

A composição e estrutura cristalina destes carbonetos podem ser descritas da seguinte forma^{2,7}:

- a M_6C , carboneto cúbico de face centrada, rico em tungstênio ou molibdênio, com composição na faixa de Fe_3W_3C a Fe_4W_2C (ou Fe_3Mo_3C a Fe_4Mo_2C nos aços ao molibdênio) e capaz de dissolver Cr, V e Co;
- b $M_{23}C_6$, corresponde a um carboneto cúbico de face centrada, rico em cromo e capaz de dissolver Fe, W, Mo e V;
- c MC , carboneto cúbico de face centrada, rico em vanádio, com composição variando na faixa do VC ao V_4C_3 e capaz de dissolver pequenas quantidades de W, Mo, Cr e Fe;
- d M_2C , carboneto rico em tungstênio ou molibdênio, corresponde ao carboneto hexagonal compacto W_2C (ou Mo_2C nos aços ao molibdênio), observado apenas como fase de transição durante o revenido.

Além destes carbonetos pode haver ainda a presença de compostos intermetálicos, Fe_3W_2 ou Fe_3Mo_2 , quando o aço não tiver carbono suficiente para satisfazer as ligações com os átomos de tungstênio, molibdênio e vanádio.

II.1.2 – PROCESSAMENTO DE AÇOS RÁPIDOS

Os aços rápidos podem ser produzidos tanto por metalurgia convencional, seguindo a rota fusão, lingotamento, conformação mecânica, usinagem e tratamento térmico; quanto a partir da metalurgia do pó, onde as etapas do

processamento são a compactação do pó, sinterização, usinagem (se necessário) e tratamentos térmicos.

A grande aplicação dos aços rápidos convencionais é como ferramentas de corte, tais como brocas, fresas, mandris, alargadores e "bites" de torno mecânico⁵, já os aços rápidos produzidos por metalurgia do pó, são aplicados na produção de peças para resistir ao desgaste abrasivo a altas temperaturas, como insertos em assentos de válvula para motores de combustão interna^{10,11}, engrenagens⁸, na fabricação de insertos reversíveis^{8,9}, ferramentas de corte de formas complexas, principalmente para operações de usinagem intermitentes¹², além de peças e matrizes para trabalho a frio⁸.

Um esquema geral das formas de processamento de aços rápidos convencionais e a partir da metalurgia do pó é apresentado na Figura 1.

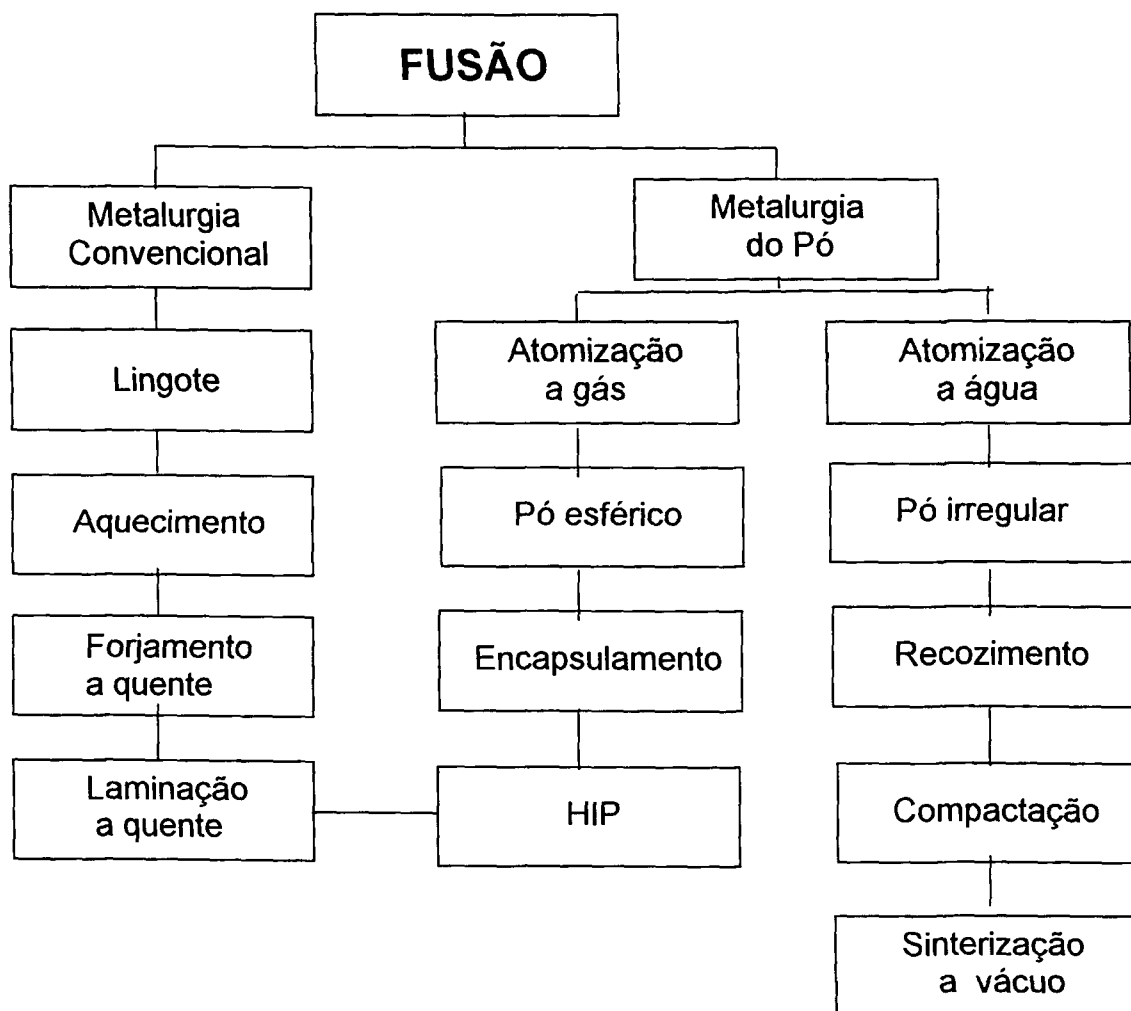


FIGURA 1 – Esquema de processamento de aços rápidos⁸.

II.1.2.1 - AÇOS RÁPIDOS CONVENCIONAIS

Os aços rápidos convencionais possuem um grande intervalo de solidificação, o que acarreta características indesejáveis como segregação e coalescimento de carbonetos, principalmente em peças com grandes seções transversais. Para a obtenção de propriedades aceitáveis é necessário quebrar a estrutura bruta de fusão pelo uso de altas reduções de seção durante o trabalho a quente, mas este processamento tem um baixo rendimento e portanto altos custos.

Os aços ferramentas são normalmente produzidos em pequenos fornos elétricos a arco e refinados em fornos AOD, a partir de matérias primas cuidadosamente selecionadas no que se refere a composição química. O lingote é então forjado e/ou laminado, atingindo um grau de redução em torno de 95%, mantendo um rigoroso controle em todas as etapas de conformação mecânica, visando assegurar a limpeza e homogeneidade do produto final⁸.

As práticas de produção, o estrito controle de qualidade, os altos custos dos elementos de liga e a grande quantidade de sucata gerada durante o processamento (rendimento de aproximadamente 50%¹⁰) contribuem para tornar os aços ferramenta materiais caros, sendo a insistência na qualidade justificada devido ao alto valor das ferramentas de formas complexas que são produzidas a partir de barras de aços ferramenta colocadas no mercado pelas usinas que processam aços especiais, tais ferramentas devem possuir alto desempenho e confiabilidade para que as operações de usinagem não sejam interrompidas por falha do material⁸.

II.1.2.2 - AÇOS RÁPIDOS PRODUZIDOS POR METALURGIA DO PÓ

A produção de pó de aço é feita pela desintegração do aço líquido em pequenas gotas pela incidência de gás ou água emitido em alta velocidade através de um bocal situado imediatamente abaixo do recipiente de vazamento. Ambos os tipos de pós atomizados são normalmente recozidos sob atmosfera redutora para aumentar a sua compactabilidade e diminuir os teores de oxigênio.

O processamento de aços rápidos por metalurgia do pó, segue normalmente duas rotas, adicionalmente, podem ser realizadas etapas complementares como forjamento, extrusão ou laminação visando maiores densificação e propriedades:

a) Compactação isostática a quente do pó atomizado a gás com encapsulamento metálico.

b) Compactação a frio e sinterização a vácuo do pó atomizado a água e recozido.

A diferença básica entre os processos é que a atomização a gás produz partículas esféricas, enquanto que a atomização a água, devido a sua maior capacidade de extração de calor, tende a produzir partículas de formatos mais irregulares¹³.

Os pós atomizados a gás, por não possuírem boa compactabilidade, devem ser encapsulados antes de serem densificados seja por compactação isostática a quente ou por extrusão¹³. A compactação isostática a quente é a técnica mais comum.

A sinterização com fase líquida permite, através da compactação de pós atomizados a água (morfologia irregular) seguida de aquecimento, a produção de peças na forma final ou próxima à final (*near net shape*), o que reduz em aproximadamente 50% a quantidade de sucata gerada durante o processamento¹⁰. Este método possibilita a fabricação de ferramentas com formas complexas, principalmente para operações de usinagem intermitentes, engrenagens, matrizes para trabalho a frio, peças resistentes ao desgaste abrasivo a altas temperaturas, como insertos em assentos de válvula para motores de combustão interna^{10,11,14}.

Cerca de 10% dos aços ferramenta do mundo são produzidos pela técnica de metalurgia do pó, seja por compactação isostática a quente ou por sinterização com fase líquida¹⁵.

A produção de aços ferramenta por metalurgia do pó apresenta a vantagem de obtenção de produtos com melhor controle microestrutural; uma dispersão uniforme de carbonetos finos e a eliminação de segregação, o que resulta numa

melhor capacidade de corte e usinabilidade do material, um aumento da tenacidade e a redução de distorções após tratamentos térmicos⁷.

As composições químicas dos aços rápidos produzidos comercialmente por metalurgia do pó, apresentadas na Tabela 3, são praticamente as mesmas que a dos aços convencionais, com exceção dos teores de carbono e vanádio mais altos¹⁴.

Tabela 3 - Composição química nominal dos aços rápidos produzidos por metalurgia do pó¹⁴.

AISI	C	Mn	Si	Cr	V	W	Mo	Co	S
M3	1,28	0,30	0,30	4,20	3,10	6,40	5,00		
M2	1,00	0,30	0,30	4,15	2,00	6,40	5,00	0,27	
M4	1,35	0,30	0,30	4,25	4,00	5,75	4,50	0,06	
M35	1,00	0,30	0,30	4,15	2,00	6,00	5,00	5,0	0,27
M42	1,10	0,30	0,30	3,75	1,15	1,50	9,50	8,0	
M62	1,30	0,30	0,30	4,00	2,00	6,25	10,50		
M61	1,80	0,30	0,30	3,75	5,00	12,50	6,50		
T15	1,55	0,30	0,30	3,75	5,00	12,25	5,0	0,06	
M48	1,50	0,30	0,30	4,0	3,10	10,0	5,25	9,00	0,06

No processamento adotado para a produção de peças de aço ferramenta, utilizam-se pós recozidos com teores típicos de oxigênio da ordem de 750 ppm. Estes pós são prensados a frio, uniaxial ou isostaticamente, para formar um "compactado a verde", com porosidade variando entre 10 a 40% do volume total¹⁶. Após a conformação, o compactado a verde pode ser sinterizado sob vácuo (10^{-4} - 10^{-6} torr) ou, em alguns casos, sob atmosfera controlada (H_2 ou mistura H_2-N_2)¹⁰.

Nos aços ferramenta, em especial nos aços rápidos, a temperatura de sinterização necessária para se conseguir uma boa ligação e uma densificação razoável é muito alta, podendo causar um excessivo crescimento de grão e de carbonetos e, assim, diminuir as propriedades do produto final. Há, portanto, a necessidade de um rígido controle de todo o ciclo de sinterização.

De maneira geral, os pós de aços ferramenta são compactados com, no mínimo, 65% da densidade teórica e a sinterização é feita sob vácuo, em três etapas^{16,17}:

1. retirada de lubrificante: aquecimento entre 200 e 600°C por 1/2 a 2h.
2. desoxidação: aquecimento do compactado entre 75 e 150°C abaixo da temperatura *solidus* e manutenção deste patamar por 1/2 a 2h para a redução do teor de oxigênio no material;
3. densificação: no terceiro estágio, aumenta-se a temperatura até, no mínimo, o valor da temperatura *solidus* por 1/2 a 4h. A variação máxima de temperatura na peça deve ser de $\pm 10^\circ\text{C}$ para o aço AISI T15 e $\pm 1,5^\circ\text{C}$ para o AISI M2. A alta temperatura faz com que se forme líquido no sistema e a densidade relativa da peça atinja no mínimo 98%.

II.2 – COMPACTAÇÃO

A compactação pode ser considerada a primeira das operações básicas da metalurgia do pó para a obtenção de produtos sinterizados. Ela tem os seguintes objetivos:

- conformar o pó numa forma próxima da desejada,
- obter altas densidades,
- atingir o nível de porosidade desejada,
- conferir resistência mecânica suficiente para permitir manuseio posterior,
- proporcionar o necessário contato entre as partículas para que a operação de sinterização seja efetuada de modo adequado¹³.

Para atingir estes propósitos a compactação pode ser com ou sem aplicação de pressão. Entre as várias técnicas disponíveis podemos citar: conformação por vibração, conformação por gravidade (pó solto), colagem barbotina (*slip casting*), compactação uniaxial simples, dupla ação, dupla ação com matriz fluante, de ação múltipla e compactação isostática a frio e a quente.

Na prática industrial predomina o método de compactação uniaxial nas suas várias formas de aplicação de pressão¹³.

No processo de compactação ocorre basicamente o re-arranjo e a deformação das partículas, produzindo, desta forma, ligações entre elas¹³. A Figura 2 mostra a acomodação das partículas durante o processo de compactação.

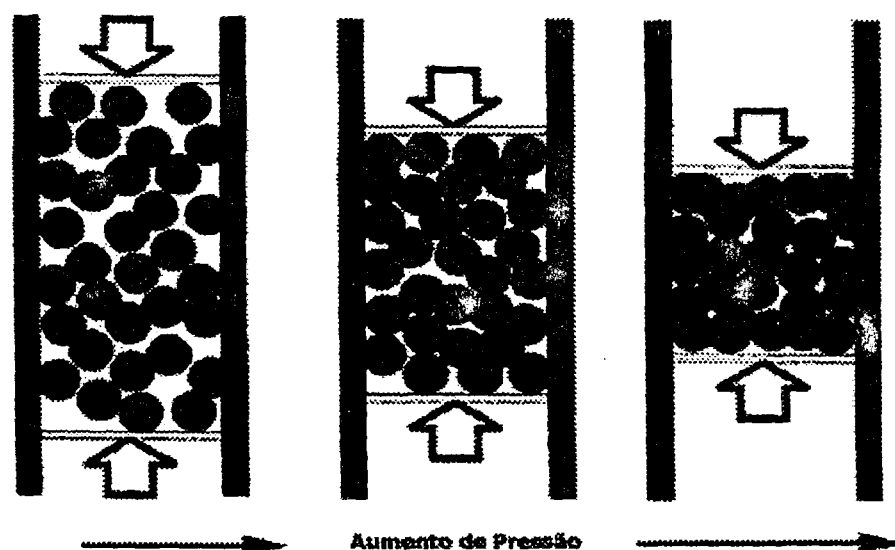


FIGURA 2 – Estágios de acomodação das partículas durante a compactação¹³.

O movimento relativo entre as partículas é favorecido pelo decréscimo da densidade aparente do pó, ou seja pelo menor contato partícula-partícula e maior espaço livre. Também todas as características que aumentem o atrito entre as partículas, afetam esta movimentação. O movimento e o re-arranjo das partículas visa otimizar o empacotamento eficiente, isto é a densificação.

A deformação das partículas pode ser tanto plástica como elástica, esta última sendo recuperada quando da remoção da tensão de compressão e na ejeção da matriz. A principal consequência da deformação é a eliminação de porosidades.

O processo de fratura das partículas por tensões mais elevadas aumenta a densificação. Pequenos pedaços fraturados movem-se mais facilmente.

A resistência a verde do compactado resulta principalmente do entrelaçamento mecânico das irregularidades das partículas. Esta resistência aumenta com¹⁸:

- aumento da rugosidade superficial das partículas,
- aumento da área superficial das partículas,
- redução do tamanho das partículas,
- redução da densidade aparente,
- decréscimo de oxidação e contaminação do pó,
- decréscimo de adições de lubrificantes.

O simples valor de densidade de um compactado a verde, às vezes, não é o fator mais importante visto existir um gradiente de densidade no interior das peças. Este gradiente é dependente da relação comprimento/diâmetro (L/D) do compactado.

Pode-se minimizar o gradiente de densidade pelo uso de:

- lubrificantes no pó,
- pressões elevadas,
- baixas relações L/D,
- uso de matriz flutuante,
- compactação de dupla ação,
- pré-compactação¹⁸.

Industrialmente, a relação H/D pode chegar até 5 para compactação uniaxial, dependendo do modo de aplicação de pressão¹³.

II.2.1 - COMPACTAÇÃO ISOSTÁTICA A FRIO

Compactação isostática a frio (*cold isostatic pressing* - CIP) é um processo onde um corpo é moldado por compressão uniformemente aplicada por toda sua superfície, através de um meio de pressurização.

Esta técnica foi experimentada pela primeira vez por Madden nos Estados Unidos em 1913. Em 1917, Coolidge executou moldagem por CIP de pós metálicos com alto ponto de fusão (tungstênio e molibdênio) de acordo com o esquema apresentado na Figura 3. Estes materiais anteriormente eram moldados com matriz metálica e prensa uniaxial, observou-se que a moldagem isostática a frio melhorava a resistência mecânica e produzia uma densidade uniforme. A moldagem por CIP só entrou em uso industrial na década de 50, devido, principalmente, ao atraso no desenvolvimento da tecnologia de ultra-alta pressão¹⁹.

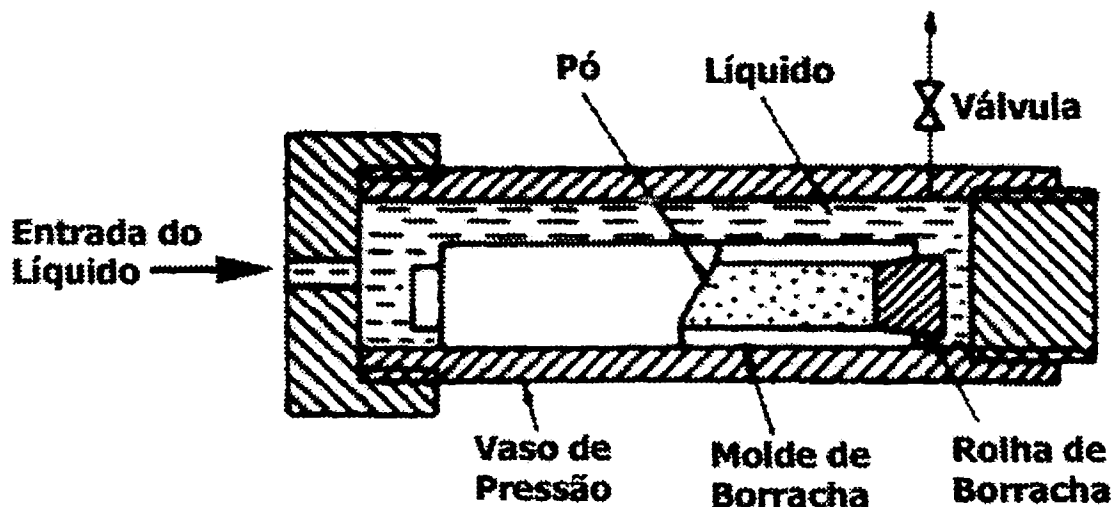


FIGURA 3 – Princípio da compactação isostática a frio proposto por Madden¹⁹.

II.2.1.1 - TIPOS DE MOLDAGEM POR CIP

A moldagem por CIP pode ser dividida em dois tipos: o tipo úmido (*wet bag*) proposto por Madden e o tipo seco (*dry bag*) proposto por Jeffrey.^{19,20,21}

No tipo úmido (FIG. 4) o pó é acondicionado dentro de um molde facilmente deformável, geralmente feito de um material elastomérico, este

conjunto molde+pó, após ser fechado e selado hermeticamente, é colocado dentro de um vaso de alta pressão. Uma pressão uniforme é aplicada à superfície externa do molde, efetuando a prensagem isostática. Existem duas variações em relação a esse processo: a pressurização externa, mostrada na Fig. 4a, na qual o equipamento para pressurização é externo ao vaso de pressão, e a pressurização direta por um pistão, mostrada na Fig. 4b, na qual a tampa superior foi substituída por um pistão que comprime diretamente o fluido contido no vaso de pressão.

A pressurização externa é o tipo mais utilizado. Com ela é possível utilizar todo o volume interno do vaso de pressão, que é selado por tampas em cima e embaixo. Neste caso, é necessária uma tubulação de alta pressão ligando o equipamento de pressurização ao vaso de pressão, o que restringe seu uso a pressões de até 5000kgf/cm². O tipo pressurização direta por pistão, devido a ausência de tubulações e a existência de poucos selos de ultra-alta pressão, é o método utilizado nos equipamentos de CIP para pressões superiores a 5000kgf/cm².

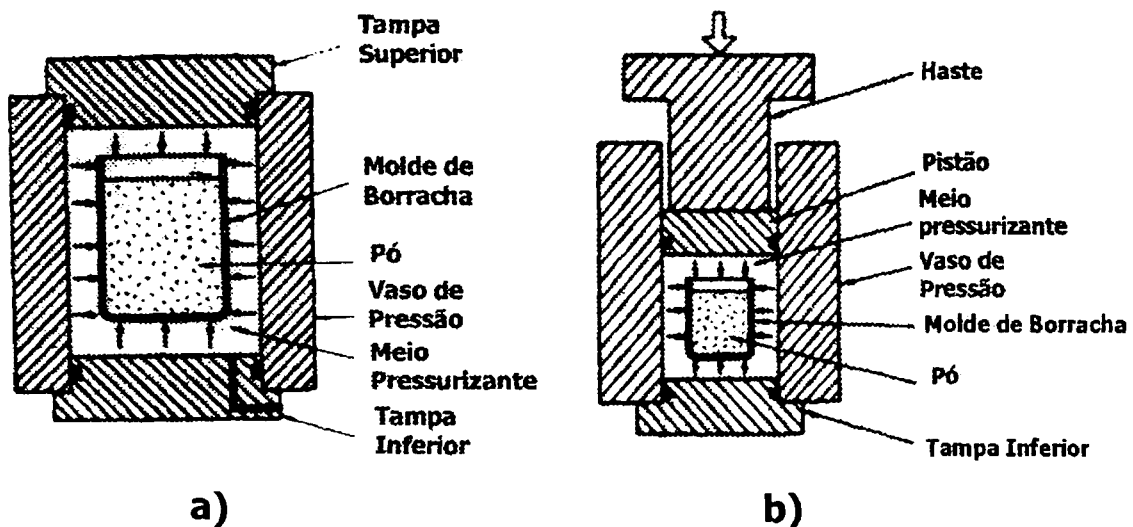


FIGURA 4 – Tipos de pressurização: a) externa b) direta¹⁹.

A Figura 5 apresenta o princípio de CIP do tipo seco proposto por Jeffery. Os equipamentos deste tipo podem ser duas formas:

a) o molde de borracha, Fig. 5a, tem a forma de uma cápsula e é colocado no centro do vaso de alta pressão. Assim, a pressão pode ser aplicada tanto radial

à superfície como axialmente de baixo para cima do molde, obtendo uma prensagem quase isostática.

b) o vaso de pressão da Fig.5b é vedado em ambas as extremidades de um molde cilíndrico, e a pressão é aplicada somente na direção circunferencial.

Em ambos os casos, o molde é fixado ao vaso de pressão e, diferente do que ocorre no tipo úmido, o fluido está isolado do exterior. Além disso, a parte selada do vaso de pressão (molde de borracha que aplica a pressão) é separada da porção de moldagem (molde de borracha que dá forma à peça). Assim, na troca de moldes é necessário apenas substituir o molde de borracha que dá forma.

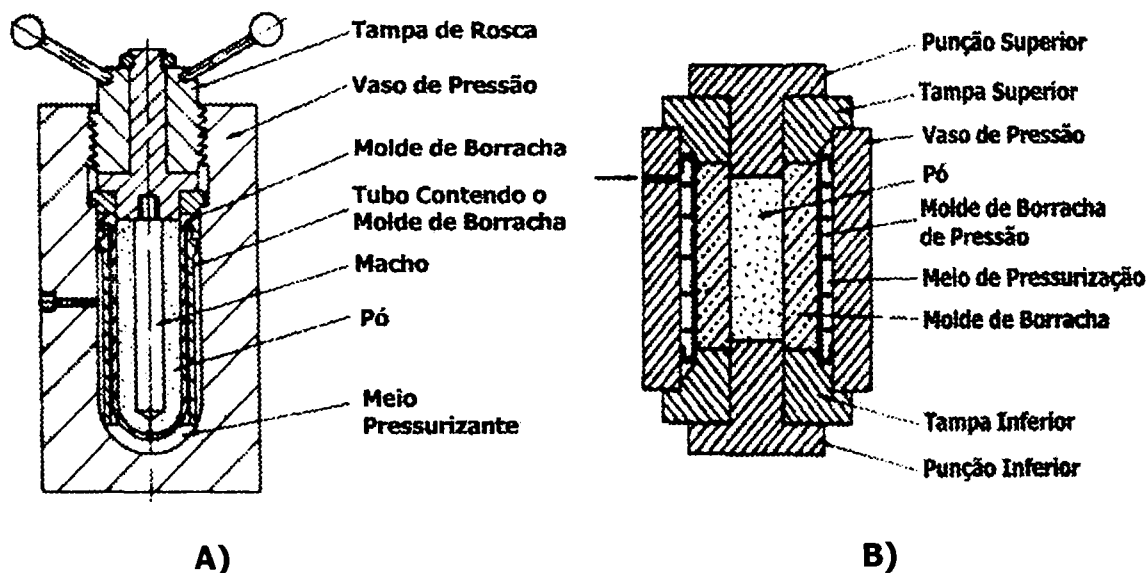


FIGURA 5 – Compactação isostática a frio tipo seco, tipo de pressurização: a) tridimensional, b) circunferencial³

II.2.1.2 - OS FLUIDOS DE PRESSURIZAÇÃO

Um líquido é normalmente o fluido utilizado como meio de pressurização para a moldagem por CIP. Ele não deve tornar-se excessivamente viscoso ou solidificar na faixa de pressão utilizada e, para a sua escolha, leva-se em consideração: a sua compressibilidade, facilidade de manipulação, preço e compatibilidade com o vaso de pressão, com os selos e com os moldes de borracha.

No tipo úmido, devido ao fato do fluido estar em contato com o molde de borracha, o principal fator é a facilidade de manipulação do líquido durante a limpeza e filtração, assim a água é quase sempre o líquido utilizado. Contudo, para prevenir corrosão e melhorar a estanqueidade do vaso utiliza-se uma emulsão contendo 3-5% de um lubrificante resistente à corrosão. Visto que a água congela quando submetida a pressões superiores à 6500kgf/cm^2 , em baixas temperaturas, utiliza-se misturas de água+etileno glicol ou glicerina+metanol quando a pressão na CIP é superior a 6000kgf/cm^2 . Para pressões superiores a 15000kgf/cm^2 utiliza-se a gasolina.

Na CIP do tipo seco, o fluido pressurização está isolado, podendo assim ser utilizado óleo mineral até pressões de 2000kgf/cm^2 . Acima deste valor utiliza-se água com etileno glicol.

II.2.1.3 - CARACTERÍSTICAS ESPECIAIS DA CIP^{19,21}

Alta densidade das peças moldadas: Em comparação com outros métodos de moldagem, para uma mesma pressão, obtêm-se maiores densidades e a maior resistência das peças moldadas facilita a sua manipulação antes da sinterização.

Homogeneidade das peças moldadas: Como as peças moldadas são prensadas isostaticamente, não existe atrito entre a peça e o molde resultando assim numa densidade uniforme com pouca tensão residual. Isto reduz o empenamento ou deformação durante a sinterização.

Redução na adição de aditivos de moldagem: Não existe basicamente a necessidade de aditivos na moldagem. Adicionam-se pequenas quantidades de aditivos de moldagem para aumentar a fluidez do pó ou facilitar a uniformidade da compactação. Devido à pequena quantidade de aditivos adicionada (cera), o processo de remoção, antes da sinterização, pode ser reduzido ou mesmo omitido.

Menores restrições de tamanho e da razão h/d da peça moldada: Desde que o objeto possa ser acomodado dentro do vaso de pressão, qualquer peça que possa ser projetada utilizando um molde de borracha pode ser moldada num produto homogêneo.

Baixo custo dos moldes: Se a forma do molde for simples e estiver disponível no mercado seu custo será baixo. De qualquer forma, os custos dos moldes são menores quando comparados com os de outros métodos de moldagem.

Moldabilidade de formas complicadas: Utilizando moldes de borracha montáveis ou descartáveis, é possível moldar formas côncavas ou convexas impossíveis de se obter com matrizes metálicas.

Moldagem de compósitos: Produtos compósitos podem ser moldados depositando-se camadas de diferentes materiais. Também é possível o preenchimento múltiplo durante a moldagem de uma peça.

II.2.1.4 - MOLDES PARA CIP^{19,21,22}

Na moldagem por CIP os fatores que exercem maior influência sobre a qualidade da peça moldada são: projeto e a uniformidade do molde.

O molde deve satisfazer as seguintes exigências:

- 1) não quebrar a peça moldada quando do alívio da pressão;
- 2) não gerar um gradiente de densidade na peça moldada;
- 3) produzir uma peça moldada com geometria próxima do produto final;
- 4) proporcionar dimensões precisas na peça moldada;
- 5) manter-se estanque em relação ao fluido de pressurização;
- 6) ser facilmente separado da peça moldada;
- 7) ser facilmente preenchido com pó;
- 8) não quebrar durante a moldagem;
- 9) não deteriorar em uso repetitivo sob alta pressão;
- 10) ser de fácil produção e baixo custo.

Estas exigências são válidas tanto para a CIP do tipo úmido como para a do tipo seco. A medida que a geometria das peças moldadas tornam-se mais complicada, os itens (1)-(5) fazem com que o projeto do molde seja mais difícil.

Os parâmetros de projeto para a produção dos moldes são: padrão de moldagem, geometria e dimensões da peça a ser moldada, percentagem de contração do pó, composição, forma, tamanho médio e distribuição de tamanho de partícula, tipo e quantidade de aditivos de moldagem.

Atualmente, estão em desenvolvimento sistemas numéricos para a análise de deformação durante a moldagem por CIP. Espera-se que eles reduzam drasticamente a quantidade de tentativas necessárias para o desenvolvimento de um molde que aproveite as vantagens da moldagem por CIP.

II.2.1.5 - TIPOS DE MATERIAL DO MOLDE^{19,23}

Um molde de borracha é habitualmente utilizado na moldagem por CIP, como indica o outro nome pelo qual é conhecido este processo (prensagem com borracha).

Os tipos de borrachas utilizadas para a produção do molde incluem a natural, de cloroprene, de uretano, de nitrila, de isoprene, e de flúor; sendo a borracha de cloroprene a mais utilizada.

Borracha natural: tem baixo preço e excelentes propriedades mecânicas, mas contém impurezas, varia em seu desempenho e é de fácil deterioração. Contudo há uma grande disponibilidade na forma de tubos, conveniente para moldagem de formas cilíndricas simples onde não se exige uma grande precisão dimensional, faz com que sua utilização seja considerada.

Borracha de cloroprene: relativamente barata, apresenta um excelente desempenho e é extremamente resistente ao óleo e ao envelhecimento. Assim é apropriada para uso, sendo utilizada tanto em pesquisa como na produção.

Borracha de uretano: é cara tanto em termos de material como em custos de produção. Contudo, ela compensa pela sua resistência à deformação permanente por compressão. É mais apropriada para produção de moldes utilizados em ciclo de moldagem curto e alta frequência de compressão, como é o caso dos moldes de conformação de CIP tipo seco automatizados. Pelo controle da quantidade do agente endurecedor pode-se ajustar a dureza da borracha dentro de uma faixa de 20-100Hs, tornando-a útil para uso em pesquisa. Entretanto, na preparação do molde necessita-se de um tempo para o alívio de tensão, além da necessidade de preparação do molde metálico. Assim, o tempo para confecção do molde é maior considerando-se os outros tipos de borrachas. Apresenta ainda uma baixa resistência ao calor, sendo seu limite superior de temperatura de aproximadamente 80°C.

Borrachas de nitrila e de neoprene: suas propriedades as tornam apropriadas para os mesmos tipos de moldes, mas são mais caras. No entanto, por causa da sua boa resistência a óleos, elas se tornam mais apropriadas para aplicações onde o molde entra em contato com o óleo.

Borracha de isoprene: também conhecida como "borracha natural sintética", assemelha-se a borracha natural tanto em estrutura como em propriedades, é levemente inferior na resistência ao rasgamento, mas superior com relação a resistência a deterioração e estabilidade de desempenho.

Na seleção do tipo apropriado de borracha para a confecção de um molde e o seu método de fabricação, os seguintes fatores devem ser considerados: a) geometria da peça moldada (simples ou complexa); b) tipo de material utilizado como fluido de pressurização (água ou óleo); c) temperatura de uso (ambiente ou elevada); d) grau de precisão exigida ou tolerância permitida no acabamento; e) durabilidade exigida; f) disponibilidade e (g) preço.

Além da borracha, argila ou outros materiais visco-plástico também podem ser usados para a produção dos moldes utilizados na CIP.

II.2.1.6 - ESTRUTURA E DIMENSÕES DOS MOLDES¹⁹

O fator que exerce maior influência nas peças moldadas é naturalmente a estrutura do molde. No caso de CIP do tipo seco o molde é parte integrante do equipamento, portanto o trabalho de pesquisa e desenvolvimento do mesmo faz parte da tecnologia de equipamento do fabricante. No tipo úmido, contudo, o molde é preocupação do usuário do equipamento e, freqüentemente, um segredo industrial.

a) moldes para CIP tipo úmido

No processo tipo úmido, pode-se obter peças com um molde extremamente simples, mas para se obter um produto com geometria complexa é necessário adotar outras técnicas ou dispositivos para a confecção do molde.

A Figura 6(a) ilustra a utilização, como molde, de um saco de borracha látex. Um saco comercial de gelo ou um balão de borracha pode ser utilizado. O carregamento do pó é executado a partir da boca do saco, e então fechada amarrando-se uma tira de borracha ou colocando-se uma rolha de borracha. A

peça obtida será quase idêntica a forma do saco de borracha, mas qualquer variação de densidade no momento do carregamento do pó resultará em deformação da peça. Assim, freqüentemente a peça final tem uma precisão dimensional insatisfatória.

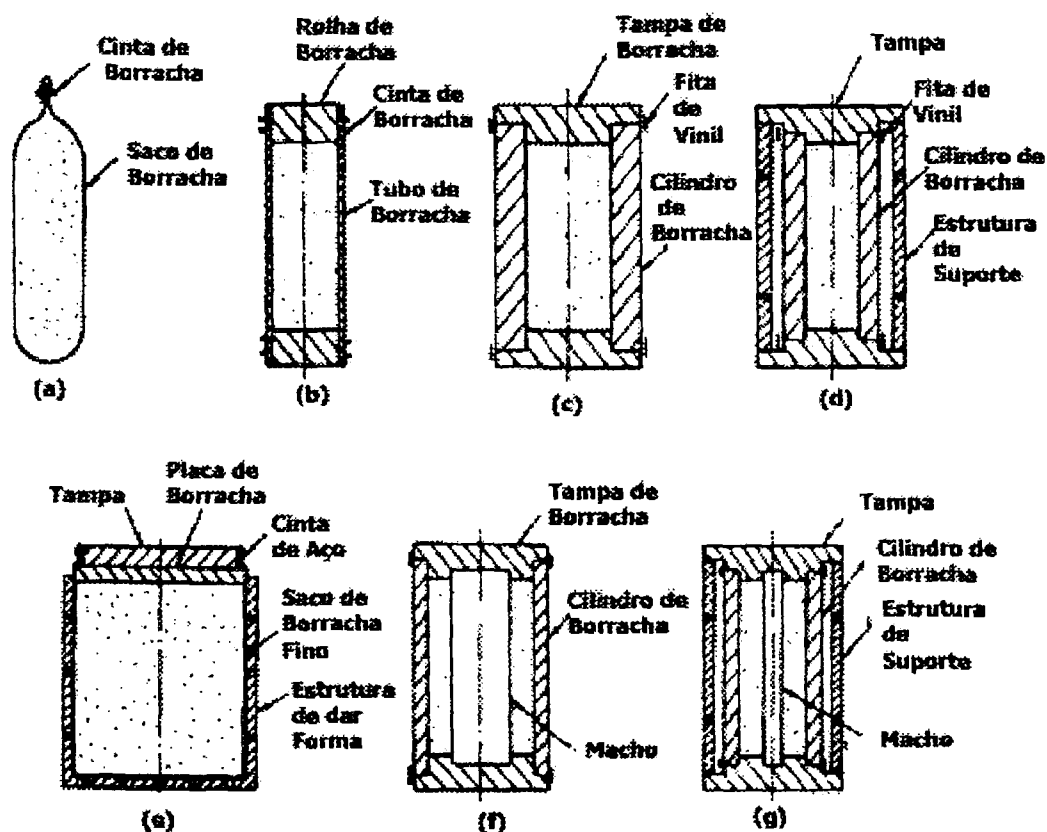


FIGURA 6 – Tipos de moldes para compactação isostática a frio do tipo úmido¹⁹

A Figura 6(b) mostra a utilização de um tubo de borracha como molde. Rolhas de borracha são inseridas em ambas as extremidades, e elásticos são aplicados por fora para a selagem. Está técnica, em relação ao anterior, melhora a precisão dimensional da peça obtida.

A Figura 6(c) mostra um cilindro de borracha de parede grossa utilizado como molde. Neste caso, se a espessura do cilindro e das rolhas de borracha forem muito maiores que a necessária, o alívio da deformação da borracha, quando se reduz a pressão, pode ocasionar a quebra da peça. As rolhas são seladas ao cilindro através da colocação de fitas de vinil em torno das conexões.

O molde na Fig.6(d) é composto de um cilindro de borracha, rolhas de metal e uma estrutura de suporte vazada. A estrutura restringe a deformação na direção axial. Assim, a fratura lateral causada pelo alívio de deformação da borracha pode ser evitada. Este método é denominado pseudo-seco e é um dos mais apropriados para moldagem de peças compridas, ou itens finos ou com geometria em degraus. A desvantagem deste tipo de molde é o surgimento de um problema denominado "pé de elefante", Fig. 7, que se forma na peça por causa da utilização das rolhas metálicas rígidas. É necessário reduzir a rugosidade da superfície da rolha que entra em contato com o pó, a fim de melhorar tanto a fluidez do mesmo como facilitar a desmoldagem da peça obtida.

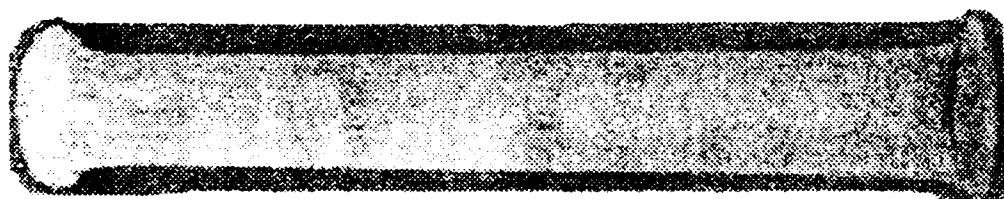


FIGURA 7 - Problema do tipo "Pé de elefante" numa peça moldada.³

O molde mostrado na Fig. 6(e) é apropriado para moldagem de itens largos. Aqui, é utilizada uma estrutura metálica ou plástica com muitos furos em suas laterais e na superfície inferior para auxiliar o molde a manter sua geometria quando do carregamento do pó ou na moldagem. O interior da estrutura é preenchido com um saco de borracha delgado com 2-5mm de espessura.

A Figura 6(f) e (g) ilustram moldes para a produção de tubos. Estes moldes são equivalentes aos das Fig. 6(c) e (d), só apresentam um mandril de metal. A melhor solução para facilitar a desmoldagem é revestir a superfície do mandril com cromo duro e dar um polimento espelhado da mesma forma que nas rolhas.

b) Moldes para CIP do tipo seco

Nos equipamentos de CIP tipo seco, um molde de borracha que dá forma e outro que é pressurizado estão integrados dentro do vaso de pressão, ambas as extremidades estão seladas firmemente com punções de metal. O pó é carregado

dentro do molde de forma, e a pressão é transmitida através do molde de pressurização para o molde de forma.

Executando a moldagem de uma peça utilizando um molde de forma, com superfície interna linear igual à mostrada na Fig.5b ocorre a formação do problema denominado "pé de elefante", mostrado na Fig. 7, no qual as extremidades da peça moldada tornam-se muito maiores do que a porção central. Isto se deve a não contração dos punções de metal. Estes "pés de elefante" dificultam a manipulação, tornam-se fontes de quebra durante a sinterização e diminuem a resistência da peça a verde. Além disso, durante a prensagem, são geradas tensões de tração na porção correspondente ao "pé de elefante" no molde de dar forma, diminuindo assim a vida útil deste molde. Conseqüentemente, nos equipamentos de CIP tipo seco com ciclos de moldagem curtos, é necessário utilizar um molde de forma que tenha as extremidades com a geometria mostrada na Fig.8.

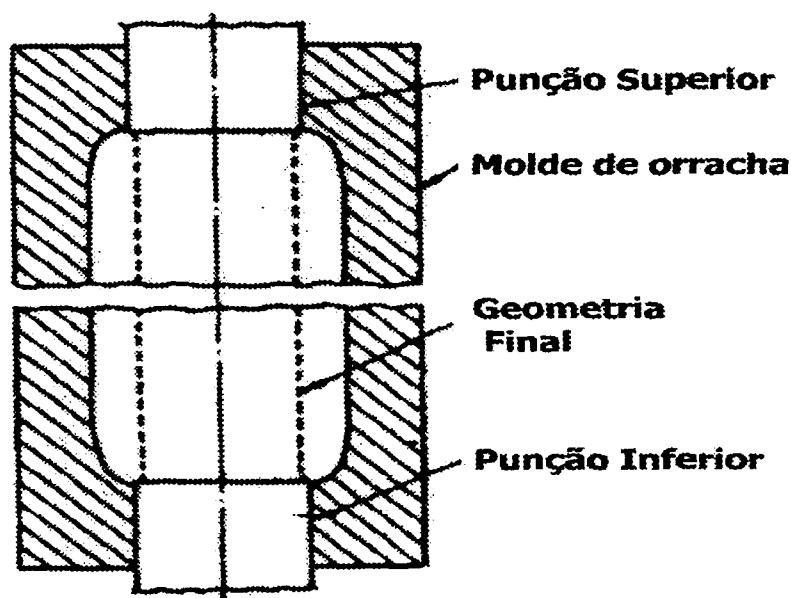


FIGURA 8 - Tipo de geometria para eliminar o problema "pé de elefante"¹⁹.

Uma alta precisão dimensional, um tempo de vida longo e uma capacidade de recuperar, exatamente e coerentemente, sua forma original são as exigências para o molde de borracha de dar forma do equipamento de CIP tipo seco. Normalmente são utilizados moldes de borracha de poliuretano, produzidos a partir de matrizes metálicas.

II.3 - COMPACTAÇÃO ISOSTÁTICA A QUENTE

II.3.1 - HISTÓRICO

A compactação isostática a quente (*Hot isostatic pressing* - HIP) é uma técnica de processamento de materiais na qual a combinação de elevadas temperaturas e alta pressão, aplicada isostaticamente a peças ou pré-compactados de pó, produz a união das partículas. Este processo resulta, normalmente, em peças com valores de densidade iguais ou superiores a 98% da densidade teórica, embora peças parcialmente densas possam também vir a ser produzidas. A temperatura varia de aproximadamente 480°C para o processamento de pós de ligas de alumínio até aproximadamente 1700°C para os pós de tungstênio. O gás argônio de alta pureza é o meio de pressurização normalmente utilizado na HIP, cujas pressões de trabalho variam entre 20 e 300MPa²⁴. Na Figura 9, é apresentado um desenho esquemático do equipamento de compactação isostática a quente com seus principais constituintes.

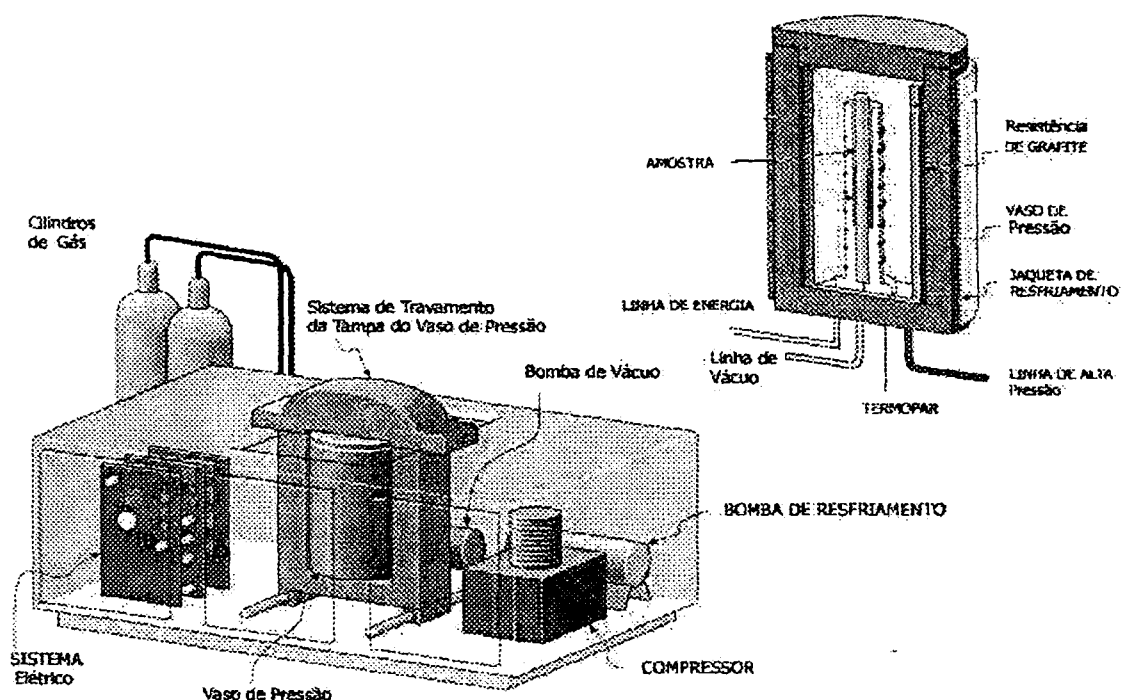


FIGURA 9 – Desenho do equipamento de compactação isostática a quente com seus principais constituintes²⁵.

Este processo foi inventado no "Battelle Memorial Institute", Ohio, EUA, em 1955, por Saller e colaboradores²⁴ para a união por difusão de "clad" de elementos combustíveis nucleares. Em 1964, foi utilizada para consolidação de pós metálicos de berílio. Grandes volumes de aços rápidos compactados isostaticamente a quente foram obtidos em 1972, quase simultaneamente nos EUA (Crucible Steel) e na Suécia (ASEA Stora). O Laboratório de Materiais da "US Air Force" expandiu a tecnologia do HIP para incluir pré-forjados e "net shapes" de superligas à base de níquel e de ligas de titânio entre 1970 e 1980^{19,27}.

Em 1991, as companhias que utilizavam a prensagem isostática a quente para a fabricação de aços rápidos eram a Crucible (EUA), Uddeholms (Suécia), Kobe Steel (Japão) e Hitachi Metals (Japão). A produção total estimada era de cerca de 4000 toneladas/ano ⁽⁴⁾. Atualmente, Carnes da Carpenter Technology Corp. estima um mercado mundial de aço ferramenta produzido por HIP de cerca de 12.500t/ano, distribuído da seguinte forma: 5.000t/ano na Europa, 4.500t/ano na América do Norte e 3.000t/ano em outros países e um crescimento anual de 6-8%²⁸.

Nos últimos 20 anos, ocorreu uma diversificação no uso da técnica de compactação isostática a quente¹⁹, conforme ilustrado na Tabela 4.

Tabela 4: Exemplos de aplicações do HIP²⁶.

Aplicação	Objetivo	Materiais
Densificação de fundidos	Remover micro e macroporosidade	Superligas à base de Ni e de Co Ligas de Ti, Al, Cu e Aços
Consolidação de pós encapsulados	Atingir a densidade teórica total e evitar a ocorrência de segregação e excessivo crescimento de grão	Aços Rápidos Compósitos de Matriz Metálica (ex. Al - SiC) Materiais Magnéticos
Colagem de interfaces	Colagem por difusão de materiais similares ou dissimilares (contornando os problemas das técnicas convencionais de união e de colagem por difusão uniaxial) unir e densificar revestimentos	Bronze e aços Ligas de Ni e aços Revestimentos por Plasma
Aplicações Especiais	Remover poros e impurezas gasosas de materiais óticos	ZnS Lantanídeos

Uma aplicação especial do processo de compactação isostática a quente é a produção de aços decorados ou aço de Damasco, Figura 10, utilizado na fabricação de utensílios de cutelaria e joalheria, desenvolvido pela Damasteel AB²⁹.

As estampas observadas nestes aços são obtidas pelo do processamento de dois pós de diferentes tipos de aço inox depositados em camadas alternadas dentro de uma cápsula metálica. Após a compactação isostática a quente é submetido a operações mecânicas de torção, fresamento e laminação.

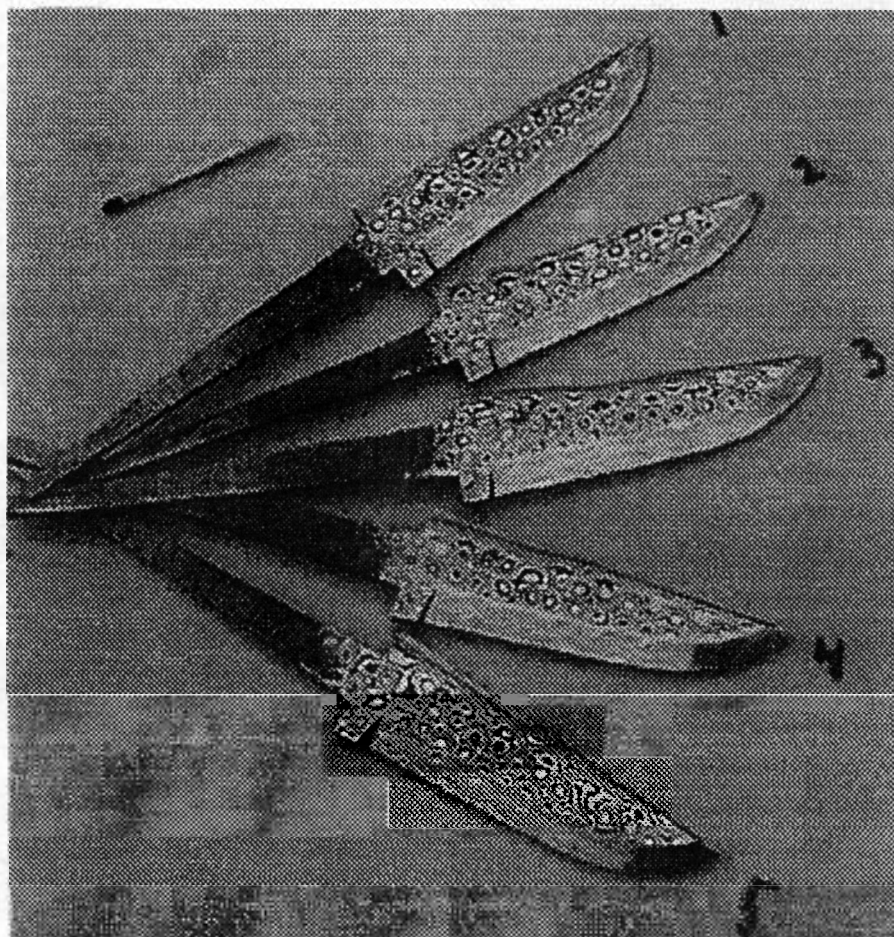


Figura 10 – Exemplo de aço de damasco obtido por HIP²⁹.

Os principais usos para as condições de temperatura e pressão utilizadas na compactação isostática a quente incluem: (1) utilização da alta pressão para a conformação do material; (2) obtenção de mudanças nas propriedades físicas, tais como mudanças de fase, sob alta pressão e (3) condução de reações químicas, tais como reações sólido-gás, sob alta pressão.

II.3.2 – MECANISMOS ATUANTES NA HIP

O processo HIP foi modelado por alguns grupos^{27,30-33}. Estes modelos assumem que as partículas do pó são esféricas e de um mesmo tamanho^{32,33} ou, mais realisticamente, como uma distribuição bimodal de tamanhos³⁴. A maneira como as partículas de um pó se deformam é determinada pelas tensões individuais nas partículas, temperatura de compactação e as propriedades termomecânicas do material. A tensão de contato é calculada considerando-se a pressão de compactação utilizada e a área de contato média entre partículas. A área de contato média é calculada a partir da densidade e da distribuição de partículas. Com a densificação ocorrendo, muitas partículas de pó entram em contato com outras e, portanto, a tensão de contato diminui. Após a densidade relativa ter atingido valores entre 80 e 90%, o material é modelado como um corpo contínuo contendo poros isolados que então se fecham, com o material aproximando-se da densidade teórica³⁴.

Os mecanismos de densificação considerados são: escoamento plástico, fluência pela lei da energia (PLC), fluência Nabarro-Herring/Coble (NHCC) e difusão. O escoamento ocorre quando as pressões de contato excedem o limite de escoamento do material e a deformação a quente ocorre quase instantaneamente. A fluência pela lei da energia é um processo mais lento, sendo descrito pela equação: $\epsilon = A\sigma^n \exp(-Q_{crp} / RT)$. A fluência Nabarro-Herring/ Coble (fluência difusional) ocorre por difusão no contorno de grão e deslizamento, dependendo, portanto, do tamanho do contorno de grão. Este modo de deformação é atuante somente quando o pó é policristalino e o tamanho de grão é pequeno em comparação com o tamanho de partícula do pó. A densificação por difusão de longa distância desempenha um papel pequeno durante o HIP, ele é dominante somente em pressões muito baixas e durante a fase final de densificação³⁴. Na Figura 11, tem-se o esquema dos mecanismos de densificação que atuam durante a compactação isostática a quente. O estágio 1 corresponde a uma densidade relativa inferior a 92% havendo ainda porosidade aberta. Já o estágio 2 tem-se uma densidade relativa superior a 92% e toda a porosidade existente é fechada.

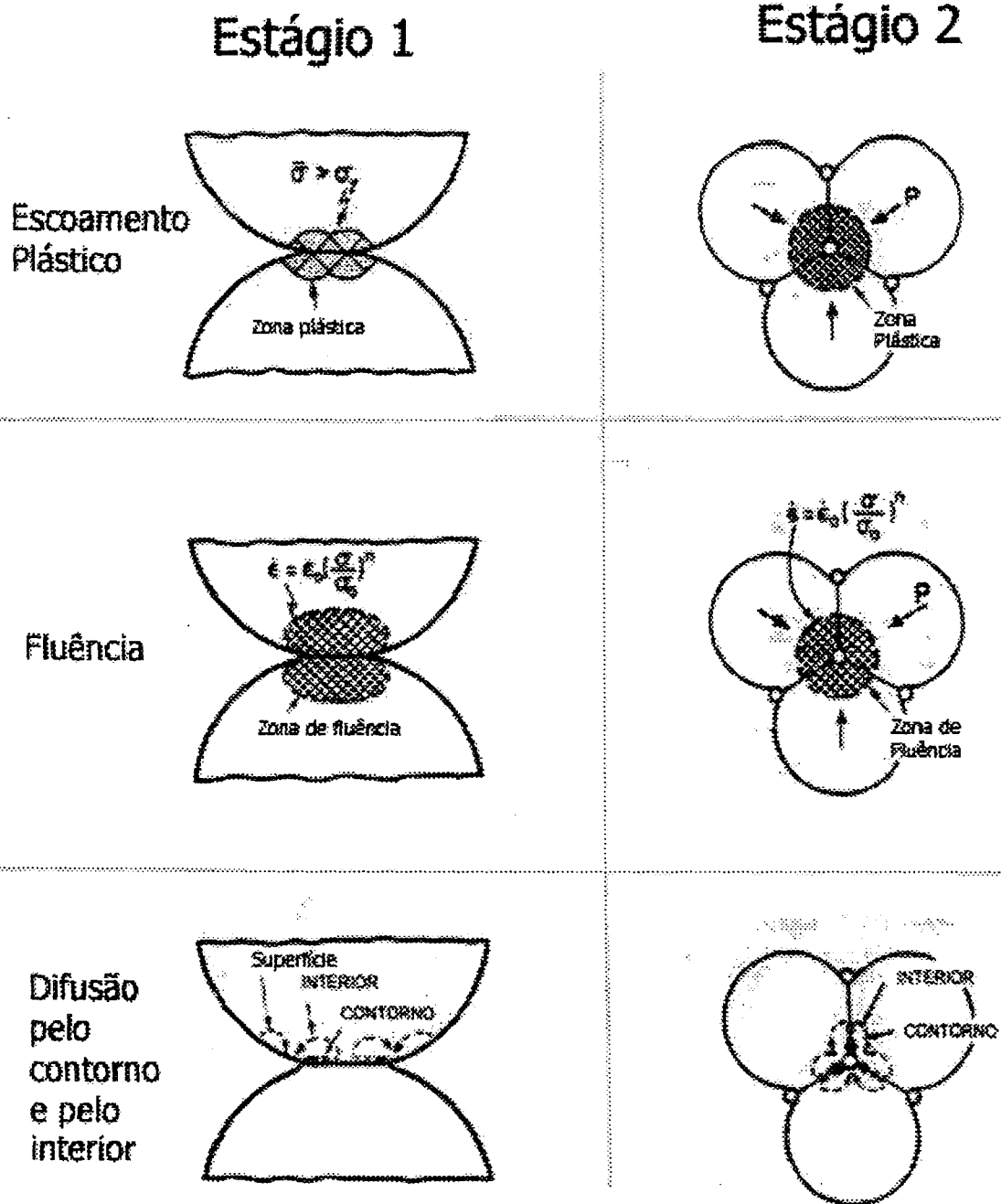


FIGURA 11 – Mecanismos de densificação que atuam na compactação isostática a quente³⁵.

Tendo em vista o alto custo do processo de compactação isostática a quente, Maziarz³⁶ desenvolveu um modelo matemático de simulação de custos de processo para investigar as diferentes combinações de condições que podem potencialmente melhorar o processo e torná-lo economicamente mais viável.

II.3.3 – MÉTODOS DE COMPACTAÇÃO ISOSTÁTICA A QUENTE^{19,24}

O material a ser submetido a compactação isostática a quente pode estar ou não isolado do fluido pressurizante, dependendo das condições de porosidade e do procedimento de pressurização e aquecimento utilizados. Assim pode-se dividir os métodos em: HIP com cápsula e HIP sem cápsula, que serão descritos a seguir:

a) MÉTODO DE HIP SEM CÁPSULA

O método de HIP sem cápsula é utilizado em peças onde os poros existentes dentro do material estão isolados, isto é, fechados e não conectados com a superfície. Neste caso, estes poros podem ser comprimidos e eliminados pelo tratamento HIP obtendo-se uma alta densificação. Já os poros abertos que se conectam com superfície do material serão preenchidos pelo gás pressurizante e não serão eliminados pelo tratamento HIP.

Entre os materiais que satisfazem esta exigência estão as peças fundidas que apresentam porosidade por gás aprisionado e sinterizados com porosidade residual.

Durante o tratamento HIP sem cápsula, devido ao fato da superfície do material a ser tratado estar exposta diretamente ao meio pressurizante, há a possibilidade de uma reação entre o material e o meio pressurizante ou impurezas presentes neste. Assim é necessário selecionar tanto o tipo de gás usado como meio pressurizante como controlar a quantidade de impurezas.

Para o tratamento HIP ser executado em corpos sinterizados deve ser realizado um pré-tratamento de sinterização a vácuo ou numa atmosfera especial. É possível executar este pré-tratamento no equipamento de HIP antes da aplicação da pressão. Tal combinação foi tentada primeiramente na sinterização de peças de metal duro tornando-se comercialmente conhecida com o nome de Sinter-HIP.

b) MÉTODO DE HIP COM CÁPSULA

É a técnica mais empregada para executar a sinterização de alta densidade de um material particulado. A Figura 12 apresenta um desenho esquemático do método.

Após o pó ou uma peça pré-moldada a partir de pó ter sido colocada dentro de uma cápsula, feita com um material impermeável ao meio gasoso pressurizante, esta é desgaseificada e selada. A cápsula e o material no seu interior são submetidos a altas temperaturas e então comprimidos pela força do gás sob alta pressão. Desta forma obtém-se peças com alta densidade.

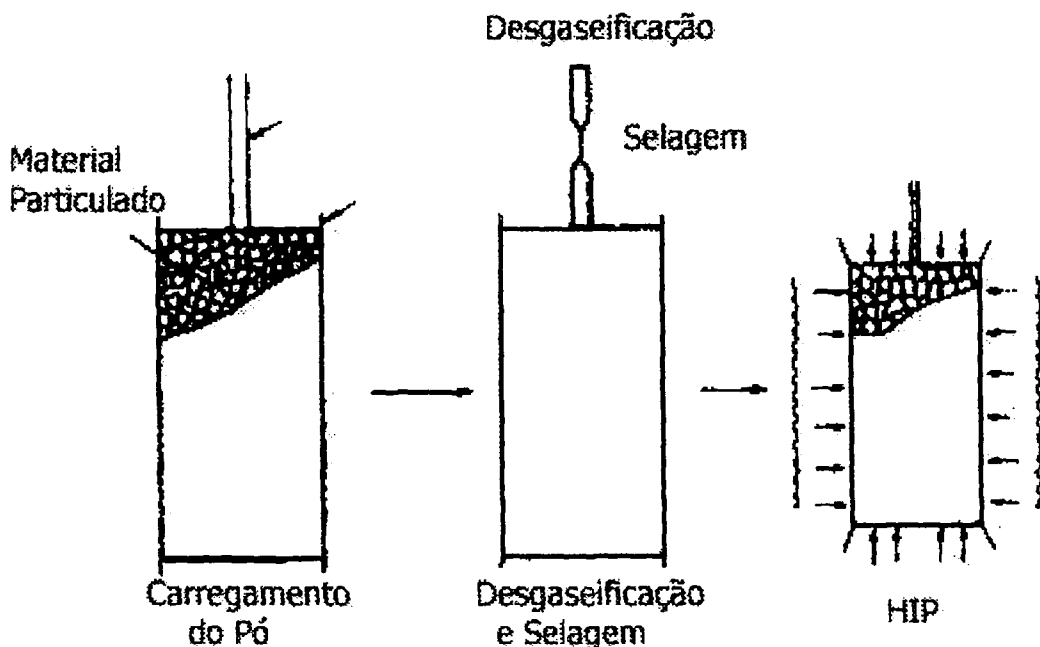


FIGURA 12 – Esquema do método de compactação isostática a quente utilizando uma cápsula¹⁹.

A gama de aplicações para este método é extremamente ampla, incluindo a densificação de pós de baixa sinterabilidade, a produção de compósitos, a impregnação de materiais porosos com substâncias fundidas, e quase todos os outros campos, exceto a remoção de defeitos de peças fundidas e remoção de poros residuais de materiais sinterizados que é realizado sem encapsulamento.

Os pontos essenciais da HIP com cápsula estão indicados na Figura 3. As funções da cápsula são: atuar como um selo contra a penetração do meio

pressurizante, e transferir a pressão, uniformemente, do meio para o material no seu interior. Nem sempre é necessário que a cápsula seja um recipiente como o mostrado na Figura 12. Inúmeras variações já foram propostas, tais como: cápsula metálica, a mais utilizada, cápsula de vidro, utilizada principalmente em pesquisa, e o método com recobrimento. Cada método tem suas características próprias e sua escolha depende do material a ser trabalhado e o objetivo do tratamento. Embora existam algumas pequenas diferenças dependendo do método para fabricação da cápsula as seguintes vantagens podem ser citadas:

(1) É possível obter uma alta densificação, próxima as alcançadas por técnicas convencionais, mesmo para materiais de difícil sinterização (exemplos: pós esféricos de aços rápidos e de superligas produzidas por atomização a gás e os pós de nitretos ou carbonetos de alta pureza)

(2) Há possibilidade de algum controle da atmosfera dentro da cápsula.

(3) Pode ser utilizado um sistema de pré-aquecimento, dependendo da temperatura de tratamento, uma vez que o pó que esta sendo tratado não entra em contato direto com o meio de pressurização.

(4) É possível uma prensagem uniaxial ou assimétrica utilizando-se um macho que não transfere a pressão do gás para o interior da cápsula, isto é, utilizando-se um macho resistência maior do que a do material a ser tratado (exemplo: fabricação de um cilindro oco utilizando um macho de aço).

No entanto, o método apresenta as seguintes desvantagens:

1) São necessários pré-tratamentos complicados, tais como fabricação e selagem da cápsula e remoção da mesma após a HIP.

2) Limitações na escolha do material para a fabricação da cápsula, devido a necessidade da compatibilidade destes, com o material da peça a ser produzida (por exemplo, deve-se considerar as reações químicas e coeficientes de expansão térmica)

3) Em muitos casos, o volume útil dentro do equipamento é reduzido em 10-15% devido a utilização da cápsula.

i) REVESTIMENTO

Este método parte do princípio que ao invés de selar a peça pré-moldada dentro de um recipiente impermeável aos gases e então densificar por HIP, pode-se apenas revestir a superfície da peça com um material impermeável ao gás utilizado como meio pressurizante durante a HIP. Dentre as possibilidades de recobrimento que podem ser utilizadas têm-se o "plasma spray", o PVD (*physical vapour deposition*) e o CVD (*chemical vapour deposition*).

Embora a camada selante possa ser facilmente aplicada mesmo em peças com geometrias complexas sua remoção torna-se mais difícil com o aumento da complexidade da geometria. O modo mais fácil de remoção é dissolvê-la quimicamente utilizando ácidos ou bases, mas tais tratamentos requerem considerável tempo e nem sempre podem ser aplicados industrialmente.

Os elementos técnicos principais no método de recobrimento são: a densidade da peça pré-moldada na qual o revestimento impermeável a gás será aplicado, a espessura da camada de revestimento e a reatividade entre material de revestimento e o corpo a ser tratado. As condições normalmente utilizadas são: uma densidade relativa do pré-moldado superior a 80% e espessura do filme maior que 15 μ m.

ii) CÁPSULA DE VIDRO

O encapsulamento com vidro é uma técnica eficaz na fabricação de peças cerâmicas de alta resistência para engenharia. Ele tem sido muito utilizado em escala de laboratório para produção de peças por HIP. Cápsulas de vidro com 10 a 20mm de diâmetro podem ser obtidas facilmente, a partir de tubos de vidro, disponíveis comercialmente, e um maçarico a gás.

Existem muitos métodos que se encaixam sob o título de "métodos com cápsula de vidro". Aqui, o termo será aplicado para qualquer técnica na qual o vidro seja utilizado para isolar e selar o material a ser tratado do meio gasoso de pressurização durante a HIP.

Quatro métodos representativos, utilizando vidro como agente selante, são esboçados na Fig.13, cujos detalhes serão explicados a seguir. As vantagens e desvantagens de cada um estão resumidas na Tabela 5.

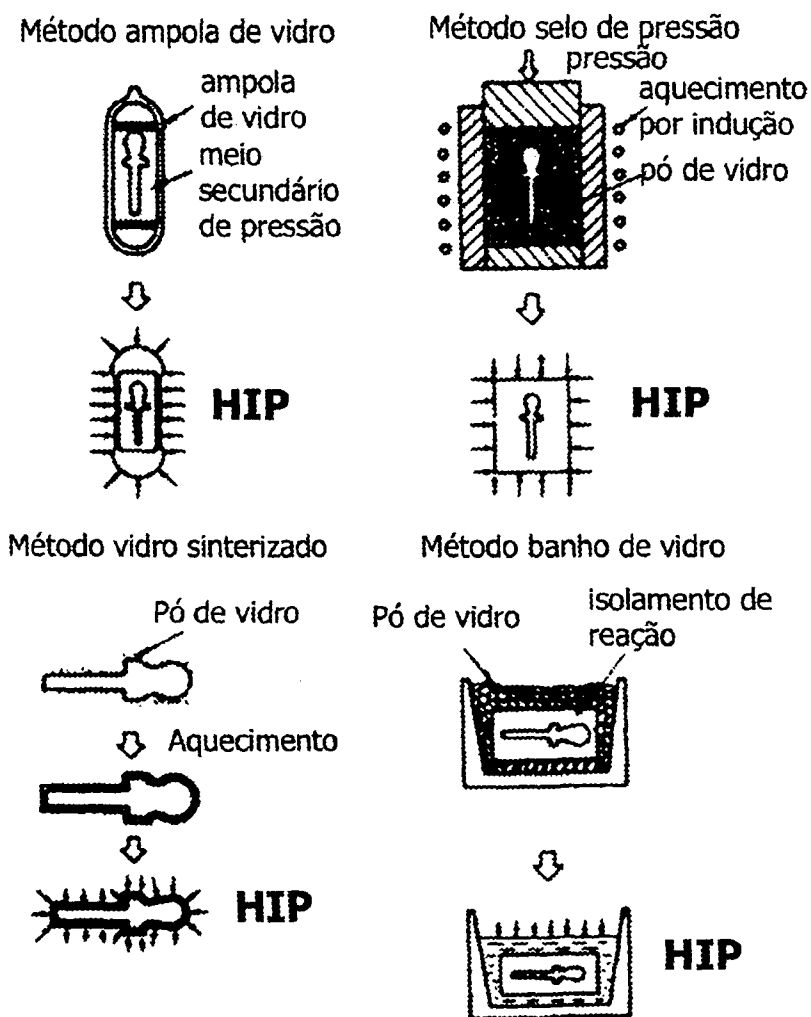


FIGURA 13 – Tipos de encapsulamento com vidro¹⁹

ii-a) Ampola de vidro.

Por esta técnica um tubo de vidro é trabalhado na forma de uma cápsula, preenchido com material particulado e, após a desgaseificação, é selado por fusão. A ampola pode ser obtida através da moldagem de vidro em pó, utilizando a técnica de "slip casting" para geometrias complexas. Contudo, em muitos estudos com pós cerâmicos, que apresentam baixo nível de empacotamento, a ampola quebra quando se aplica pressão durante o tratamento HIP.

Conseqüentemente, é usual primeiro moldar o pó por compactação isostática a frio e então selar o pré-compactado dentro da ampola. Esta técnica é utilizada quase que exclusivamente para finalidades experimentais na sinterização de peças com 10-30mm de diâmetro.

TABELA 5 – Vantagens e desvantagens dos processos com cápsula de vidro¹⁹.

	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Ampola de vidro	<ul style="list-style-type: none"> - fácil aplicação em peças cilíndricas e boa precisão dimensional em peças pequenas com até 30mm de diâmetro - amplo controle da atmosfera interna com o uso de dispositivos especiais de selagem. 	<ul style="list-style-type: none"> - requer um recipiente de vidro selado para colocar a peça - difícil aplicação em peças com geometria complexa - requer um equipamento para a selagem
Selo de Pressão	<ul style="list-style-type: none"> - temperatura de selagem menor em relação aos outros métodos - fácil aplicação em peças pré-moldadas e alta precisão. - utiliza um dispositivo especial de selagem para controlar a atmosferas envolta da peça. 	<ul style="list-style-type: none"> - permite que a peça pré-moldada trinque ou deforme devido a pressão uniaxial durante a selagem. - requer um equipamento especial de selagem
Vidro sinterizado	<ul style="list-style-type: none"> - não requer equipamentos especiais de selagem, visto que o vidro é fundido dentro do equipamento de HIP; - reduz o número de etapas; - aplicável a peças com diferentes geometrias. 	<ul style="list-style-type: none"> - baixa precisão dimensional - requer uma grande quantidade de vidro para a selagem - requer uma maior temperatura de selagem
Vidro fundido	<ul style="list-style-type: none"> - requer uma pequena quantidade de vidro para a selagem - aplicável a peças pré-moldadas de diferentes geometrias 	<ul style="list-style-type: none"> - não pode evitar trincamentos por contração durante a sinterização

ii-b) Selo de pressão

Este método consiste em imergir um corpo pré-compactado em vidro em pó e então aquecer o conjunto na prensa. Após o amolecimento do vidro aplica-se uma pressão uniaxial para moldar e sinterizar o vidro em pó, formando uma camada impermeável ao gás.

ii-c) Vidro sinterizado

Neste método, o vidro em pó é disperso num solvente para formar uma pasta que será utilizada para recobrir a superfície da peça pré-moldada. Após a secagem e sinterização, a camada de vidro torna-se impermeável ao gás. Se este procedimento for executado de uma única vez, a camada de vidro contrai durante a sinterização e trinca. Assim, para se obter uma camada impermeável ao gás é necessário repetir o procedimento várias vezes.

Os pontos negativos associados este método são: extremamente demorado e uma grande quantidade de ciclos de aquecimento, que aumenta a probabilidade de se danificar a peça a ser tratado.

ii-d) Vidro fundido

A peça pré-moldada é primeiro imersa em vidro em pó, e então, aquecida sob reduzida pressão dentro do equipamento de HIP até uma temperatura acima do ponto de amolecimento do vidro. Em seguida eleva-se a pressão e a temperatura até as condições desejadas de HIP.

O vidro fundido pode penetrar na peça pré-moldada, assim é necessário que esta esteja fechada dentro de um material que sirva de barreira à sua penetração.

iii) CÁPSULA METÁLICA

O pó ou peça pré-moldada a partir de pó esférico é selado e desgaseificado dentro de uma cápsula metálica e a compactação isostática a quente é executada. Os conceitos ilustrados na Figura 12 são postos em prática. O material para a cápsula é escolhido baseado na temperatura da compactação isostática a quente, na reatividade com o material a ser tratado, custo e o gasto para processá-lo na

forma desejada. A cápsula é freqüentemente feita de aço carbono ou aço inox - ambos relativamente baratos, flexível e fáceis de soldar.

Em muitos casos, o objetivo é densificar o produto com uma forma complexa, onde a geometria interna da cápsula corresponde à forma do produto final. Isto ocorre mais freqüentemente na fabricação de produtos cilíndricos.

Esta é a técnica de encapsulamento que será empregada neste estudo com a utilização de um pó irregular, enfatizando-se o procedimento de selagem.

II.3.4 - TIPOS DE CONTROLE DE PRESSÃO E TEMPERATURA

Existem quatro combinações operacionais de controle de pressão e temperatura num tratamento HIP que são:

1) aumento de temperatura antes do aumento de pressão: é utilizado no método com cápsula metálica, visto que a cápsula provavelmente irá romper se a pressão for aumentada antes da temperatura atingir um nível no qual sua deformabilidade seja suficiente.

2) aumento da pressão antes do aumento de temperatura: baseia-se em considerações econômicas, pois ao se diminuir a pressão máxima do compressor reduz-se o custo das instalações exigidas pelo equipamento de HIP. Primeiro a pressão dentro do vaso de HIP é aumentada, em temperatura ambiente, até a pressão máxima que se pode atingir com o compressor de gás, só então eleva-se a temperatura dentro do equipamento. A expansão do gás devido ao aquecimento eleva a pressão até o valor final desejado. Este é um procedimento freqüentemente utilizado com o método de HIP sem cápsula.

3) aumento simultâneo de pressão e temperatura: é empregado com o método sem cápsula para encurtar o tempo total do processo.

4) carregamento quente: o material é pré-aquecido num equipamento auxiliar e descarregado do equipamento de HIP ainda quente após despressurização. Isto diminui do ciclo de tratamento empregado com o método com cápsula.

II.4 SINTERIZAÇÃO

Sinterização é o termo utilizado para descrever o fenômeno que ocorre quando pós metálicos ou cerâmicos são transformados em produtos densos¹⁵. O processo de sinterização pode ser entendido como um transporte de material, termicamente ativado, em uma massa de pó ou compactado poroso, que produz uma diminuição da área de superfície específica do sistema através do crescimento dos contatos entre partículas, variações de volume e de geometria dos poros. Durante este processo, o contato entre as partículas é melhorado devido à formação de ligações entre os átomos comparáveis em resistência às ligações existentes dentro do reticulado cristalino, o que proporciona um aumento das propriedades físicas e mecânicas do material¹⁵.

A sinterização tem como potenciais termodinâmicos o gradiente de concentração, a liberação da energia armazenada nas partículas sob forma de discordâncias e tensões elásticas e a diminuição de energia livre por redução da área de superfície do sistema, sendo este último o fator mais importante³⁷.

II.4.1 - SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA.

Em alguma etapa do ciclo térmico de sinterização com presença de fase líquida, há a coexistência do material particulado sólido e um líquido. Esta fase líquida pode ser obtida, no caso de mistura de pós elementares, por fusão de um dos componentes ou pela formação de um eutético³⁸.

Através da sinterização com presença de fase líquida é possível produzir componentes com boas propriedades físicas e mecânicas e, normalmente, a temperatura e o tempo de processamento são inferiores àqueles empregados na sinterização no estado sólido, devido à maior velocidade de difusão dos elementos no líquido do que no sólido. Além disso, o líquido promove um aumento da densidade pela ação de forças de atração devido ao fenômeno de capilaridade e redução do atrito entre as partículas sólidas³⁹.

No diagrama de fases da Figura 14, para mistura dos pós de dois elementos A e B com composição média C_0 , aquecidos à temperatura T_s , verifica-se que a

fase líquida irá se extinguir durante o processo de sinterização (fase líquida transiente ou temporária) se C_0 estiver no campo onde apenas a fase β for estável (à direita de C_β). No entanto, se a composição C_0 estiver no campo $L+\beta$, a fase líquida estará sempre presente (fase líquida permanente)³⁸.

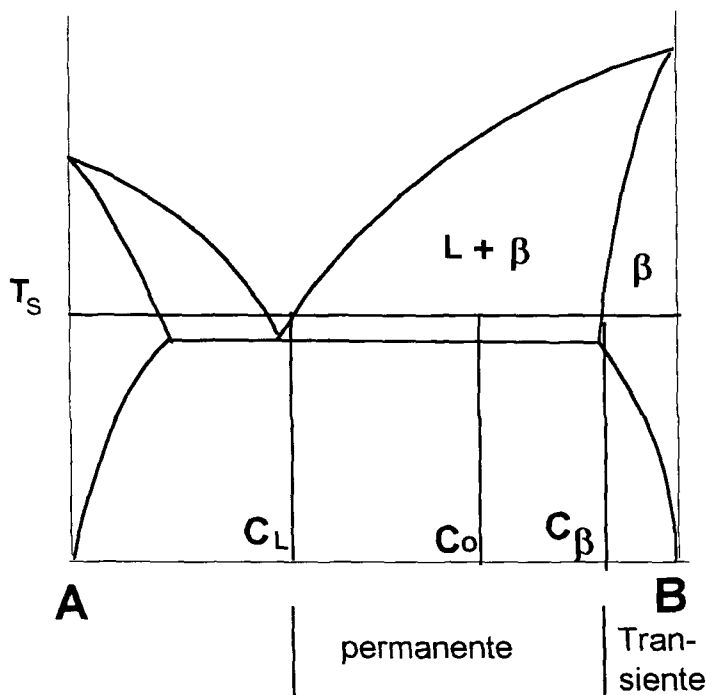


Figura 14 – Diagrama de fases para uma mistura de pós elementares A e B, mostrando a faixa de composições para que ocorra a sinterização com presença de fase líquida permanente e transiente. C_0 : composição nominal da liga; C_L : composição da fase líquida L; C_β : composição do sólido β , T_s : temperatura de sinterização³⁸.

A fase líquida transiente é freqüentemente usada para introduzir e homogeneizar pequenas quantidades de elementos de liga, em ligas à base de cobre, materiais magnéticos duros, etc. De maneira geral, o líquido formado promove um aumento da área de contato entre os componentes, facilita os processos controlados por difusão e a esferoidização dos poros, mas não se obtêm, por este tipo de sinterização, peças com densidade muito alta.

Um caso especial de sinterização em presença de fase líquida permanente é a sinterização *supersolidus*, característica de pós altamente ligados. Nestes sistemas ocorrem grandes regiões de coexistência entre as fases líquida e sólida e, para uma temperatura de sinterização acima da linha *solidus*, o líquido se forma

preferencialmente nos contornos de grão, causando a desintegração e o rearranjo das partículas, com conseqüente aumento da densidade.

II.4.2 - ESTÁGIOS DA SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA.

Estimasse que aproximadamente 70% do peso e 90% do valor de produtos metálicos sinterizados são feitos usando alguma forma de sinterização com presença de fase líquida⁴⁰. A sinterização com fase líquida pode ser dividida em três etapas, conforme Figura 15, que se sobrepõem³⁹:

No estágio inicial (escoamento líquido e rearranjo) há a formação de certa quantidade de fase líquida, o que, por si só, não é uma garantia de alta densificação do material³⁷, já que a densificação ou o inchamento do compactado depende da interação entre as fases sólida e líquida. Nesta etapa, ocorre a formação e o crescimento de pescoços entre as partículas, mas estas mantêm suas identidades¹⁵.

O segundo estágio se caracteriza pelo arredondamento e crescimento dos grãos, dissolução de grãos pequenos, formação de um esqueleto rígido pela fase sólida e densificação. O processo predominante é o de solução-reprecipitação, que tem como potenciais termodinâmicos o gradiente químico e a diminuição da área de superfície específica. Através da difusão no líquido ocorre a dissolução das partículas menores e seus elementos químicos são reprecipitados nas partículas maiores. Este mecanismo possibilita uma maior densificação, pois a velocidade de transporte de material pela fase líquida é maior que no estado sólido, desde que haja solubilidade da matriz no líquido^{15,39}.

O terceiro estágio tem como características principais o crescimento de grão, coalescimento de precipitados e o fechamento de poros dispersos na matriz. Nesta etapa, o transporte de material ocorre no estado sólido, por difusão volumétrica e através dos contornos de grão e, conseqüentemente, a taxa de densificação é bem menor que nas outras etapas^{15,39}.

Os fatores que agem no sentido de promover a densificação durante a sinterização podem ser classificados em: características dos materiais, como a composição química, a superfície das partículas, intersolubilidade e

interdifusividade dos elementos presentes, a molhabilidade do sólido pelo líquido formado no decorrer da sinterização, o volume e viscosidade da fase líquida; e condições de processamento, tais como tamanho de partícula, velocidade de aquecimento, densidade a verde, temperatura e tempo de sinterização^{39,41}.

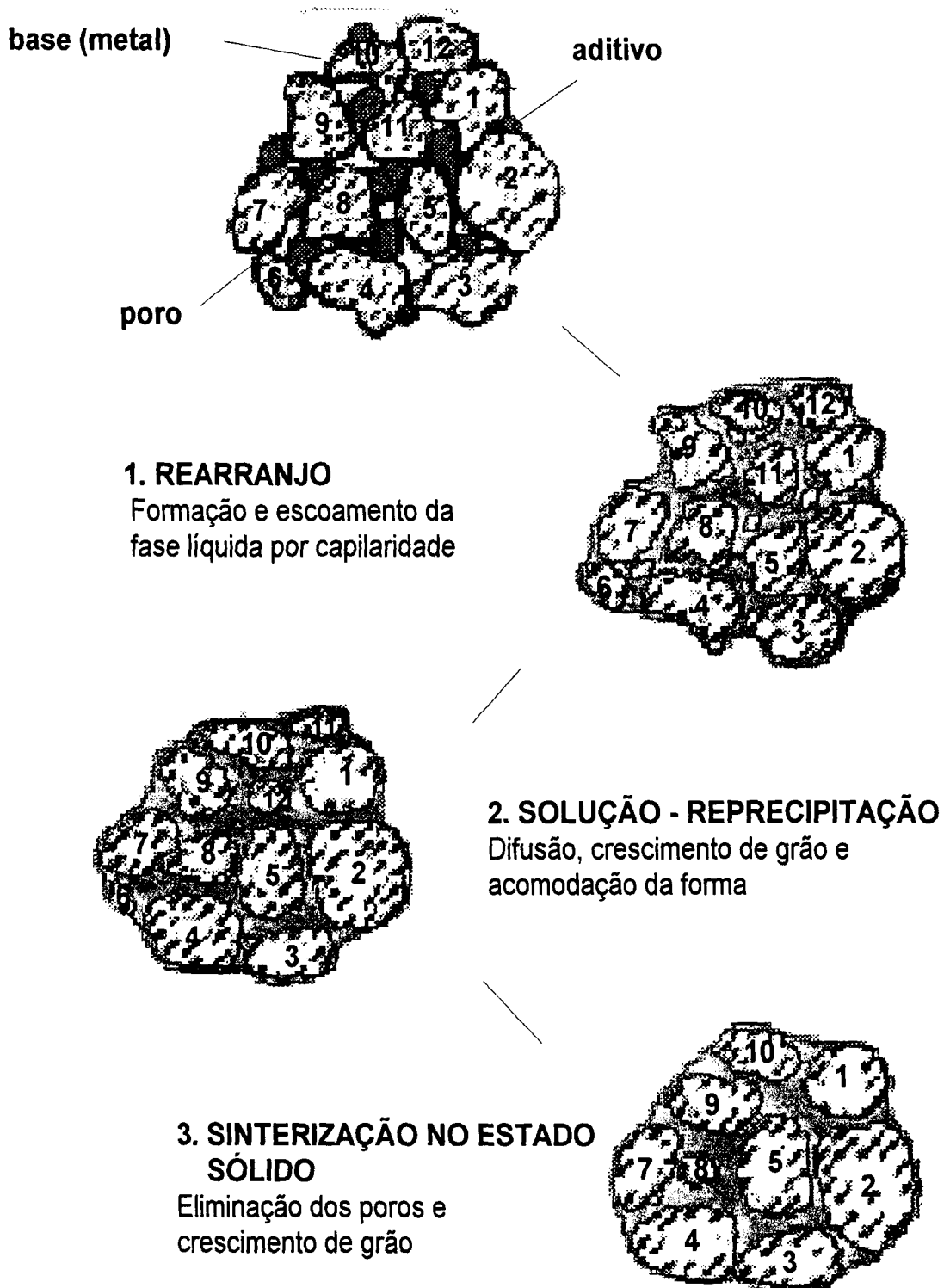


Figura 15 – Estágios da sinterização com fase líquida convencional⁴⁰.

II.4.3 - SINTERIZAÇÃO SUPERSOLIDUS (SS)

A sinterização com fase líquida *supersolidus* (SS) envolve a sinterização de um pó pré-ligado a uma temperatura entre a linha *solidus* e *liquidus*, fornecendo um líquido resultante da fusão parcial da fase sólida.

O esquema da Figura 16 apresenta a seqüência de eventos da sinterização *supersolidus*⁴². A principal diferença entre a sinterização *supersolidus* e a sinterização com fase líquida, é que na primeira o líquido é nucleado no interior das partículas, enquanto que na última, observada normalmente em misturas de pós, a fase líquida se forma entre as partículas⁴³.

No decorrer da sinterização, quando uma fração crítica de grãos é coberta pelo líquido, as partículas perdem sua rigidez e a densificação ocorre através dos fenômenos típicos da sinterização por fase líquida convencional: rearranjo secundário, seguido por solução-reprecipitação, remoção de poros e acomodação da forma dos grãos.

O líquido produzido durante a sinterização *supersolidus* induz a densificação de duas maneiras:

- fluindo pelos contornos de grão e contatos entre partículas, causando a desintegração do esqueleto sólido rígido;
- promovendo a ação da força de capilaridade e um meio de difusão rápida, de maneira análoga à sinterização convencional.

A temperatura de sinterização é o principal determinante da densidade do material, pois controla a razão sólido-líquido do sistema.

A sinterização ocorre em uma estreita faixa de temperatura, pois uma pequena quantidade de líquido leva a uma baixa densificação, devido ao compactado ainda apresentar muitos contatos sólido-sólido não desfeitos. A permanência prolongada em presença de fase líquida ou uma excessiva quantidade de líquido resulta na distorção do compactado, em densificação não-uniforme, coalescência de poros, inchamento e uma microestrutura grosseira

(onde ocorre o aumento do tamanho de grão e coalescimento de precipitados), o que acarretará em prejuízo das propriedades mecânicas do material.

As aplicações da SS incluem vários materiais tais como: aços inoxidáveis, aços rápidos, alumina, superligas à base de níquel, aços baixo carbono, ferros fundidos, monel e ligas especiais à base de alumínio, cobalto, titânio, ferro, nitreto de silício, cobre, paládio e ouro.

Estes materiais são utilizados na fabricação de eletrodos de soldagem, ferramentas de corte, componentes de motores, preformas para forjamento, contatos elétricos, componentes resistentes a desgaste e restaurações dentárias⁴⁰.

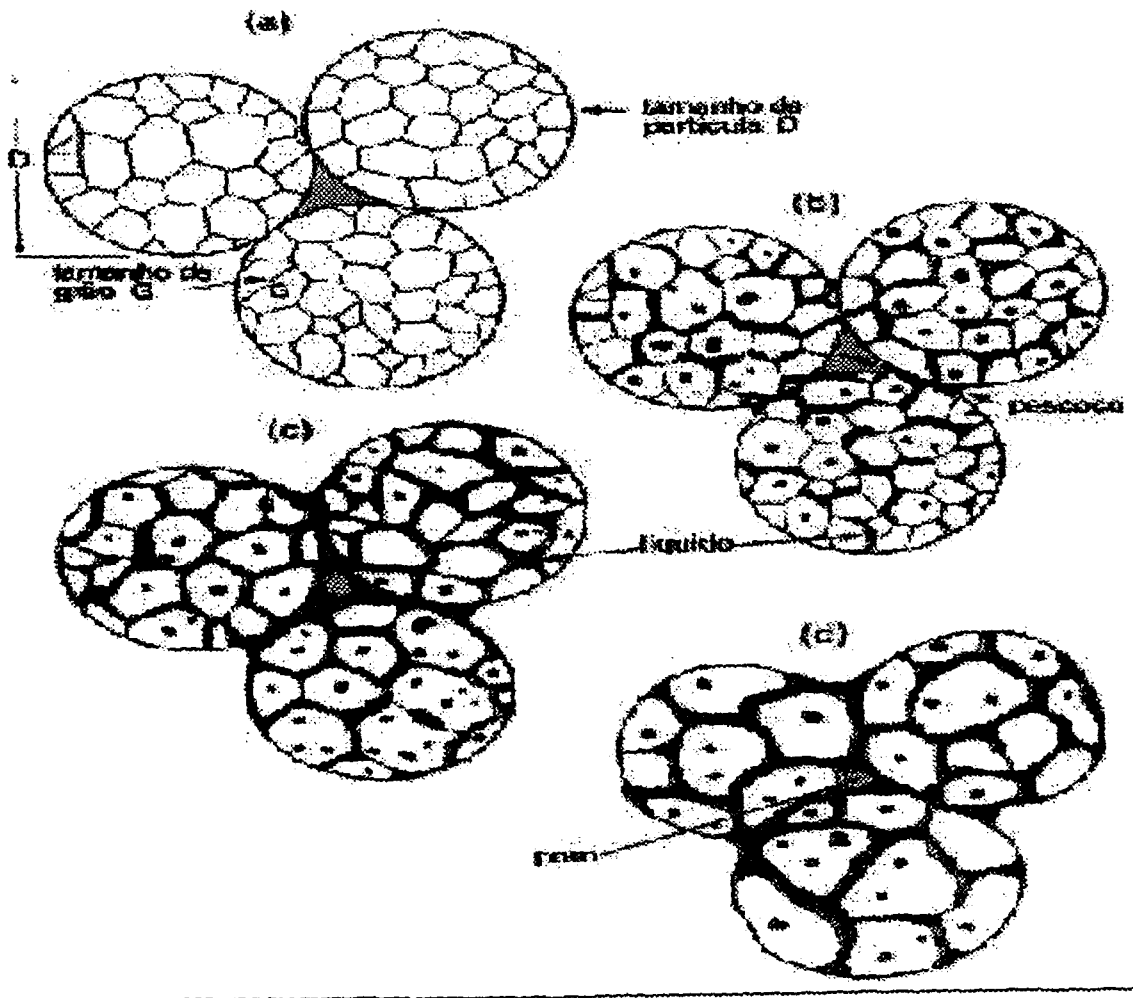


Figura 16 - Sinterização *supersolidus* (a) configuração inicial das partículas, (b) formação preferencial de líquido nos contornos de grãos (c) densificação das partículas semi-sólidas e (d) estágio final da densificação⁴².

As principais variáveis de processo na sinterização *supersolidus* são:^{40,44,45,46}

TAMANHO DE PARTÍCULA - Na sinterização *supersolidus* se trabalha com pós relativamente grossos até 500 μ m, sendo que 80 μ m é o tamanho médio ideal para vários sistemas. As vantagens são o baixo custo e o menor nível de contaminação dos pós.

ADITIVOS E IMPUREZAS - A contaminação pelo oxigênio faz com que se formem óxidos nas partículas metálicas, alterando as características de molhabilidade e fluidez do líquido. Nos aços ferramenta, estes óxidos causam a descarbonetação da liga, aumentando a temperatura ótima de sinterização. Isto pode ser corrigido, dentro de certos limites, através de adição de carbono na forma de grafite.

As impurezas ou aditivos podem segregar para os contornos de grão e alterar a temperatura de formação e a quantidade de líquido. Os óxidos e outras inclusões inertes retardam o aumento de grão e coalescimento de precipitados.

DENSIDADE A VERDE - Os gradientes de densidade no compactado a verde são fontes de distorção na sinterização. As altas densidades a verde, acima de 85% da densidade teórica, causam o aprisionamento de gases nos poros e diminuem o fluxo de líquido, razão pela qual são utilizadas densidades da ordem de 70%.

ATMOSFERA - A sinterização sob vácuo é normalmente a melhor escolha para a sinterização *supersolidus*, já que diminui o aprisionamento de gases nos poros durante o estágio final de densificação, o que limitaria a densidade final da peça.

O valor limite de densidade quando se utiliza gás inerte é de 94 a 96% da densidade teórica, sendo pouco maior para o hidrogênio, pois este gás é solúvel na maioria dos metais. Apesar disso, a sinterização sob atmosfera inerte ou redutora é freqüentemente utilizada na prática, exceto para materiais reativos, como o titânio.

TEMPERATURA MÁXIMA DE SINTERIZAÇÃO - A formação de líquido é fundamental na SS. Para cada liga há uma temperatura máxima ótima que está relacionada com a fração volumétrica de líquido, que, por sua vez, depende da composição da liga.

Em alguns aços ferramenta, para cada aumento de temperatura de 3,5°C há um aumento no volume de líquido de 1%. Nestes casos a região de trabalho ao redor da temperatura ótima é cerca de 30°C. Portanto, um bom sistema de controle de temperatura é essencial para se obter boa densificação, uma microestrutura fina e distorções previsíveis.

TEMPO NA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO - Os tempos de sinterização variam, na prática, de 10 a 60 minutos, sendo que, a densificação ocorre nos primeiros minutos. Tempos de sinterização prolongados causam poucos benefícios e, freqüentemente, acarretam diminuição da densidade e propriedades mecânicas.

II.4.4 - A SINTERIZAÇÃO DO AÇO RÁPIDO M2.

A sinterização dos aços rápidos é do tipo *supersolidus*, onde os mecanismos de sinterização são intensificados pela fase líquida formada.

No caso do aço rápido M2, evidências metalográficas sugerem que esta fase líquida seja obtida a partir da reação eutética: austenita + carbonetos → líquido, onde o M_6C é a fase com participação mais provável⁴⁷, mas não é excluído o envolvimento do carboneto MC. A densidade teórica é atingida com a presença de aproximadamente 5% de líquido⁴⁸.

O mecanismo proposto para a sinterização do M2 pode ser resumido na seguinte seqüência de eventos:

- durante o aquecimento ocorre difusão no estado sólido, formando-se um esqueleto rígido;
- com o aumento da temperatura até o intervalo entre a linha *solidus* e *liquidus*, há a formação de um filme líquido que penetra pelos contornos de partículas e de grão, fazendo com que o esqueleto seja desintegrado em grãos individuais;
- estes grãos se rearranjam devido a fenômenos de capilaridade, seguindo-se uma rápida densificação;

- a seguir, ocorre o crescimento de grão, pelo processo de solução-reprecipitação, onde o transporte de material ocorre, principalmente, por difusão através do líquido;
- durante o resfriamento, a fase líquida se decompõe em austenita e carbonetos, estando estes carbonetos localizados, principalmente, nos contornos de grão; posteriormente, há uma precipitação adicional de carbonetos a partir da austenita, caracterizada por carbonetos finos no interior dos grãos.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - MATERIAIS

O principal material utilizado neste estudo foi o aço rápido AISI M2 na forma de pó, obtido por atomização a água, e fabricado pela *SCM Metals Products Inc.* (USA). Para efeito de comparação, utilizou-se também o aço VWM2, fornecido pela Villares Metals S.A. (SP - Brasil), produzido por metalurgia convencional, ou seja, fundição e laminação, aqui utilizados na forma de pequenas barras com dimensões 10x10x50mm. A Tabela 6 apresenta as composições químicas nominais destes dois aços.

TABELA 6 – Composições nominais do aço AISI M2 utilizado.

AÇO	C %	Si %	Mn %	W %	Cr %	V %	Mo %
Pó de M2	0,80 a 0,90	0,5 max.	0,4 max	5,5 a 6,75	3,75 a 4,5	1,6 a 2,2	4,5 a 5,5
VWM2	0,89	0,5 max	nd	6,20	4,20	1,80	4,90

nd- não determinado

Para análise granulométrica do pó de aço rápido foi retirada, pelo método de quarteamento, uma amostra e, em seguida, feita uma análise da distribuição granulométrica desta, utilizando-se um equipamento da marca MALVERN Instruments Ltd., cujo princípio é a difração de um feixe de laser. Observou-se ainda este pó por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o objetivo de se verificar a forma das partículas.

III.2. - MÉTODOS

a) Seqüência de Processamento

A seqüência de processamento dos pós de aço rápido seguiu cinco rotas, que diferem entre si quanto ao processo de compactação e de densificação adotados, que são:

ROTA A - Compactação uniaxial seguida de sinterização a vácuo.

ROTA 1 - Compactação uniaxial seguida de compactação isostática a quente sem encapsulamento.

ROTA 2 - Compactação uniaxial seguida de compactação isostática a quente com encapsulamento.

ROTA 3 – Encapsulamento de pó solto seguido de compactação isostática a quente.

ROTA 4 - Compactação isostática a frio seguida de compactação isostática a quente com encapsulamento.

ROTA B – Aço M2 convencional.

As amostras obtidas em todas as rotas foram submetidas a tratamento térmico.

A Figura 17 apresenta, esquematicamente, as etapas e condições experimentais seguidas no desenvolvimento deste trabalho.

As principais características das operações utilizadas no procedimento experimental são:

Compactação uniaxial e sinterização a vácuo

As amostras para sinterização a vácuo foram previamente compactadas numa prensa uniaxial sob pressão de 800MPa. Tais amostras eram cilíndricas e tinham 10mm de diâmetro, onde o material adicionado dava origem a amostras de 10mm de altura.

A seguir, tais amostras eram sinterizadas a vácuo num forno, Figura 18, marca *Thermal Technology Inc.*, com resistência de molibdênio. As amostras eram aquecidas a $1249 \pm 3^\circ\text{C}$, por 30min, sob um vácuo de 10^{-4}Pa , onde sofriam sinterização e em seguida eram resfriadas lentamente dentro do forno até a temperatura ambiente, quando eram retiradas.

Compactação Isostática a Frio

Os experimentos de compactação isostática a frio foram realizados numa prensa da marca *National Forge Company*. A capacidade máxima desta prensa é de 690 MPa (100.000psi) e sua câmara de compressão tem diâmetro interno de 76mm, por 305mm de altura. Os moldes de prensagem foram desenvolvidos visando à obtenção de compactados com 18mm de diâmetro. Tais moldes foram

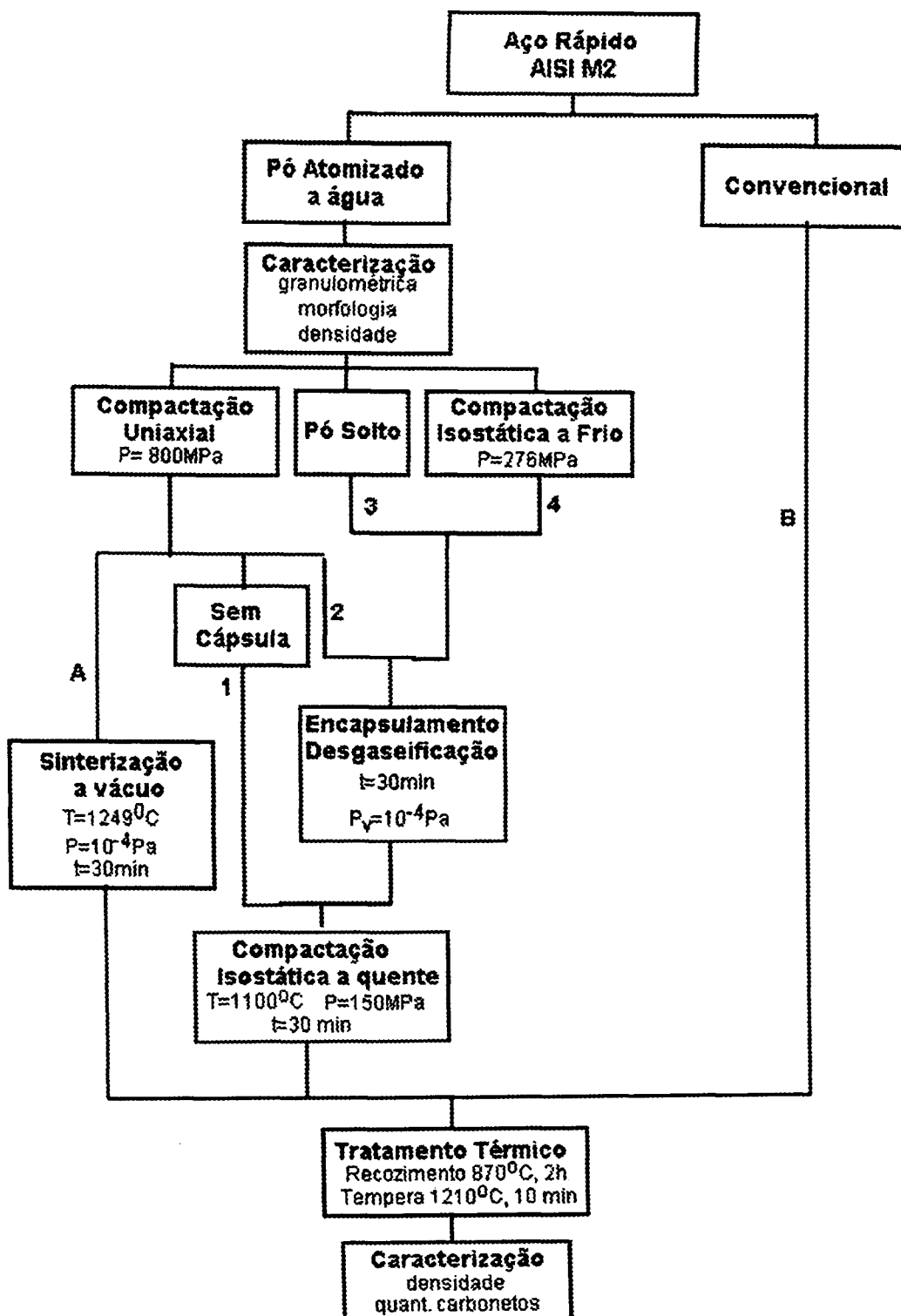


FIGURA 17 – Desenho esquemático do procedimento experimental adotado no trabalho, mostrando, principalmente, as rotas envolvidas.

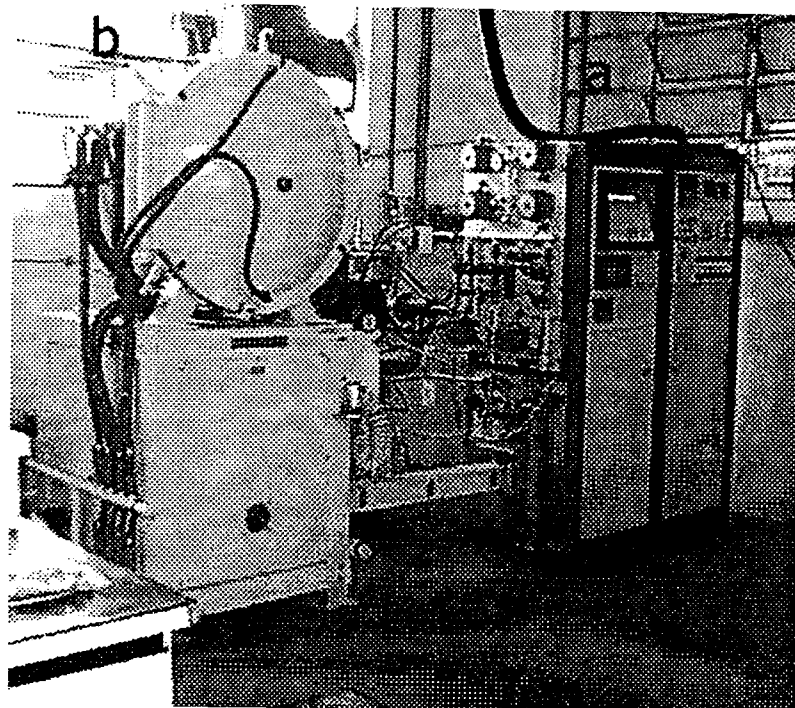


FIGURA 18 – Forno de sinterização com resistências de molibdênio, mostrando em (A) os dispositivos de controle do forno, e em (B) a câmara de sinterização.

fabricados a partir da resina comercial de poliuretano UREOL™, utilizando-se a proporção entre a resina e o endurecedor de 100 para 18 em peso, conforme recomendação do fabricante.

Encapsulamento e Desgaseificação

O material proveniente da compactação isostática a frio foi colocado em cápsulas de aço inoxidável 316, com 1,5mm de parede. Estas cápsulas foram montadas de acordo com o desenho da Figura 19, usando o processo TIG de soldagem. A desgaseificação foi realizada por 30 minutos, num sistema Edwards Diffstak, sob vácuo de 10^{-4} Pa. O fechamento das cápsulas, mostrado esquematicamente na Figura 20, foi feito por prensagem uniaxial, utilizando-se um alicate hidráulico portátil, seguido de selagem final por solda-ponto.

™ UREOL é uma marca registrada da empresa CIBA Especialidades Químicas Ltda

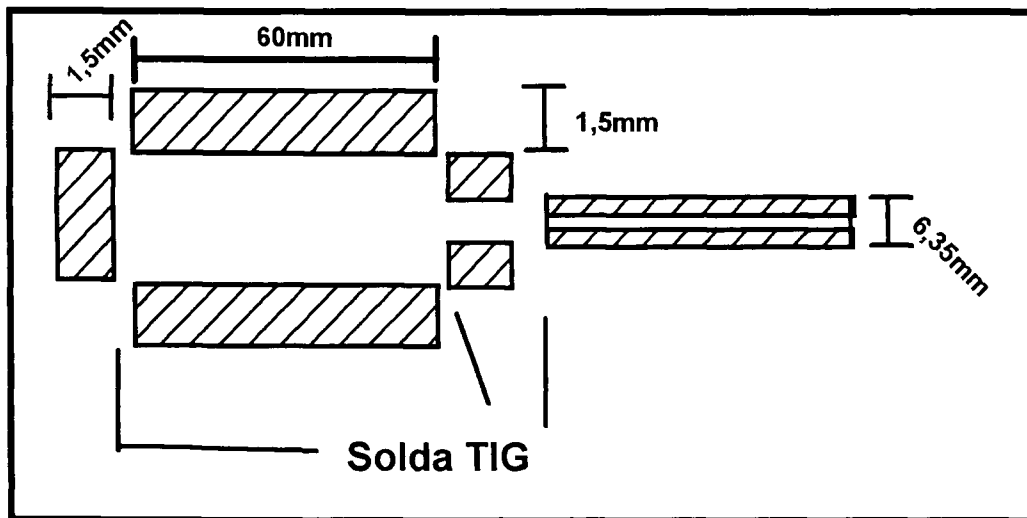


FIGURA 19 - Esquema com dimensões e pontos de solda da cápsula metálica utilizada

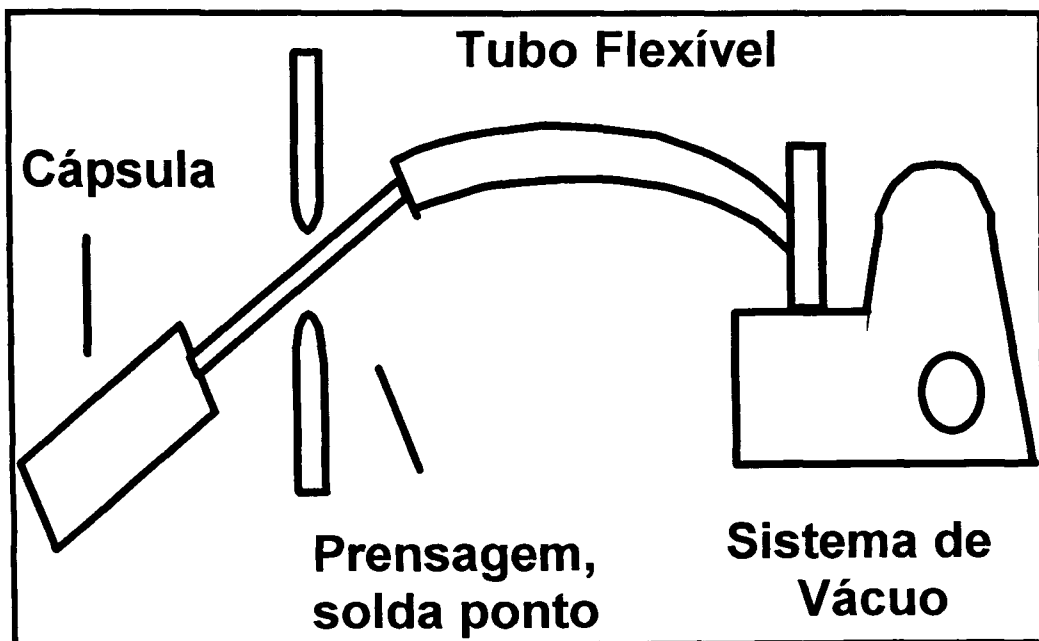


FIGURA 20 – Desenhos esquemáticos do processo de degaseificação e fechamento da cápsula.

Compactação Isostática a quente

A compactação isostática a quente foi realizada numa autoclave da marca ABB, modelo Quintus® QIH-3, conforme mostra a Figura 21. Tal prensa conta com uma câmara de compressão de 95mm de diâmetro por 150mm de altura. O

aquecimento é feito através de resistências de grafite, utilizando argônio, grau analítico, como meio de pressurização. O procedimento de pressurização utilizado foi a aplicação de pressão de 38MPa, a temperatura ambiente, seguido de aquecimento até 1100°C, em 45min., com a pressão aumentando só pelo aquecimento do gás em volume constante, atingindo 85MPa no final do aquecimento. Atingida a referida pressão, impunha-se nova pressurização até 150MPa mantendo a temperatura em 1100°C. Mantinha-se essa temperatura de 1100°C e 150MPa por um tempo de 30min e em seguida procedia-se a despressurização até a pressão atmosférica e resfriamento dentro do autoclave até temperatura ambiente, quando as cápsulas eram retiradas.

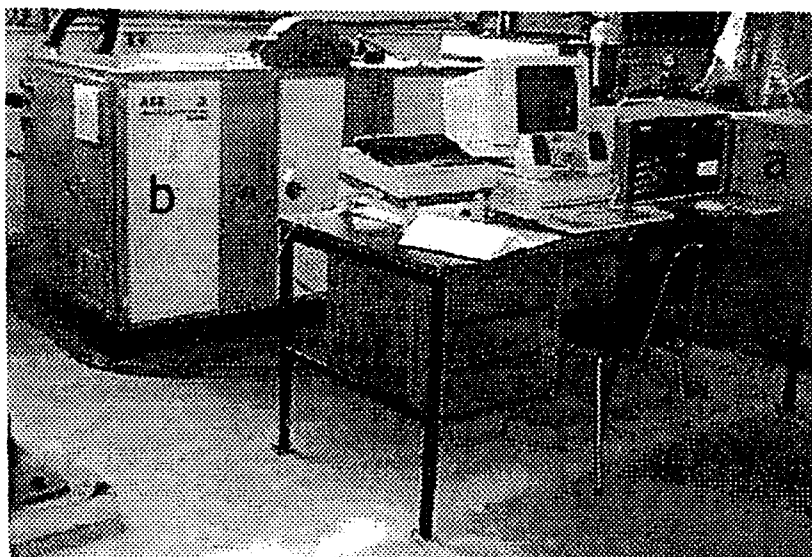


FIGURA 21 – Prensa isostática a quente, marca ABB, modelo Quintus QIH-3, onde pode-se ver em (A) o sistema computadorizado de controle, e em (B) prensa, propriamente dita.

b) Tratamentos Térmicos

As amostras obtidas, tanto por metalurgia convencional, quanto por metalurgia do pó foram submetidas a tratamentos térmicos de recozimento e de têmpera.

Recozimento – aquecimento lento (4°C/min) até 870°C, mantida nesta temperatura por 2 horas, resfriamento até 760°C com patamar por 4 horas e resfriamento ao ar até a temperatura ambiente.

Têmpera – Aquecimento até 1210°C com patamar de 10min. e resfriamento rápido em banho de sal por 2min.

c) Metalografia

Após a etapa de tratamentos térmicos, as amostras foram lixadas com papéis abrasivos, e em seguida polidas com pastas de diamante de 6 a 1 μ m. Visando-se observar a microestrutura, tais amostras foram atacadas com solução de Nital, constituída de 3% de ácido nítrico em álcool etílico, e examinadas via microscópio óptico (MO). As amostras polidas, sem ataque, foram ainda analisadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30 utilizando-se, principalmente, imagem de elétrons retroespalhados, para melhor contraste dos carbonetos.

O tamanho médio de grão de austenita, fração volumétrica de carbonetos e o tamanho médio de carbonetos foram medidos, utilizando um método quantitativo digital, Quantikov⁴¹, a partir das micrografias do MEV. Adotou-se medir aproximadamente 250 grãos, por amostra, correspondendo a quatro regiões diferentes, visando obter resultados estatisticamente representativos.

d) Densidade

Para densidades dos compactados e das amostras por metalurgia convencional adotou-se o método de densidade geométrica, sendo que essas foram calculadas utilizando-se a medida geométrica e a massa das mesmas. As massas foram obtidas numa As dimensões foram medidas com um paquímetro digita da marca Mitutoyo com precisão de 0,001mm e utilizadas para calcular o volume das amostras. Com a massa das amostras e seus respectivos volumes conhecidos, calcula-se a densidade das amostras.

A densidade das amostras sinterizadas a vácuo e compactadas isostaticamente a quente foram medidas pelo método hidrostático, utilizando o princípio de Arquimedes. A massa seca e a massa úmida da mesma amostra são medidas com o uso de uma balança de precisão, marca Marte com precisão de 0,001g. A massa seca é medida na balança ao ar. A medida da massa úmida é feita com a amostra mergulhada em água destilada dentro de um recipiente, a amostra fica alojada em uma pequena cesta presa por um fio de arame que é

apoiado no suporte da balança, de forma que o resultado dessa medida corresponde apenas a massa da amostra submersa.

Neste método é necessário medir a temperatura da água destilada durante a execução da medida. A densidade da água destilada em função da temperatura foi conseguida através de valores tabelados⁴².

Após a obtenção das massas seca e úmida, a densidade foi calculada utilizando-se a seguinte equação:

$$\rho = (m_s / (m_s - m_u)) \times \rho_{H_2O}$$

Onde: m_s é a massa seca da amostra, m_u é a massa úmida e ρ_{H_2O} é a densidade da água.

IV.RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - Características do Pó

O pó de aço M2 atomizado a água apresenta uma forma irregular, como se pode observar na Figura 22.

No que se refere à distribuição granulométrica deste pó de aço, nota-se um comportamento monomodal, com tamanho médio de partícula igual a $75,28\mu\text{m}$, conforme Figura 23.

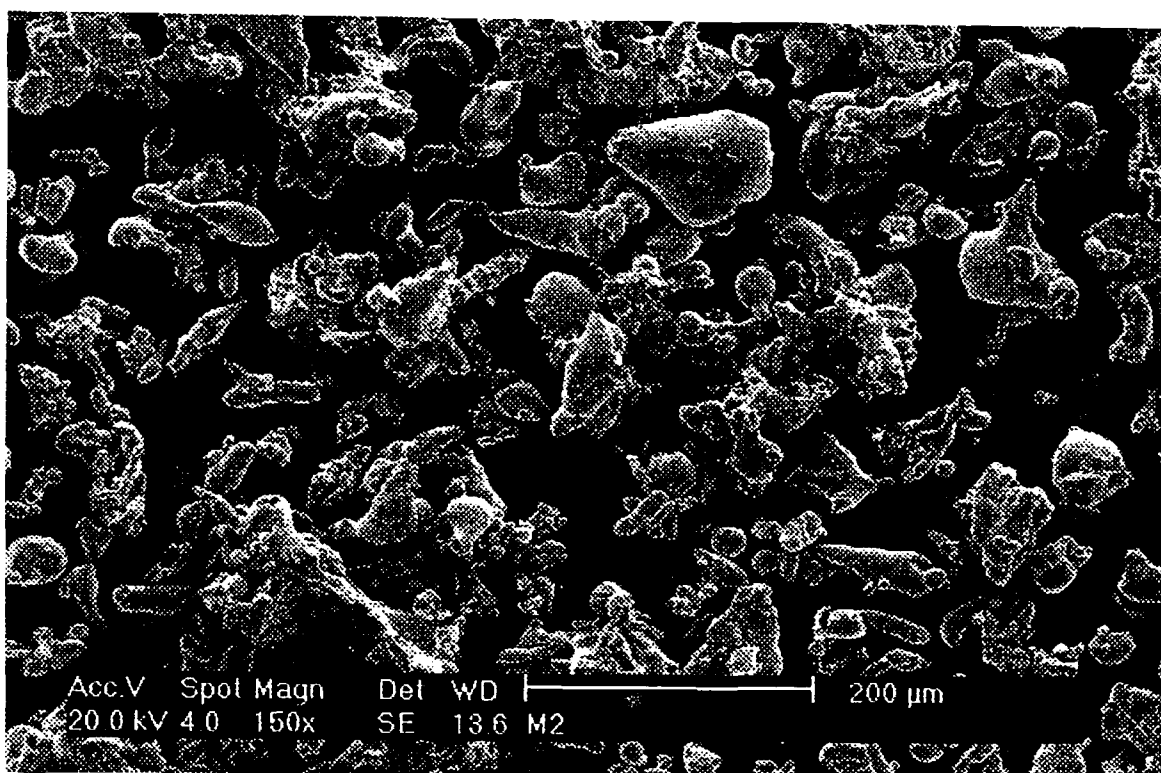


FIGURA 22 – Micrografia (MEV) do pó de aço M2 atomizado a água.

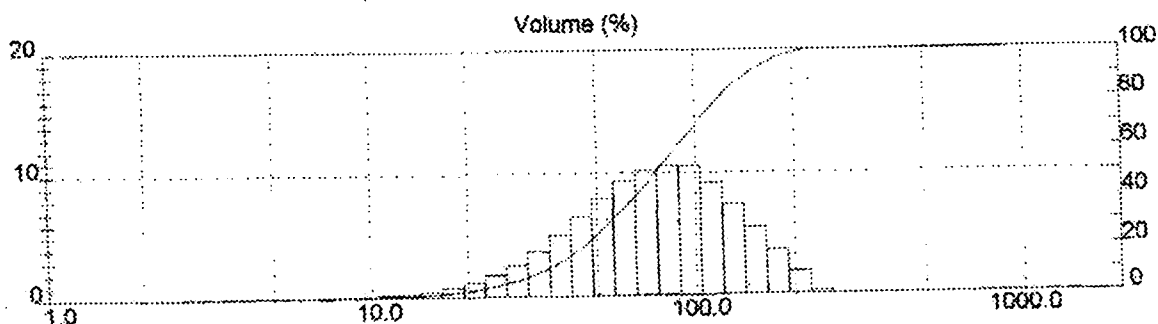


FIGURA 23 - Curva de distribuição granulométrica do pó de aço rápido M2.

Para a determinação da compressibilidade do pó de aço rápido M2, levantou-se a curva de densidade a verde em função da pressão, como apresentado na Figura 24.

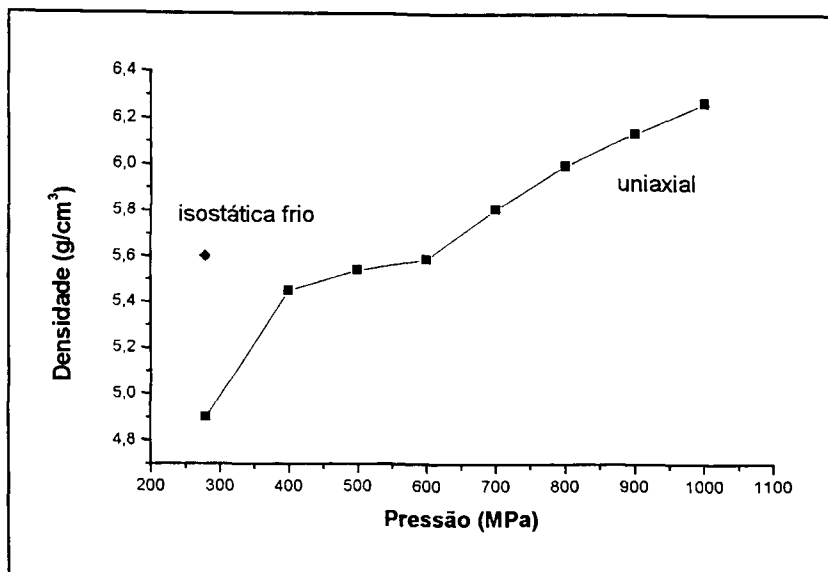


FIGURA 24 - Curva de compressibilidade para prensagem uniaxial e ponto de 280MPa para prensagem isostática a frio do pó de aço AISI M2, densidade teórica 8,20g/cm³.

Na curva de compactação uniaxial, nota-se que até 400MPa tem-se um rápido aumento da densidade, devido ao rearranjo das partículas irregulares. Acima deste valor de pressão, ocorre um gradual aumento da densidade devido a deformação plástica das partículas.

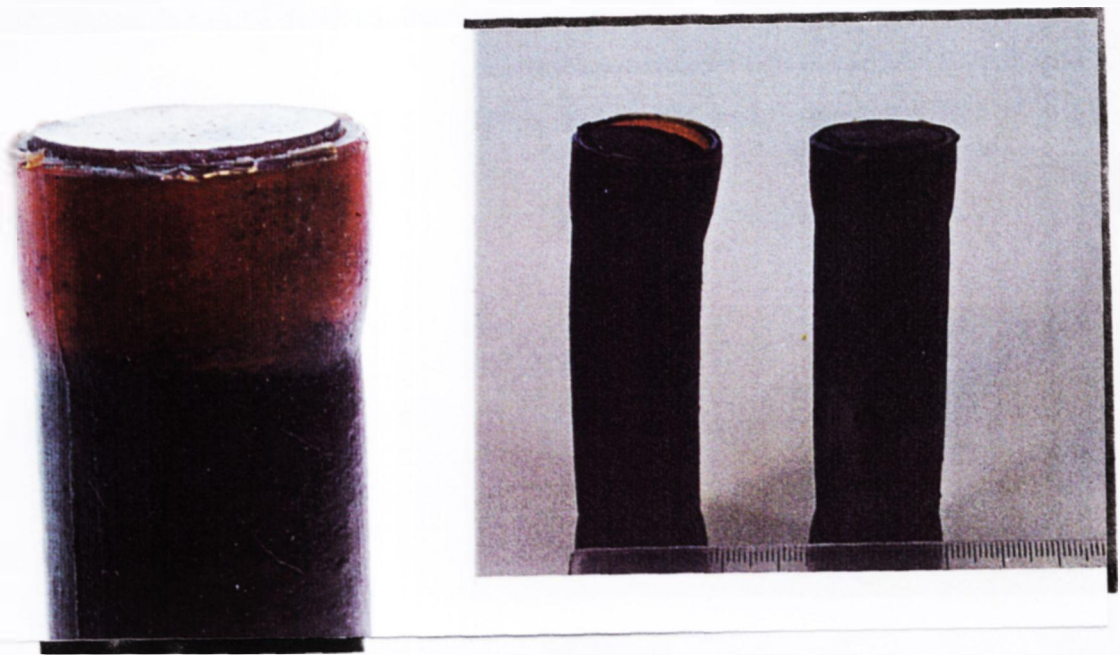
No gráfico está indicado ainda a densidade de uma amostra de aço M2 compactada isostaticamente a frio a uma pressão de 280MPa. Ela apresentou uma densidade relativa de 68%, valor só obtido com quase 600MPa na compactação uniaxial. Isto se deve a um diferente estado de tensões nas partículas que facilita a densificação¹⁹.

IV.2 – Compactação isostática a frio

Utilizou-se inicialmente nos ensaios de compactação isostática a frio um molde de poliuretano com paredes de 1mm, o que resultou em flexão das amostras e, devido a baixa dureza da borracha e à forma irregular das partículas, estas se cravaram na parede do molde, mantendo o mesmo grudado no compactado após o alívio de pressão dificultando a desmoldagem.

Produziram-se então moldes de poliuretano com 5mm de parede, o que eliminou o problema de distorção, mas não o de aderência do molde ao compactado, ocasionando a quebra da amostra ao tentar descolá-la do molde.

A solução encontrada foi a de trabalhar com moldes de poliuretano de espessura intermediária, 2,5mm de parede, e vibrar o molde durante o seu preenchimento, para uma melhor acomodação do pó. Obteve-se uma densidade batida de 41% da teórica. Após a compactação obteve-se 68% da densidade teórica. A Figura 25 apresenta exemplos dos problemas de aderência do molde ao compactado e de flexão do conjunto molde/compactado.



a)

b)

FIGURA 25 – Defeitos apresentados na compactação isostática a frio, a) aderência do molde ao compactado e em b) flexão do conjunto molde/compactado.

As etapas do processo de compactação isostática a frio podem ser acompanhadas na Figura 26, onde se observa molde preenchido, antes e depois da compactação, e o compactado obtido.



Figura 26 – Etapas da compactação isostática a frio, da esquerda para a direita, molde antes da compactação, depois da compactação e amostra obtida após a desmoldagem.

IV.3 - Compactação Isostática a Quente

a) rota 1

Tentou-se inicialmente compactar isostaticamente a quente três briquetes pré-compactados uniaxialmente a 800MPa com densidades a verde iguais a 73% da teórica, o que resultou em peças sinterizadas com apenas 82% da densidade teórica. Isto ocorreu devido à existência de porosidade aberta nos briquetes por onde o gás argônio, utilizado como meio de pressurização, penetrou igualando as pressões interna e externa, impedindo assim a densificação. Devido a esse resultado, optou-se pela execução do encapsulamento metálico dos briquetes. Após o encapsulamento, passou-se a estudar a melhor maneira de fechamento dessas cápsulas, de modo a manter o nível de vácuo no interior das mesmas.

b) rota 2

Inicialmente, tentou-se realizar o fechamento das cápsulas apenas prensando o tubo de desgaseificação, o que se mostrou insuficiente para selá-las, pois logo que se aliviava a carga na prensa após o fechamento das mesmas, observava-se um aumento na pressão no sistema de vácuo. Optou-se assim por prensar e executar a soldagem por resistência elétrica no tubo de desgaseificação.

Na Figura 27, observa-se as duas características, presentes numa cápsula após compactação isostática a quente, que devem ser levadas em consideração para se estabelecer que a etapa de fechamento foi bem executada: as tampas da cápsula devem estar abauladas para dentro, e o pedaço do tubo de desgaseificação totalmente achatado. As peças obtidas com esta técnica de fechamento apresentaram uma densidade relativa de 98,2%.

As etapas de produção de peças por compactação isostática a quente com encapsulamento metálico são apresentadas na Figura 28, onde observa-se uma cápsula após a desgaseificação, uma após a compactação isostática a quente e a peça obtida após a retirada da cápsula, por usinagem.

O desenvolvimento do procedimento de selagem de cápsulas metálicas foi realizado utilizando-se briquetes produzidos por compactação uniaxial, esta técnica não permite produtos com razão altura/diâmetro maiores que 3, pois geram um gradiente de densidade que resulta no trincamento da peça durante a sua extração da matriz¹⁸.

Uma maneira de contornar este problema, é através da utilização da técnica de compactação isostática a frio. Esta técnica apresenta ainda a vantagem de se alcançar uma certa densidade com uma pressão de compactação aproximadamente um terço menor que a necessária na compactação uniaxial, como visto no item anterior¹⁸.



a)



b)

FIGURA 27 – Detalhe da cápsula após a compactação isostática a quente. a) abaulamento da tampa inferior, b) abaulamento da tampa superior e achatamento do tubo de degaseificação.

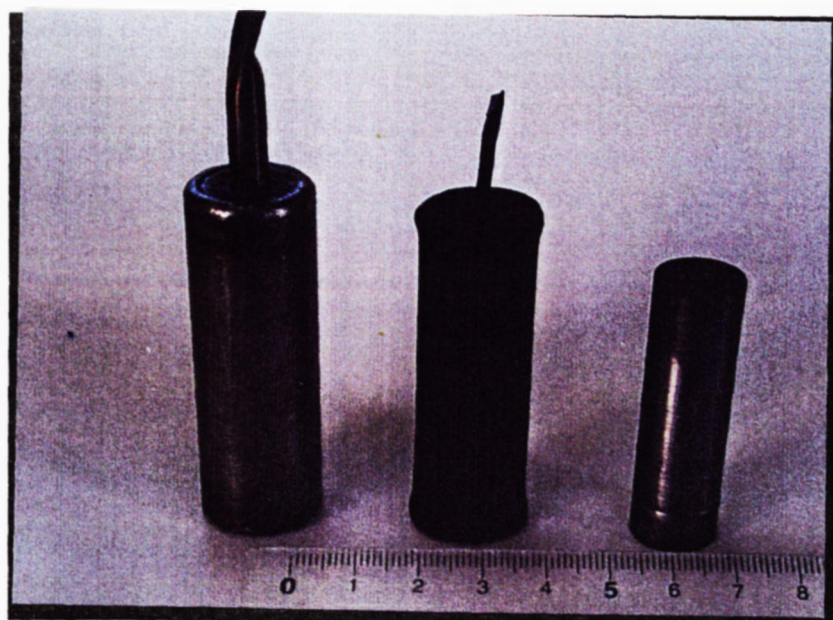


FIGURA 28 – Etapas da compactação isostática a quente com encapsulamento metálico da esquerda para a direita: material encapsulado, desgaseificado e selado, cápsula após a compactação e peça obtida após a usinagem da cápsula.

c) rota 3

Tentou-se executar a compactação isostática a quente em um pó solto encapsulado, com densidade batida de 42% da densidade teórica. Obteve-se peças com densidade relativa de 98,4%. No entanto, devido à grande quantidade de vazios existentes entre as partículas de pó, a cápsula metálica após a compactação apresentou intensa distorção de forma, passando sua seção transversal de circular para triangular. A intensa distorção fez com que esta alternativa fosse descartada, pois impossibilitava a obtenção de peças com a geometria desejada.

d) rota 4

A compactação isostática a quente com encapsulamento metálico de briquetes produzidos por compactação isostática a frio produziu os mesmos valores de densidade relativa (98,2%) que os obtidos com briquetes de compactação uniaxial, so que com a razão $h/d=3$.

Na Tabela 7 estão os valores de densidade relativa iniciais e finais de cada uma das utilizando compactação isostática a quente.

TABELA 7 – Resultados de densidade obtidos.

Rotas	Densidade inicial	Densidade Final
<i>uniaxial sem cápsula (1)</i>	73%	- 82%
uniaxial com cápsula (2)	73%	98,2%
pó solto com cápsula (3)	42%	98,4%
isostática com cápsula (4)	- 68%	98,2%

IV.4 - Microestrutura

A amostra obtida por metalurgia convencional, Figura 26, apresentou formação de aglomerados de carbonetos e uma ampla distribuição de tamanhos dos grãos de austenita e dos carbonetos dos tipos M_6C .

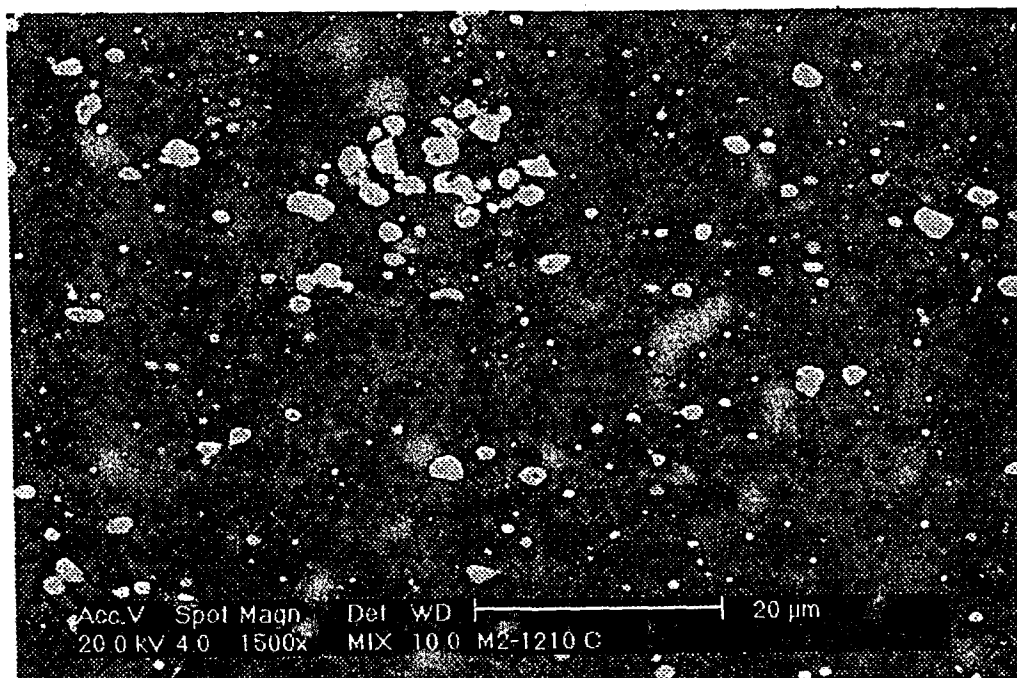


FIGURA 29 - Amostra obtida por metalurgia convencional após tratamento térmico, nota-se aglomerados de carbonetos.

As amostras obtidas por compactação isostática a quente e por sinterização a vácuo são apresentadas nas Figuras 30 e 31, respectivamente.

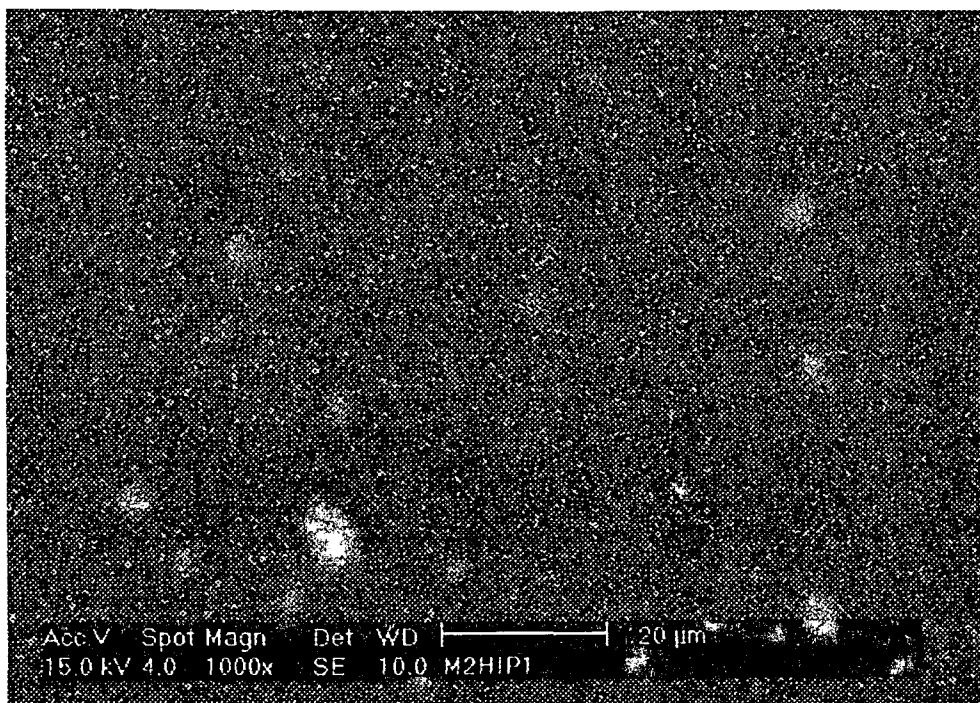


FIGURA 30 – Amostra compactada isostaticamente a quente, após tratamento térmico (Rota-2), mostrando a distribuição homogênea de carbonetos.

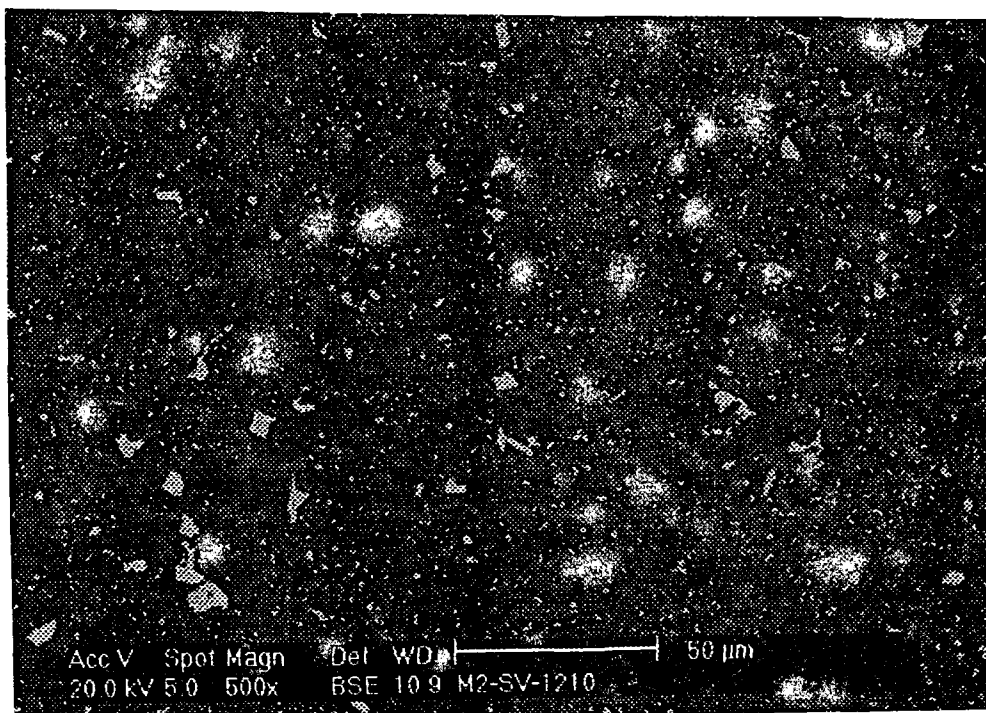


FIGURA 31 – Amostra sinterizada a vácuo, após tratamento térmico (Rota -2),

Pode-se observar nas figuras 30 e 31 uma distribuição homogênea de carbonetos. O tamanho médio dos carbonetos e sua fração volumétrica são apresentados na Tabela 8, onde se pode verificar que a fração volumétrica total de carbonetos, predominantemente M_6C , se manteve aproximadamente constante para todos os processamentos, contudo as amostras obtidas por compactação isostática a quente apresentam carbonetos com metade do tamanho médio dos encontrados nos dois outros métodos de processamento.

A presença de carbonetos menores nas amostras compactadas isostaticamente a quente é explicada pela ausência de formação de fase líquida durante o processo, o que dificulta a dissolução-precipitação dos mesmos, como ocorre na sinterização.

TABELA 8 – Valores de tamanho médio de carbonetos e suas frações volumétricas

	Tamanho médio total (μm)	Fração volumétrica total (%)
Convencional	$1,3 \pm 0,1$	4,5
Sinterizada 1249°C	$1,2 \pm 0,2$	5,0
HIP	$0,58 \pm 0,04$	4,5

O tamanho de grão de austenita também é menor nas amostras obtidas por compactação isostática a quente, como se pode observar nas Figuras 31 e 32, respectivamente para amostras compactada isostaticamente a quente e sinterizada a vácuo.

Hellman⁵¹ propôs um modelo que considera o crescimento de grão como função do tamanho médio de carbonetos, a fração volumétrica de carbonetos e um fator de correção β que, por sua vez, é determinado pelo tamanho de carboneto e pela curvatura do contorno de grão. A equação proposta é:

$$D_a = (4/9 \beta) \times D_k / F_v$$

onde: D_a = tamanho de grão de austenita

D_k = tamanho do carboneto

F_v = fração volumétrica de carbonetos

e β = fator de correção (valor médio de 0,7)

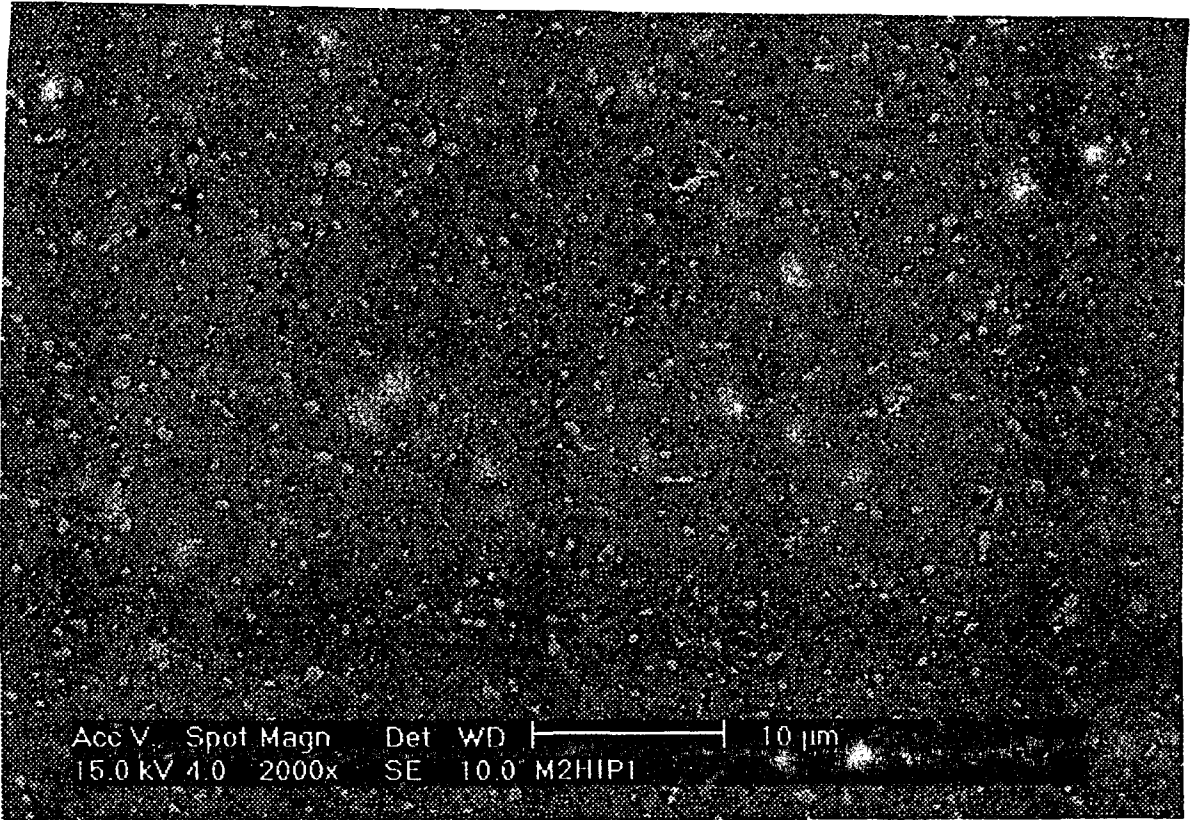


FIGURA 32 - Amostra compactada isostaticamente a quente, após tratamento térmico.

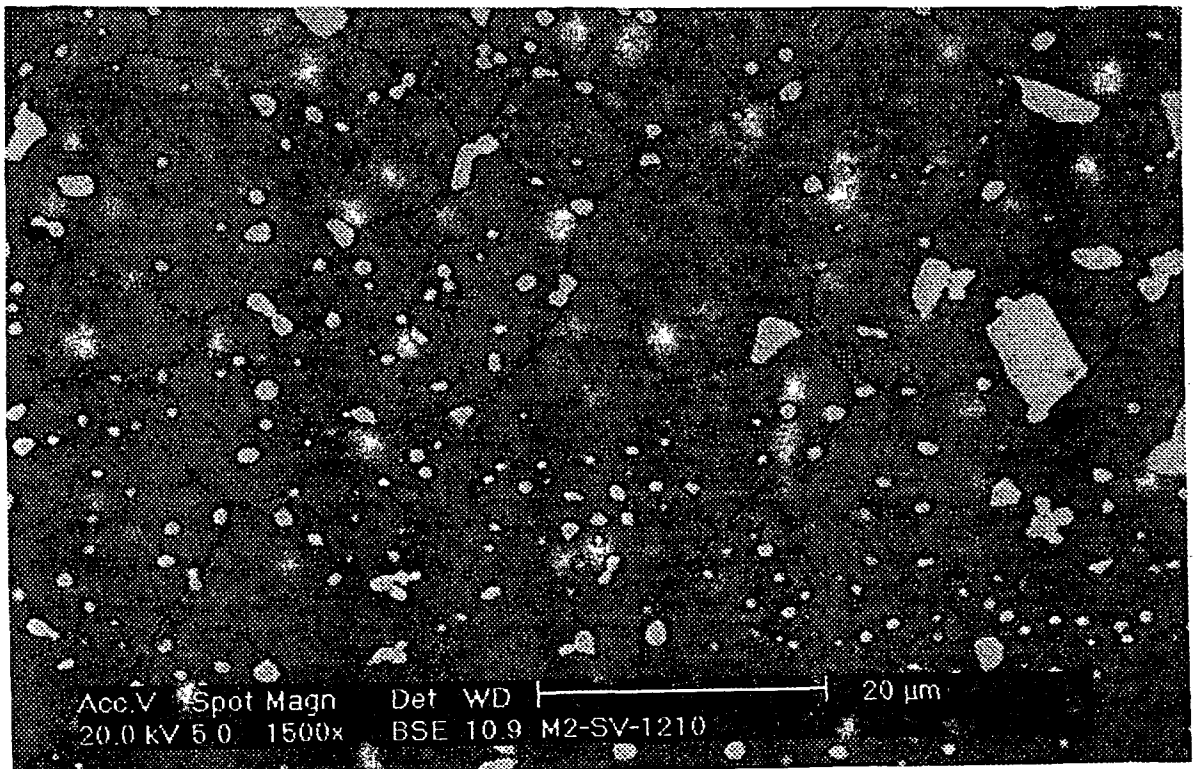


FIGURA 33 - Amostra sinterizada a vácuo , após tratamento térmico.

Na Tabela 9 estão apresentados os valores de tamanho de grão de austenita obtidos experimentalmente e os previstos pelo modelo de Hellman⁵¹. Nota-se que há uma razoável concordância entre os valores previstos e os medidos neste trabalho.

A presença de carbonetos menores nas amostras compactadas isostaticamente a quente ancoram os contornos grão de austenita impedindo o seu crescimento.

TABELA 9 – Valores de tamanho de grão da austenita obtidos experimentalmente e calculados pelo modelo de Hellman⁵¹

	Tamanho de grão (μm)	
	medido	calculado pelo modelo de Hellman
Convencional	$11,0 \pm 0,3$	17,7
Sinterizada 1249°C	$13,0 \pm 1,0$	15,8
HIP	$8,6 \pm 1,7$	7,9

Em resumo, com a metodologia utilizada neste estudo, pode-se obter peças de aço rápido M2, com relação H/d maior do que 3 microestrutura mais fina e homogênea a partir de pré-compactados, obtidos por compactação isostática a frio, seguido de compactação isostática a quente com encapsulamento metálico.

V.CONCLUSÕES E SUGESTÕES

V.1 – CONCLUSÕES

Para a produção de peças, a partir de pós metálicos atomizados a água, com alta densidade (acima de 98% da teórica) e com geometria e dimensões próximas as finais , por compactação isostática a quente, são necessárias as etapas de pré-compactação (uniaxial ou isostática) e encapsulamento metálico.

O preenchimento do molde e a espessura da parede são fatores que mais influenciam o processo de compactação isostática a frio.

- A compactação isostática a quente produz uma microestrutura mais homogênea com o tamanho médio de carbonetos e de grãos de austenita menores que os obtidos por metalurgia convencional e por sinterização com presença de fase líquida.

V.2 –SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar a técnica de compactação isostática a quente com encapsulamento metálico para produzir compósitos de matriz de aço M2 com reforço de partículas cerâmicas (NbC, Al₂O₃) e comparar as propriedades de desgaste e de resistência mecânica com os obtidos por sinterização com fase líquida.

-Estudar a influência da dureza de diferentes tipos de borrachas utilizadas na compactação isostática a frio, na aderência das partículas metálicas nas paredes dos moldes.

- Otimizar a relação temperatura-pressão utilizada na compactação isostática a quente, visando densificar peças pré-moldadas sem a necessidade de encapsulamento metálico.

VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. BAYER, M. A., WLATON, L.R. Wrought tool steels. ASM Metals Handbook. 10°ed. Metals Park, ASM, 1991, v. 1, p. 757-779.
2. ROBERTS, G., CARY, R. Tool Steels. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 4° ed., 1980, p. 1-50
3. CESCÓN, T. **Desenvolvimento e caracterização de aço rápido contendo nióbio a partir da matriz do aço M2.** São Paulo, 1990, 237p. Tese (Doutoramento) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
4. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, GOLDENSTEIN, H. **Aço ferramenta de nióbio e processo para sua fabricação.** Int. C22C38/12, B22F 3/12 BR N. PI8207054. dez. 1982.
5. CARNEIRO, T. **Efeito das substituições de tungstênio por molibdênio e de molibdênio por tungstênio nas estruturas e propriedades de materiais para aços rápidos contendo nióbio.** São Paulo, 1984, 126p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
6. ARAÚJO, E. G. **Influência das adições de NbC e ligas à base de fósforo na sinterização do aço rápido M2.** São Paulo, 1993. 67p. Dissertação de Mestrado - IPEN.
7. HOYLE, G. **High Speed Steels.** Cambridge, Butterworths, 1988. 222p.
8. ASM METALS HANDBOOK. 10ed. Metals Park, ASM, 1991, v.1, p.779-88
9. CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos.** 6ed. São Paulo, ABM, p.332-52, 1988
10. IGHARO, M., WOOD, J. V. Effects of consolidation parameter on properties of sintered high speed steel. **Powder Metall.**, v. 23, n. 1, p. 70-76, 1990.
11. BOLTON, J. D; BAAH, H.O. Liquid phase sintering of various high speed steels with copper-phosphorus addition. **Powder Metall.**, v. 34, n. 4, p. 273-279, 1991.
12. TAKIGAWA, H. et al Properties of high speed steels produced by powder metallurgy. **Powder Metallurgy**, n. 4, p. 196-202, 1981.

13. GERMAN, R.M. **Powder Metallurgy Science**. Princeton, N.J, Metal Powder Industries Federation, 1984, 279p.
14. PINNOW, K. E., STASKO, W. P/M tool steels. ASM Metals Handbook. 10^o ed. Metals Park, ASM, 1991, v. 1, p. 781-792.
15. THÜMMLER, F., OBERACKER, R. **Introduction to powder metallurgy**. The University Press, Cambridge, 1993, p.181-240.
16. POWDREX LIMITED, Richard James Dain, Peter Ronald Brewin. **Production of metal articles from tool steel or alloy steel powder**. Int. Cl 3 B22F 3/00. UK 1 526 788. 26/7/1975.
17. DAIN, J. R., FORD, H. **Making of articles from metallic powder**. Int. Cl.2 B22F 1/00. USA 4,063,940. 20/12/1977.
18. LENEL, F.V. **Powder Metallurgy – Principles and Applications**. Princeton, N.J, Metal Powder Industries Federation, 1980, 593p.
19. KOIZUMI, M.; NISHIHARA, M. **Isostatic Pressing Technology and Applications**. London, Elsevier Applied Science, 360p, 1992.
20. ASM METALS HANDBOOK 9 ed. Metals Park, ASM, v. 7, p. 444, 1985.
21. SUDA, M. Isostatic molding process and its progress. **Ceramics**, v. 8, n. 4, p.263-8, 1973.
22. FRIEDMAN, G.; REGAN, R. Titanium P/M gyro components. **Progress in Powder Metallurgy**, n. 38, p. 521, 1983.
23. NIINO, M.; KUMAKAWA, A.; WATANABE, R.; DOI, Y. Fabrication of a high pressure thrust chamber by CIP forming method. **Metal Powder Report**, v. 41, n. 9, p. 663, 1986.
24. ASM METALS HANDBOOK 9 ed. Metals Park, ASM, v. 7, p. 428, 1985.
25. http://www.ipm.virginia.edu/research/PM/Sens/hsp_sensing.htm.
26. ATKINSON, H.V. **Hot Isostatic Pressing**. Norfolk, Galliard, 177p, 1991.

27. SWINKELS, F. B.; WILKINSON, D. S.; ARZT, E.; ASHBY, M. F., Mechanisms of Hot Isostatic Pressing. **Metallurgical Transactions A**, v. 31A, p. 1829-40, 1983.
28. CARNES R.E. HIP Industry Hopping. **Int. J. Powder Metallurgy** v. 37, n. 2, 2001.
29. BILLGREN, P. Damascene steels – Decorative steels for Emperors and King. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 2000**. In: Ferguson H. and Whychell, D.T. PM²Tec 2000 New York City, May 30 - June 3, v. 6, p. 93.
30. KIM, K. Hot Compaction Equations for Metal Powders and Porous Preforms. **Int. J. Powder Metall.** v. 24, p. 31-7, 1988.
31. NAIR, S.V.; TIEN, J.K. Densification Mechanism Maps for Hot Isostatic Pressing (HIP) of Unequal Sized Particles. **Metallurgical Transactions A**, v. 18A, p. 97-107, 1987.
32. ARZT, E.; ASHBY, M.F.; EASTERLING, K.E. Practical Applications of Hot Isostatic Pressing Diagrams: Four Case Studies. **Metallurgical Transactions A**, v. 14A, p. 211-21, 1983.
33. HELLE, A.S.; EASTERLING, K.E.; ASHBY, M.F. Hot Isostatic Pressing Diagrams: New Developments. **Acta Metall.** v. 33, p. 2163-74, 1985.
34. TIEN, J.K. *et al.* Densification of Oxide Superconductors by Hot Isostatic Pressing. **Metallurgical Transactions A**, v. 19A, p. 1841-7, 1988.
35. ASHBY, M.F.; Sintering and Hot isostatic Pressing diagrams. **Powder Metallurgy – An Overview** – The Inst. of Metals Series on Powder Metallurgy – The Institute of Metals, p. 144-166, 1991.
36. MAZIARZ, J.L.; ISAACS, J.A. Improving HIP Competitiveness. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 2000**. In: Ferguson H. and Whychell, D.T. PM²Tec 2000 New York City, May 30 - June 3, v.10, p.7.

37. HUPPMANN, V. J. Sintering to high density. **Int. J. Powder Metall.**, v. 21, n. 3, p. 183-191, 1985.
38. HUPPMANN, J. The elementary mechanisms of liquid phase sintering. II Solution-precipitation. **Z. Metallkde.**, v. 70, n. 12, p. 792-797, 1979.
39. GERMAN, R. M. **Liquid phase sintering**. New York, NY:Plenum, 1985, 240 p.
40. GERMAN, R. M. Supersolidus liquid phase sintering. Part I: Process Review. **Int. J. Powder Metall.**, v. 26, n. 1, p. 23-34, 1990 (a).
41. GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**, New York, John Wiley & Sons, 1996, 550 p.
42. GERMAN, R. M. Supersolidus liquid-phase sintering of prealloyed powders. **Metall. Mater. Trans. A**, v. 28 A, p. 1553-1567, 1997.
43. TANDON, R., GERMAN, R. M. Supersolidus-transient liquid phase sintering using superalloy powders. **Int. J. Powder Metall.**, v. 30, n. 4, p. 435-443, 1994.
44. GERMAN, R. M. Supersolidus liquid phase sintering. Part II: Densification Theory. **Int. J. Powder Metall.**, v. 26, n. 1, p. 35-43, 1990 (b).
45. LIU, Y., TANDON, R., GERMAN, R. M. Modeling of supersolidus liquid phase sintering: I. Capillary force. **Metall. Mater. Trans. A**, v. 26A, p. 2415-2422, 1995.
46. LIU, Y., TANDON, R., GERMAN, R. M. Modeling of supersolidus liquid phase sintering: II. Densification. **Metall. Mater. Trans. A**, v. 26A, p. 2423-2430, 1995.
47. BEE, J. V., WOOD, J. V., NURTHEN, P.D. Phase distributions during the sintering of high speed steel powder. In: **Progress in Powder Metallurgy**, San Francisco, 1985, v. 41, p. 217-233.
48. TAKAJO, S., NITTA, N. Observation of liquid phase sintering of a high speed steel powder. In: KUCZYNSKI, G. C., USKOKOVIC, D. P. PALMOUR III, H., RISTIC, M. M. (Eds.). **Sintering' 85**. New York. Plenum Press, 1987, p. 189-196.

49. PINTO, L.C.M. **Quantikov - Um analisador microestrutural para o ambiente windows sup. TM.** São Paulo, 1996, 160p. Tese de Doutorado - IPEN
50. Perry's Chemical Engineer's Handbook, Sixth Edition – McGraw Hill, p. 3-75, 1984.
51. HELLMAN, H. The Influence of Carbide Distribution on the Austenite Grain Size in High Speed Steels. **Scan. J. Met.** n. 4, p. 211, 1975.